Der wahre Zustand des Metastyrols und die Polymerisation des Styrols durch Licht und durch Wärme;

von *Hans Stobbe* und *Georg Posnjak*.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Hierzu Taf. II.)

Die Untersuchungen über die Polymerisation des Styrols und über das bei diesem Prozesse gebildete Product reichen bis in die erste Hälfte des vorigen Jahrhunderts zurück. Als Erster hat wohl Simon¹⁾ im Jahre 1839 beobachtet, dass das Styrol sich unter dem Einflusse „der Luft und der Hitze“ in eine gallertartige, zähe Masse verwandelt. Er hielt sie für ein Oxydationsproduct des Styrols und bezeichnete sie als „Styrol oxyd“. Irgend welche Beweise hierfür hat er nicht erbracht.

Ausführlicher und eingehender haben diesen Umwandlungsprocess des Styrols J. Blyth und A. W. Hofmann²⁾ untersucht. Sie stellten zunächst auf Grund des folgenden, kurz beschriebenen Versuches fest, dass es sich hierbei nicht um eine Oxydation handle. „Eine kleine Menge Styrol war in einer mit Sauerstoff gefüllten Glocke Monate lang über Quecksilber abgesperrt, ohne dass sich das Volumen des Gases entfernt verändert hätte.“³⁾ „Wir erkannten bald“, berichten die Verfasser, „dass die Umwandlung des Styrols ohne Aufnahme oder Abgabe irgend eines Elementes erfolgt und lediglich durch eine von der Wärme bewirkte Veränderung der molekularen Construction dieses Körpers bedingt ist. Analyse sowohl als Synthese haben in gleicher Weise dargethan, dass Styrol und die feste *glasartige* Materie,

¹⁾ Diese Annalen **31**, 287 (1839).

²⁾ Ebenda **53**, 289—329 (1845).

³⁾ a. a. O. S. 312.

für welche wir den Namen *Metastyrol* vorschlagen, dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen.“⁴⁾

Dass die Polymerisation des Styrols nicht nur unter dem Einfluss der Wärme, sondern auch unter dem des Lichtes erfolgt, wurde ebenfalls zuerst von J. Blyth und A. W. Hofmann erkannt und experimentell einwandfrei, sowohl durch einen Licht- als auch durch einen Dunkelversuch bewiesen. Sie berichten darüber: „Ein Kügelchen (mit Styrol) hängten wir während der heissen Sommermonate in die Sonne. Auch jetzt erfolgte die Umwandlung; allein es waren nunmehr drei Wochen erforderlich, um das zu vollenden, was bei einer Temperatur von 200° beinahe augenblicklich stattfand.“⁵⁾ Dass in der Dunkelheit diese Umwandlung nicht erfolgt, begründen sie dadurch, dass eine Probe des Styrols, die fünf Jahre lang in einer dunklen Schrankecke bei Prof. Liebig gestanden hatte, sich als ebenso flüssig erwies, wie frisch destillirtes Styrol.

Ein weiteres wichtiges Ergebniss für die Chemie des Styrols verdanken wir diesen Forschern, nämlich, dass der Umwandlungsprocess Styrol $\rightarrow$ Metastyrol umkehrbarer Natur ist. „Erhitzt man das Metastyrol in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe, so wird dieses wieder flüssig und es destillirt ein farbloses Oel über, welches nichts anderes als reines Styrol ist. Bei vorsichtig geleiteter Destillation bleibt kaum eine Spur irgend eines Rückstands in der Retorte.“⁶⁾ Das Metastyrol ist nach Blyth und Hofmann ein in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst schwer lösliches Product.

Die weiteren Untersuchungen über Metastyrol von M. Berthelot⁷⁾ bestätigten zunächst die Beobachtungen der eben genannten Forscher, vervollständigten sie aber doch in einigen wesentlichen Punkten. Berthelot fand

⁴⁾ a. a. O. S. 312.

⁵⁾ a. a. O. S. 314.

⁶⁾ Diese Annalen 53, 315 (1845).

⁷⁾ Bull. soc. chim. [2] 6, 294 (1866).

nämlich, dass sich Styrol auch in Lösungen polymerisirt und das Metastyrol in einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich sei. Erhitzt man z. B. eine Lösung von Styrol in Toluol auf 200° , so entsteht dabei das Metastyrol. Weiterhin fand er, dass concentrirte Schwefelsäure auf Styrol einwirkt unter Bildung von festen oder flüssigen, über 300° flüchtigen polymeren Producten, die aber beim Erhitzen kein Styrol regeneriren. Alkalimetalle haben keinen Einfluss auf das Styrol. Jod wird unter Wärmeentwicklung und unter zeitweiliger Entwicklung von Jodwasserstoffdämpfen von Styrol aufgelöst. War die Wirkung des Jods ausreichend, so wandelt sich das Styrol in eine polymere harzige Masse um.

Ebenso wie die Bildung des Metastyrols wurde auch dessen Zersetzung von Berthelot studirt. Er fand, dass das polymere Product bei $300\text{--}320^{\circ}$ wieder in das gewöhnliche Styrol zurückverwandelt wird.

Zwölf Jahre später hat Krakau⁸⁾ die Polymerisationsproducte des Styrols studirt. In Uebereinstimmung mit den vorher genannten Forschern stellte er nochmals fest, dass unter dem Einfluss der Wärme und des Lichts das Styrol in Metastyrol übergeht. Dieses Metastyrol liefert nun bei der Destillation allerdings das Styrol, ferner aber auch (und hierin unterscheiden sich seine Angaben von denen der übrigen Forscher) das „flüssige *Distyrol*“, das früher auf einem anderen synthetischen Wege von Erlenmeyer⁹⁾ dargestellt worden war, und das aber beim Erwärmen nicht wieder in Styrol zerfällt. Ferner beobachtete Krakau, dass die Polymerisation des Styrols durch verschiedene Beimengungen verhindert wird, und zwar besonders stark von Jod, Schwefel und Brom.

Nachdem im Verlauf der nächsten zwei Decennien nichts Neues über Metastyrol berichtet worden war,

⁸⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1260 (1878).

⁹⁾ Diese Annalen 135, 122 (1865).

wurden zwei Arbeiten von G. Lemoine¹⁰⁾ ausgeführt, in denen er den, einerseits durch Wärme, andererseits durch Licht bewirkten Polymerisationsprocess des Styrols messend zu verfolgen versucht. Lemoine hatte nämlich beobachtet, dass das Metastyrol in Styrol löslich sei, und dass sich diese beiden Verbindungen durch fractionirte Destillation im Vacuum quantitativ von einander trennen liessen. Er glaubte also, die Menge des bei jedem Polymerisationsprocesse gebildeten Metastyrols nach dieser gewichtsanalytischen Methode bestimmen zu können. Die von ihm ermittelten Thatsachen sind die folgenden:

Bei gewöhnlicher Temperatur *in der Dunkelheit* verläuft der Polymerisationsprocess nur sehr langsam (Bildung von $\frac{1}{2}$ pC. Metastyrol im Laufe eines Jahres). Bei nicht vollständigem Abschlusse des Lichts und bei verschiedenen Temperaturen bildet sich zwischen Styrol und Metastyrol ein Gleichgewicht, welches abhängig ist von der Temperatur und dem Druck. Weiterhin findet der Verfasser, dass der Polymerisationsprocess unter dem Einflusse der Wärme nicht gleichmässig in der Zeiteinheit verläuft, dass die Bildung des Metastyrols in diesem Falle anfangs mit *grösserer* Geschwindigkeit erfolgt, um dann stetig abzunehmen. Am vollständigsten vollzieht sie sich bei 97°.

Für seine Lichtversuche bediente sich Lemoine ausschliesslich des Sonnenlichts. Um zunächst den von ihm aufgestellten Satz, dass eine Substanz nur durch die von ihr absorbirten Strahlen zur Reaction veranlasst wird, zu beweisen, hat er die Menge des vom Styrol absorbirten Lichts gemessen und gefunden, dass eine 4 mm dicke Schicht des Styrols in planparallelen Glasküvetten die wirksamen Strahlen fast vollkommen absorbirt und also eine dahinter aufgestellte Styrolschicht nicht verändert wird. Am wirksamsten erwiesen sich

¹⁰⁾ Compt. rend. 125, 530 (1897); 129, 719 (1899).

blaue und ultraviolette Strahlen. Ferner hat Lemoine gefunden, dass ein durch Licht erregtes, und dann ins Dunkle gebrachtes Styrol *sich nicht weiter polymerisire, also keine photochemische Nachwirkung stattfindet*. Auch der Einfluss der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Styrols im Licht wurde gemessen. Der Temperaturkoeffizient dieser Reaction ist, wie später von Goldberg¹¹⁾ nach Lemoine's Versuchen berechnet wurde, sehr klein; er beträgt für das Temperaturgebiet zwischen 3° und 35° $\frac{K_T + 10}{K_T} = 1,34$. Die Versuche Lemoine's zeigen also, dass: „le rôle principale de la lumière est d'accélérer une transformation exothermique qui se serait produit dans l'obscurité à la même température mais beaucoup plus lentement.“¹²⁾

Die letzte Abhandlung, die über die durch Wärme verursachte Styrolpolymerisation veröffentlicht wurde, ist die von Kronstein.¹³⁾ Seine Beobachtungen und die von ihm entwickelten Ansichten weichen sehr stark von allen bis jetzt erwähnten Darlegungen ab. Er unterscheidet ganz allgemein zwei Arten der Polymerisation; erstens eine euthymorphe, bei der das Polymerisationsproduct direct gebildet wird, ohne vorangehende Bildung von Zwischenproducten, und zweitens eine mesomorphe, bei der der Bildung des polymeren Endproducts die Bildung eines weniger polymeren Zwischenproducts vorhergeht. Der Typus einer mesomorphen, in zwei Perioden zerfallenden Polymerisation sei die Bildung des Meta-styrols aus Styrol. Nach Kronstein's Ansicht erreicht die erste Periode, die durch eine allmähliche Verdickung des Styrols gekennzeichnet ist, bei der beginnenden Gelatinirung ihr Ende. Das Product dieser Reaction wird aus seiner Benzollösung durch Alkohol in fester,

¹¹⁾ Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie 4, 61—95 (1906).

¹²⁾ Compt. rend. 129, 722 (1899).

¹³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4150—4157 (1902).

pulverisirbarer Form gefällt; es soll das Zwischenproduct der Polymerisationsreaction sein und wird „als Polystyrol“ bezeichnet. In der zweiten Periode wird dann durch eine Reaction zwischen diesem festen „Polystyrol“ und dem noch unverändert vorhandenen monomeren Styrol das glasartige Metastyrol erzeugt, welches nunmehr in Benzol und anderen Flüssigkeiten unlöslich ist und sich also wie das Hofmann'sche Metastyrol verhält. Durch Annahme der Existenz des Polystyrols glaubt Kronstein also alle Differenzen über die Löslichkeit des Metastyrols in den Angaben von Blyth und Hofmann, von Berthelot und Lemoine erklären zu können.

Ueberblicken wir nun die von allen diesen Forschern gewonnenen Resultate, so ergeben sich sowohl über den Zustand des Metastyrols, als auch über die Processe der Polymerisation und der Depolymerisation eine grosse Zahl von Widersprüchen, von denen die besonders auffälligen hier nochmals kurz zusammengefasst seien. Während die einen Forscher das Metastyrol als einen *glasartigen, festen, fast unlöslichen* Körper bezeichnen, beschreiben andere Forscher denselben Körper als *gelatinös* oder *gallertartig, in Benzol, Styrol und anderen Kohlenwasserstoffen löslich*. Weitaus die Mehrzahl der Forscher hat als einziges Polymerisationsproduct des Styrols das Metastyrol gefunden; Kronstein dagegen glaubt noch ein anderes Polymeres, das Polystyrol, beobachtet zu haben. Bei allen Untersuchungen wurde gefunden, dass Metastyrol bei der Depolymerisation nur Styrol liefert, nur Krakau behauptet, dass auch das flüssige Distyrol dabei aufträte.

Diese Widersprüche aufzuklären und den Polymerisationsprocess des Styrols von neueren Gesichtspunkten aus und mit anderen Hilfsmitteln zu studiren, waren die Hauptgründe für die folgende Untersuchung. Es galt also, zunächst Klarheit zu schaffen über die *wahre Natur des Polymerisationsproductes* und, wenn irgend mög-

lich, ein *einheitliches, reines Metastyrol* herzustellen. Dies gelingt leicht, wenn man die sowohl durch Erwärmung als auch durch Belichtung hergestellten „sogenannten Metastyrole“ in ihren oben geschilderten verschiedenen Zuständen in Benzol löst und die resultierende klare Flüssigkeit mit Alkohol versetzt. Hierbei fallen zunächst zähe Flöckchen aus, die sich bald zu einer porösen schwammähnlichen Masse zusammenballen. Wird diese Masse dann noch mehrmals in gleicher Weise umgefällt, so erhält man schliesslich ein weisses, festes, geruchloses Product, das sich gut pulverisiren lässt. Alle Versuche, es in krystallinische Form überzuführen, blieben erfolglos. Dieses amorphe Product bezeichnen wir als *reines Metastyrol*. Es löst sich in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzol, Toluol, Styrol, geschmolzenem Naphthalin, ferner in Nitrobenzol, in Tetrachlorkohlenstoff unter vorhergehendem Aufquellen verhältnissmässig gut auf. Zur Ermittlung seines Molekulargewichtes bedienten wir uns der ebullioskopischen Methode.

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff. $K = 48$.

Lösungsmittel	Substanz	Δ
21,3	0,3297	0,005
„	0,7097	0,000

Hiernach verursacht also das reine Metastyrol keine Siedepunktserhöhung, ebenso wenig, wie eine ganze Reihe anderer als kolloid bekannter Substanzen, z. B. die Gelatine, die Kieselsäure, Dextrin, Gummi, Stärke, Arsen-trisulfidhydrosol, Quecksilbersulfidhydrosol, Zinnsäurehydrosol u. s. w.¹⁴⁾

Vergleicht man ferner die Eigenschaften dieser Kolloide mit denen des Metastyrols, seine Nichtkrystallisirbarkeit, seine Quellbarkeit, seine Fällbarkeit aus Lösungen auf Zusatz gewisser Stoffe, ferner den charakteristischen Verlauf der Ausfällung, der vollkommen einer Coagulation gleicht, so ist man berechtigt, *das Metastyrol*

¹⁴⁾ Wolf. Ostwald, Grundriss der Kolloïdchemie.

als einen „kolloiden“ Körper, oder als einen „Körper im kolloiden Zustande“ zu bezeichnen.¹⁵⁾

Versetzt man pulverisirtes Metastyrol mit der gleichen Gewichtsmenge Styrol, so wird das letztere allmählich vom Metastyrol aufgesaugt — absorbirt. Das vorher weisse, undurchsichtige Pulver wird hierbei zuerst durchscheinend und wandelt sich allmählich in eine homogene, *gelatinöse* oder *gallertartige* zähe, durchsichtige Masse um.

Wurde das Metastyrol mit weniger Styrol, mit etwa 25 pC., versetzt, so entsteht zwar auch eine durchsichtige Masse, aber nicht von zäher, sondern von fester, *glasartiger* Consistenz.

Dieselben Producte, die Gallerten und die glasigen Massen erhält man auch aus Metastyrol und Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und anderen organischen Flüssigkeiten.

Erhitzt man *reines festes* Metastyrol, so ändert die Masse zunächst bei einer Temperatur von etwas über 200° ihr Aussehen. Sie fängt an zu erweichen, durchsichtig zu werden und sich aufzublähen. Bei etwa 320° beginnt die Substanz in reichlichen Mengen zu destilliren. Das übergegangene Product, einer erneuten Destillation unterworfen, ist reines bei 144° siedendes Styrol.

Destillirt man dagegen eine der eben beschriebenen gallertartigen oder glasartigen Massen, so entweicht zunächst bei etwa 140° Styrol und erst wenn die Hauptmenge des Styrols übergegangen ist, beginnt bei etwa 200° die Masse zu erweichen, sich aufzublähen und sich bei etwa 320° in Styrol zu zersetzen, das nunmehr in Strömen überdestillirt. Der Destillationsprocess der gallertartigen Substanz gliedert sich also in zwei Perioden. In der ersten Periode entweicht glatt das Styrol. Es ist dasjenige Styrol, das im Metastyrol gelöst war, oder um-

¹⁵⁾ Man sagt besser, „ein Körper im kolloiden Zustande“ als „kolloider“ Körper, weil es Stoffe giebt, die sich sowohl als Kolloide als auch als Krystalloide verhalten können.

gekehrt, in dem das Metastyrol gelöst war. Die zweite Periode besteht in der Zersetzung des rückständigen Metastyrols. Die beiden Perioden des Erhitzungsprozesses sind der Temperatur nach ziemlich scharf von einander geschieden. Die erste reicht bis 150° , die zweite erstreckt sich von über 200 — 320° . Zwischen diesen beiden Perioden von 150 — 200° erhält man nur ein sehr spärliches Destillat von Styrol.

Um noch auf anderem Wege zu beweisen, dass das glasartige Metastyrol nur eine Lösung von Styrol in Metastyrol darstellt, führten wir eine Molekulargewichtsbestimmung wiederum auf ebullioskopischem Wege aus. Während das Metastyrol als ein im kolloiden Zustande befindlicher Körper keine Siedepunktserhöhung verursacht, musste die feste Lösung von nicht kolloidem Styrol in Metastyrol eine Siedepunktserhöhung verursachen. Zur Verwendung gelangte ein festes, glasiges Metastyrol, das von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin im Sommer 1908 bezogen war.

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff. $K = 48$.

Lösungsmittel	Substanz	Δ
37,0	0,2942	0,037
37,0	0,9477	0,115
39,5	0,5224	0,070

Man erkennt, dass eine Siedepunktserhöhung beobachtet worden ist. Diese Erhöhung weist aber nicht etwa darauf hin, dass das Kahlbaum'sche Metastyrol die aus den Δ -Werthen berechneten Molekulargewichte 1032, 1069, 907, entsprechend der Formel $(C_8H_8)_{10} = 1040$ hat, sondern zeigt nur, dass dieses Präparat neben 90 pC. reinen Metastyrols 10 pC. des flüssigen Styrols enthält.

Das pulverförmige, reine Metastyrol verhält sich wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff; es addirt kein Brom und entfärbt Kaliumpermanganatlösung nur äusserst langsam. Da nun das Styrol als ungesättigte Verbindung durch die genannten Reagentien sehr leicht angegriffen wird, kann man auch auf chemischem Wege

nachweisen, dass die Metastyrolpräparate verschiedener Consistenz Beimengungen von Styrol enthalten. Zu diesem Zweck versetzten wir gleich concentrirte Lösungen von Styrol, von glasartigem Metastyrol und von reinem Metastyrol in Tetrachlorkohlenstoff unter beständigem Schütteln mit je einem Tropfen sodaalkalischer Permanganatlösung und massen die Zeit bis zur vollständigen Entfärbung.

Entfärbung trat ein bei Zugabe von	Styrol	Glasartiges Metastyrol	Pulverförmiges Metastyrol
	nach	nach	nach
1 Tropfen	10 Sek.	40 Sek.	650 Sek.
2 „	13 „	60 „	1200 „
3 „	17 „	130 „	2560 „

Man erkennt, dass das reine Styrol in wenigen Sekunden, das glasartige, Styrol enthaltende Metastyrol in 4—8facher Zeit, das reine Metastyrol in etwa 50 bis 150 Mal längerer Zeit oxydirt wird, das letztere fast ebenso langsam, wie der als Lösungsmittel dienende Tetrachlorkohlenstoff.

Ganz analog verhalten sich die drei Lösungen gegen Brom. Styrol entfärbt Bromlösung schneller als glasartiges Metastyrol, und glasartiges schneller als pulverförmiges Metastyrol.

Will man das chemische Verhalten des Metastyrols durch eine Structurformel zum Ausdruck bringen, so muss man zweierlei berücksichtigen. Erstens darf die Formel keine Doppelbindungen enthalten, und zweitens muss die Styrolstructur möglichst unverändert erhalten sein, da das Metastyrol bei höherer Temperatur Styrol regenerirt.

Für $(C_8H_8)_4$ käme etwa in Betracht die cyclische Formel

für $(C_8H_8)_5$ die Formel

und für $(C_8H_8)_x$, in welcher x grösser als 5 ist, ganz ähnliche cyclische Formeln mit zwölf und mehr Kohlenstoffatomen als Ringglieder.

An der Hand der Erkenntniss der wahren Natur des Metastyrols kann man die bisherigen widersprechenden Angaben früherer Forscher über diese Substanz ohne Weiteres controliren.

Blyth und Hofmann hatten ein glasartiges Metastyrol in den Händen, das entsteht, wenn man etwa 80 Gewichtstheile Metastyrol mit etwa 20 Gewichtstheilen Styrol versetzt. Diese Masse ist sehr hart; ihre Auflösung beansprucht lange Zeit, weil ja die Oberfläche, an der das Lösungsmittel angreifen kann, d. h. also der Vertheilungszustand der Substanz, nur sehr klein ist. Die irrthümliche Auffassung, dass es in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich sei, wird hierdurch leicht erklärt.

Berthelot und Lemoine arbeiteten mit der gelatinösen oder gallertartigen Substanz, die man leicht aus gleichen Gewichtstheilen reinem Metastyrol und Styrol erhält. Natürlich ist eine solche Substanz auch verhältnissmässig leicht löslich.

Kronstein schliesslich operirte mit sämmtlichen sogenannten Modificationen; sein „Polystyrol“, das sogenannte Zwischenproduct zwischen Styrol und Metastyrol, ist nichts anderes als *reines Metastyrol*, also gerade das Endproduct der Polymerisation. Wir haben es genau nach seinen Angaben hergestellt und mit dem von uns als *reines Metastyrol* charakterisirten Product für identisch befunden. Das Kronstein'sche Metastyrol, das sogenannte „Endproduct der Polymerisation“, die glasartige Masse, enthält noch etwa 20 pC. Styrol und ist identisch mit dem Producte, das Blyth und Hofmann als Metastyrol beschreiben.

Der Polymerisationsprocess des Styrols.

Die Untersuchungsmethode.

Nachdem wir die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Metastyrols erkannt hatten, wandten wir uns dem Studium des Polymerisationsprocesses des Styrols zu, besonders in der Absicht, die Geschwindigkeit dieser Reaction unter den verschiedensten Bedingungen zu erforschen. Hierzu war aber unbedingt erforderlich, eine Methode ausfindig zu machen, die gestattet, die Quantität des im Styrol gelösten Metastyrols in jedem Zeitpunkte der Polymerisationsreaction zu bestimmen.

Die oben erwähnte Lemoine'sche Methode konnte nicht in Betracht kommen, da sie auf Grund unrichtiger Voraussetzungen über die Natur des Metastyrols und über dessen quantitative Trennung von Styrol durch Vacuumdestillation ausgearbeitet worden war. Hingegen erschien eine andere Methode mehr Aussicht auf Erfolg zu haben. Das Styrol, eine anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit, wird bei fortschreitender Polymerisation immer zähflüssiger und schliesslich vollkommen hart. Man durfte also erwarten, den Grad der Polymerisation mit Hülfe von Viscositätsmessungen, d. h. durch Messung der Ausflussgeschwindigkeiten des Styrols, in den verschiedenen Stadien seines Umwandlungsprocesses bestimmen zu können. Die ersten Versuche, die mit einem von W. Ostwald¹⁶⁾ construirten Apparate und mit den dazu gehörigen Reibungsröhrchen ausgeführt wurden, bestätigten unsere Voraussicht.

Wir füllten in zwei Reibungsröhrchen je 3 ccm frisch destillirten Styrols, exponirten es dem Tageslicht und bestimmten die Viscosität, d. h. also die Ausflussgeschwindigkeit der beiden Styrolproben I und II aus den Capillaren der Röhrchen nach gewissen Zeiten bei 25° im Verlaufe von 2 $\frac{1}{2}$ Monaten. Die Werthe der ver-

¹⁶⁾ Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, S. 260, Leipzig 1902.

schiedenen Ablesungen sind in der folgenden Tabelle enthalten. Z^{25} bedeutet die Ausflusszeit bei 25° in Sekunden.

Belichtungsdauer in Tagen	Z^{25} Capillare I	Z^{25} Capillare II
0	63,3 Sekunden	54,0 Sekunden
3	63,8 "	54,6 "
8	64,2 "	55,6 "
10	64,6 "	56,2 "
55 ¹⁷⁾	355,0 "	305,0 "
57	369,0 "	307,0 "
64	419,0 "	340,0 "
66	450,0 "	352,0 "
71	550,0 "	450,0 "
74	610,0 "	505,0 "

Rechnet man diese Zahlen derart um, dass man die erste Ausflussgeschwindigkeit in jeder Capillare gleich 1 setzt und die späteren Werthe durch den Anfangswerth dividirt, so erhält man vergleichbare Werthe.

Belichtungsdauer in Tagen	Relative Ausflussgeschwindigkeiten	
	in Capillare I	in Capillare II
0	1,00 Sekunden	1,00 Sekunden
8	1,01 "	1,02 "
10	1,02 "	1,04 "
55	5,60 "	5,64 "
57	5,83 "	5,68 "
64	6,62 "	6,29 "
66	7,10 "	6,51 "
71	8,69 "	8,33 "
74	9,63 "	9,35 "

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen Werthen ist eine sehr befriedigende für einen vorläufigen Versuch, bei dem die Lichtintensitäten nicht constant gehalten wurden.

¹⁷⁾ Zwischen dem 10. und 55. Tage wurden der Ferien wegen keine Messungen ausgeführt.

Da man nun aber aus diesen Messungen nur ein oberflächliches qualitatives Bild des Polymerisationsprocesses erhält, mussten wir sie durch andere Versuche ergänzen, bei welchen die Quantität des nach gewissen Perioden gebildeten Metastyrols direct zu bestimmen war.

Zu diesem Zweck bereiteten wir uns verschieden conc. Lösungen des reinen Metastyrols in frisch destillirtem Styrol unter Ausschluss des Lichts und massen ihre Ausflussgeschwindigkeiten. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Fig. 1.

Diese Werthe wurden in ein Coordinatensystem (vergl. Fig. 1) eingetragen; auf die Abscisse die Concentration der Lösung in Gewichtsprocenten, auf die Ordinate die Ausflussgeschwindigkeiten bei 25°. Die hieraus con-

Styrollösung Gehalt an Metastyrol in Gew.-pC.	Z ²⁵
0,00	50,0 Secunden
0,53	69,0 „
1,06	96,0 „
1,58	136,0 „
1,86	160,0 „
2,23	190,0 „
3,19	283,0 „
3,70	358,0 „
4,29	445,0 „
4,90	538,0 „

struirte Curve gestattet, aus der Ausflussgeschwindigkeit irgend einer Metastyrol-Styrollösung sofort den Gehalt an Metastyrol in Procenten zu ermitteln. Selbstverständlich mussten alle Versuche mit derselben Capillare ausgeführt werden, nach welcher die Tabelle aufgestellt worden war. Die Methode ist ausserordentlich exakt und bequem. Wir gingen nicht über einen Gehalt von 5 pC. Metastyrol hinaus, da eine höher conc. Lösung zu viscos wurde, und noch grössere und mithin auch ungenauere Ausflusswerthe ergab.

Der Polymerisationsverlauf des Styrols unter dem Einfluss der Wärme.

Der Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Wärme stellten sich anfangs grosse Schwierigkeiten entgegen. Ein jeder Versuch ergab verschiedene, abweichende Resultate, obwohl wir die Bedingungen nach Möglichkeit gleich wählten, stets dieselbe Menge Styrol, dieselben Gefässe verwendeten und die Temperatur auch stets die gleiche war. Erst später gelang es die Quelle der Differenzen zu ermitteln. Sie sind dadurch begründet, dass für einige Versuche *frisch destillirtes* Styrol und in den anderen Fällen ein Styrol *älterer Herkunft*

verwendet wurde. Wir führen aus der grossen Zahl der Messungen nur einige besonders charakteristische an:

I. Versuchsobject ist ein Styrol, das 14 Tage nach der letzten Rectification in einer braunen Flasche, vor Licht geschützt, aufbewahrt worden war. Es wurde in ein längliches, dickwandiges Glasgefäss gebracht, das an den beiden schmaleren Enden mit eingeschliffenen Glas-
hähnen verschlossen war.

Versuchstemperatur 200° (Nitrobenzolbad); Viscositätsmessung bei 25°.

Erwärmungsdauer	Z ²⁵
0,0 Stunden	68,0 Secunden
1,0 „	1070,0 „
1,5 „	1588,0 „

II. Versuchsobject: Frisch destillirtes Styrol, bei derselben Temperatur und in demselben Gefäss gemessen.

Erwärmungsdauer	Z ²⁵
0,0 Stunden	68,0 Secunden
1,0 „	68,1 „
2,0 „	68,3 „
4,0 „	69,0 „
7,0 „	77,1 „
8,0 „	144,5 „
9,0 „	337,0 „
12,0 „	1170,0 „

Während in der ersten Styrolprobe die Polymerisation sofort mit Heftigkeit einsetzte und schon nach Verlauf von 1½ Stunden einen Betrag erreichte, der durch die Ausflussgeschwindigkeit von 1585,0 Secunden ausgedrückt wird, verlief der Polymerisationsprocess im zweiten Versuch viel langsamer und auch nicht gleichmässig in der Zeiteinheit, sondern mit zunehmender Geschwindigkeit. Die Differenz der beiden Versuche wird durch die folgende Curventafel, Fig. 2, auf der die

Abscisse die Erwärmungsdauer, die Ordinate die Ausflusszeiten darstellen, recht anschaulich zum Ausdruck gebracht.

Fig. 2.

Wir müssen also annehmen, dass das ältere Styrol für die Polymerisation bereits *prädisponiert* war, dass sich in ihm in der Zeit nach der letzten Rectification etwa ein *Autokatalysator*¹⁸⁾ oder ein „*Polymerisationskern*“ *gebildet hat, der nunmehr die Polymerisation in ausserordentlicher Weise beschleunigt.*

Um diese Auffassung einwandfrei zu bestätigen, wurden zwei genau gleiche Gefässe von gleichem Fassungsvermögen mit je 10 ccm Styrol gefüllt und in demselben Bade gleichzeitig auf 90° erwärmt. Wir wählten absichtlich eine andere, niedrigere Temperatur als bei den zwei ersten Versuchen, um die Polymerisationsreaction langsamer verlaufen zu lassen.

Gefäss I wurde mit einem Styrol beschickt, das 14 Tage vorher destillirt und seitdem in einer braunen Flasche aufbewahrt wurde; Gefäss II wurde mit unmittelbar vor dem Versuch destillirtem Styrol gefüllt.

Erwärmungsdauer	I Z ²⁵	II Z ²⁵
0,0 Stunden	68,0 Secunden	68,0 Secunden
2,0 „	570,0 „	70,5 „
3,5 „	1292,0 „	180,0 „

Also auch hier dasselbe Bild. Das ältere Styrol erlangt nach 3,5 Stunden eine etwa 20 Mal grössere Ausflussdauer im Vergleich zur Anfangsausflussgeschwindigkeit, während das frische Styrol seine Ausflussdauer in der gleichen Zeit nur kaum verdreifacht hat. *Deutlicher als durch diese Versuche kann die mit der Zeit fortschreitende Prädisposition des Styrols zur Polymerisation, d. h. der autokatalytische Charakter des Processes kaum bewiesen werden.*

Die Angaben Lemoine's, dass die Polymerisation in der Wärme erst schneller verläuft, um dann abzunehmen, gelten sicher nicht für frisch destillirtes Styrol.

¹⁸⁾ Vergl. A. Genthe, Zeitschr. f. angewandte Chemie 19, 2087 (1906).

Lemoine wird wahrscheinlich mit einem älteren, bereits prädisponirten Styrolpräparat gearbeitet haben.

Der Polymerisationsverlauf des Styrols unter dem Einfluss des Lichts.

Weit umfangreicher als die bisherigen Versuche gestalteten sich die Studien über die Polymerisation des Styrols unter der Einwirkung des Lichts.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von der Firma W. C. Heraeus-Hanau. Diese Lampe liefert nach Angabe der Firma bei 85 Volt und 5 Ampère eine mittlere räumliche Lichtstärke von etwa 1000 Hefnerkerzen. Sie wurde vor Beginn eines jeden Belichtungsversuches etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde in Betrieb gesetzt, bis zur Einstellung eines ruhigen constanten Lichtes.

Wir beschreiben mehrere unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Versuche, um das Wesen des Processes eingehend zu schildern.

Erster Versuch. Bei diesem ersten Versuche wurden zwei mit frisch destillirtem Styrol gefüllte Gefässe gleichzeitig, in einer Entfernung von 14 cm von der Lichtquelle bestrahlt. Das Gefäss Nr. I war ein Reagensrohr aus Quarz (Durchmesser 10 mm, Höhe 140 mm), das Gefäss II ein gewöhnliches Reagensrohr aus Glas von gleichen Dimensionen. Im ersten Gefäss kamen also die Strahlen bis zu etwa 190 $\mu\mu$, im zweiten nur die Strahlen bis zu 350 $\mu\mu$ zur Wirkung. Die Flüssigkeit wurde in beiden Gefässen, allein durch die Strahlung der Lampe, bis auf 40° erwärmt.

Umstehende Tabelle veranschaulicht die Resultate der Viscositätsmessungen (Z^{25} Ausflussgeschwindigkeit bei 25°).

Bei einem Vergleich der Werthe beider Reihen fällt zunächst auf, dass die Ausflussgeschwindigkeiten der beiden belichteten Flüssigkeiten nach gleichen Zeiten annähernd gleich sind. Man könnte hieraus folgern,

Belichtungsdauer	Quarzgefäss Nr. I Z ²⁵	Glasgefäss Nr. II Z ²⁵
0 Stunden	68,5 Sekunden	68,5 Sekunden
4,5 „	94,0 „	92,0 „
7,0 „	130,0 „	—
9,5 „	155,0 „	—
10,0 „	—	130,0 Sekunden
12,0 „	155,0 „	—
14,5 „	170,0 „	—
15,5 „	—	175,0 Sekunden

dass auch die Polymerisationsgeschwindigkeiten in dem Quarz- und in dem Glasgefäss gleich seien, und dass also die Strahlen verschiedener Wellenlänge den gleichen Einfluss auf das Styrol ausgeübt hätten. Ein solcher Schluss ist aber nicht berechtigt, da schon eine rein äusserliche Betrachtung die Verschiedenheit der Gefässinhalte nach der Belichtung offenbart. Während nämlich die Flüssigkeit im Glasgefäss bis zum Schluss der Belichtung klar und durchsichtig geblieben war, hatte sich im Quarzgefäss an der hinteren, der Lichtquelle entferntesten Wandung schon nach 9,5 Stunden gallertartiges Metastyrol in Form eines dünnen Häutchens niedergeschlagen. Dieses Metastyrol, das sich also der Viscositätsmessung entzieht, erhöht aber den Betrag des polymerisirten Styrols sehr beträchtlich und weist daher gerade auf einen sehr energischen Polymerisationsverlauf hin. Die Polymerisation verläuft eben bei der Wirkung der ultravioletten Strahlen so schnell, dass ein Ausgleich der Concentrationen zwischen den äusseren und inneren Flüssigkeitsschichten durch Diffusion nicht rasch genug stattfinden kann, und dass also eine Ausscheidung des Metastyrols erfolgen muss. In dem Glasgefäss, dessen Wände den grössten Theil des Ultravioletts absorbiren, findet dagegen der Polymerisationsprocess viel langsamer statt, sodass der Ausgleich der Concentrationsunterschiede zwischen den äusseren und inneren Flüssigkeitsschichten schnell genug erfolgen kann, und also das ge-

bildete Metastyrol Zeit hat, mit dem Styrol eine klare homogene Lösung zu bilden.

Da nun, wie erwähnt, diese Lichtversuche bei einer Temperatur von 40° ausgeführt wurden, musste nachgewiesen werden, dass nicht etwa die Temperaturerhöhung allein, sondern vornehmlich nur das Licht die Polymerisation bewirkt. Wir haben daher zu verschiedenen Zeiten die Viscosität eines frisch destillierten, unbelichteten Styrols bestimmt. Es wurde für diesen Versuch 20 Stunden lang unter vollständigem Ausschluss des Lichts bei 40° aufbewahrt.

Erwärmungsdauer		Z ²⁵	
0,0	Stunden	68,5	Secunden
6,75	„	68,5	„
14,0	„	68,5	„
20,0	„	68,5	„

Der Versuch ergibt also, dass in der Dunkelheit bei 40° innerhalb 20 Stunden keine messbare Polymerisation stattfindet.

Zweiter Versuch. Aus dem vorangehenden Versuche ergab sich, dass bei exakten Messungen der Photopolymerisation des Styrols in Quarzgefäßen ein gutes Durchmischen der Flüssigkeit absolut nothwendig ist. Um dies zu erreichen, haben wir ein Quarzgefäß von weit grösseren Dimensionen (200 mm Länge und 27 mm Durchmesser) construiren lassen, um darin einen Platinrührer, wie er zu Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode¹⁹⁾ verwandt wird, durch einen Elektromagneten in Betrieb zu setzen. Dieses Gefäß wurde mit 20 ccm Styrol beschickt, sodass die Rührflächen beim Heben des Rührers noch gerade mit Styrol bedeckt waren. Der Abstand des Gefäßes von der Lampe betrug wieder 14 cm.

Bevor jedoch die Resultate der Messungen an-

¹⁹⁾ E. Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. **44**, 169 (1903).

gegeben werden, ist es zweckmässig, zunächst wieder die äussere Veränderung der belichteten Flüssigkeit von der 12. bis 14. Belichtungsstunde an zu beschreiben. Nach dieser Zeit zeigte sich nämlich über der Oberfläche der Flüssigkeit an der oberen Gefässwand eine feine durchscheinende Schicht von Metastyrol. Diese Schicht vermehrte sich im weiteren Verlauf der Messungen; sie wurde von dem springenden Rührer gerieben und dadurch fortwährend kleine Flöckchen Metastyrol abgerissen, die dann in die Flüssigkeit hinunterfielen und selbstverständlich eine Messung der Ausflussgeschwindigkeit sehr erschwerten.

Wir sehen also, dass die Wirkung des Rührers zwar ausreicht, um die Diffusion des in der Flüssigkeitsschicht gebildeten Metastyrols mit dem unveränderten Styrol herbeizuführen, dass hingegen an anderer Stelle des Gefässes doch festes Metastyrol abgeschieden wird. Das letztere wird verursacht durch eine partielle Verdunstung des Styrols bei der Temperatur von 40°. Das verdunstende Styrol condensirt sich an den oberen kälteren Theilen des Quarzgefässes und läuft in Form eines äusserst feinen flüssigen Häutchens hinunter, welches nun wegen seiner grossen Dünnhcit sehr schnell durch die Lichtstrahlen zu Metastyrol polymerisirt wird. Trotz dieser Complication haben wir doch wenigstens die in der Flüssigkeit gelösten Metastyrolantheile nach unserer Methode bestimmt und also das ungelöste und ausserhalb der Flüssigkeit gebildete Metastyrol ausser Acht gelassen. Die nebenstehende Tabelle giebt hierüber die nöthigen Aufschlüsse.

Der Versuch wurde nach der 29. Belichtungsstunde abgebrochen, da die Gallertetheilchen eine Messung unmöglich machten.

Der besseren Anschaulichkeit wegen haben wir auch die Zahlenwerthe dieses Versuches auf ein Coordinatensystem (vergl. Fig. 3, S. 282) übertragen, in dem auf der Abscisse die Belichtungsdauer in Stunden, auf der Or-

Belichtungs- dauer	Z ²⁵	Gewichts- procente Metastyrol	Bemerkungen
0,0 Stdn.	50,0	0,0	
2,0 „	51,0	0,04	
4,0 „	52,5	0,06	
6,0 „	54,0	0,10	
8,0 „	58,0	0,22	
10,0 „	60,0	0,28	
12,0 „	71,0	0,42	An der von der Lichtquelle entferntesten hinteren Wand des Quarzgefäßes entsteht eine feine weisse Haut von Metastyrol.
14,0 „	78,0	0,62	
16,0 „	99,0	1,14	
18,0 „	105,0	1,20	In der Flüssigkeit schwimmen kleine Theilchen der Metastyrolgallerte.
20,0 „	109,0	1,28	
21,5 „	116,0	1,36	
	[122,0	1,42]	Zunahme in der Dunkelheitspause bei 12 stündiger Unterbrechung des Versuchs.
23,5 „	131,0	1,54	Beträchtliche Zunahme von Gallertetheilchen.
27,0 „	203,0	2,34	
	[212,0	2,44]	Zunahme in der Dunkelheitspause bei 12 stündiger Unterbrechung des Versuchs.
29,0 „	242,0	2,70	
	[277,0	3,05]	Messung nach 48 stündiger Dunkelheitspause.

dinat die Concentration des entstandenen Metastyrols in Gewichtsprocenten verzeichnet sind. Schon in der Tabelle, aber noch mehr in der Curve fällt vor allem auf, dass der Polymerisationsprocess nicht gleichmässig in der Zeiteinheit verläuft. Je mehr die Belichtungsdauer fortschreitet, um so energischer verläuft die Reaction, gerade so wie bei der durch die Wärme verursachten Polymerisation.

Ausserdem wurde hier die Beobachtung gemacht, dass sich das Styrol auch bei Unterbrechung des Versuches also in der Dunkelheit weiter polymerisirt; wir haben daher die Ausflussgeschwindigkeiten nach solchen Dunkelheitspausen bestimmt. Sie sind in der Tabelle in eckigen Klammern verzeichnet, und auf der Curve durch punktirte Linien angedeutet.

Dritter Versuch. Um die im vorangehenden Ver-

suche geschilderten Uebelstände, die das Bild des Polymerisationsprocesses trübten, zu vermeiden, haben wir folgende Anordnungen getroffen. Zunächst stellten wir zur Abschwächung der Lichtstärke das Belichtungsgefäss

Fig. 3.

statt in 14 cm Entfernung von der Lampe, nunmehr in 28 cm Entfernung auf. Ferner wurde zur Verhinderung der Bildung des Styrolhäutchens über der Flüssigkeit das Belichtungsgefäss äusserlich über der Ober-

fläche des Styrols mit schwarzem Papier umkleidet, so dass die Lichtstrahlen nur *in die Flüssigkeit* gelangen konnten²⁰⁾ und die über der Oberfläche lagernden *Styrol-dämpfe oder die flüssigen Styrolhäutchen nicht von dem Lichte getroffen wurden*. Von aussen wurde das schwarze Papier noch mit Silberglanzpapier umkleidet, um einer zu grossen Erwärmung des Inneren vorzubeugen.

Dank dieser Anordnung bietet uns dieser Versuch ein klares und sehr anschauliches Bild des Polymerisationsvorganges. Die störenden Einflüsse des zweiten Versuches waren wirklich vollkommen vermieden. Und obgleich hier die Polymerisationsreaction bedeutend weiter verfolgt wurde, trat dennoch keine Metastyrolausscheidung ein.

Die in der folgenden Tabelle (S. 284) verzeichneten Werthe beziehen sich sowohl auf die während der *Belichtungszeiten* als auch auf die in den *Dunkelheitspausen* gebildeten Metastyrolquantitäten.

Die Zahlenwerthe dieser Tabelle wurden gleichfalls wie im zweiten Versuch auf ein Coordinatensystem übertragen. (Vergl. Tafel II.)

Die ausgezogenen Theile der Curve bedeuten die Metastyrolbildung während der Belichtungszeiten, die senkrechten punktirten Linien die Metastyrolbildung in den Dunkelheitspausen.

Betrachten wir diese Tabelle und die Curve, so sehen wir ohne weiteres, dass der Polymerisationsprocess, erst einmal eingeleitet, sowohl im Lichte als auch in der Dunkelheit vor sich geht, dass also eine *photochemische Nachwirkung* statthat. Wir müssen also unterscheiden die *Lichtpolymerisation* und die *Dunkelpolymerisation*.²¹⁾ Beide Vorgänge sind, wenn auch graduell,

²⁰⁾ Eine ähnliche Anordnung haben R. Luther und F. Weigert bei dem Studium der umkehrbaren Photoreaction Anthracen $\longleftrightarrow$ Dianthracen getroffen (Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 303 (1905).

²¹⁾ Auch hier stehen wir im Gegensatz zu den Befunden Lemoine's. Während dieser Forscher findet, daß eine photochemische Nachwirkung nicht stattfindet, beweisen unsere Versuche gerade das Gegentheil.

	Reactionsverlauf während der Belichtungszeiten			Reactionsverlauf in den Dunkelheitspausen		
	Gesamt- belichtungs- zeiten	Z ²⁵	Gewichts- procente an Metastyrol	Dauer der Pausen	Z ²⁵	Gewichts- procente an Metastyrol
1. Tag	0,0 Stdn. 3,0 „ 6,0 „	50 Sec. 51,5 „ 54,0 „	0,00 0,04 0,08			
				18 Stdn.	54,0 Sec.	0,08
2. Tag	9,0 „ 12,0 „	56,0 „ 58,0 „	0,13 0,18			
				18 „	58,5 „	0,19
3. Tag	15,0 „ 19,5 „	60,0 „ 62,5 „	0,26 0,32			
				16 „	63,0 „	0,34
4. Tag	23,5 „ 27,0 „	67,0 „ 76,0 „	0,47 0,67			
				16 „	78,0 „	0,73
5. Tag	30,0 „	88,0 „	0,90			
				45 „	91,0 „	0,98
6. Tag	34,0 „ 38,0 „	106,0 „ 130,0 „	1,23 1,92			
				16 „	140,0 „	1,64
7. Tag	42,0 „	166,0 „	1,95			
				20 „	180,0 „	2,10
8. Tag	45,0 „ 46,0 „	214,0 „ 248,0 „	2,45 2,75			
				18 „	272,0 „	2,99
9. Tag	51,0 „ 54,0 „	313,0 „ 354,0 „	3,33 3,67			
				18 „	408,0 „	4,05
10. Tag	57,0 „	446,0 „	4,32			
					780,0 „	etwa 6—7

natürlich sehr verschieden, doch ihrem Charakter nach gleich — sie verlaufen beide nicht gleichmässig in der

Zeiteinheit. Im Anfang des Versuches ist die Reaktionsgeschwindigkeit weit kleiner als im weiteren Verlaufe der Reaction.

So werden z. B. am ersten Tage in 6 Belichtungsstunden 0,08 pC., am neunten Tage in der gleichen Belichtungszeit bereits 0,9 pC. Metastyrol gebildet; im zweiten Falle also etwa elfmal so viel als im ersten Fall. Ganz das Gleiche gilt für die Reaction in den Dunkelheitspausen; in 18 Stunden Dunkelheit am zweiten Tage 0,01 pC. und in der gleich langen Dunkelheitspause am neunten Tage 0,38 pC. Metastyrol, also etwa das Vierzigfache der ersten Beobachtung.

Diese und alle vorangehenden Versuche haben gezeigt, dass man sich mit Hülfe exakter Viscositätsmessungen ein anschauliches Bild des Polymerisationsvorganges des Styrols verschaffen kann. Wir sehen, dass diese, sowohl im Lichte wie in der Dunkelheit als auch durch die Wärme bewirkte Reaction in ihrem Verlaufe von der Mehrzahl der anderen Reactionen abweicht und erkennen, dass man berechtigt ist, ihre Sonderstellung auf autokatalytische Einflüsse zurückzuführen.

Die weitere Aufgabe wird sein, diesen Proceß auch in den verschiedensten Lösungen nach der von uns angewandten Methode zu verfolgen, ferner aber auch die für die Terpenchemie, Photochemie und Pflanzenphysiologie gleich wichtigen Polymerisationen anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. die Umwandlung des Cyclopentadiens in Dicyklopentadien, die des Isoprens in Dipenten und andere kautschukähnliche Producte mit unseren Hilfsmitteln eingehend zu studiren.

Zusammenfassung.

1. Das Metastyrol entsteht aus Styrol unter dem Einfluss von Licht oder Wärme.

2. Das „reine Metastyrol“ ist eine weisse, geruchlose, amorphe Substanz, die sich leicht pulverisiren lässt und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzol, Toluol, Styrol, geschmolzenem Naphtalin, ferner in Nitro-

benzol, in Tetrachlorkohlenstoff unter vorhergehendem Aufquellen löslich ist.

3. Die bisher als Metastyrol bezeichneten Präparate anderer Consistenz sind nichts anderes als Lösungen des Metastyrols in Styrol oder umgekehrt. So besteht z. B. das gelatinöse, gallertartige, durchsichtige Präparat aus gleichen Gewichtstheilen Styrol und Metastyrol; und das glasartige Präparat aus etwa 20 pC. Styrol und 80 pC. Metastyrol.

4. Das „reine Metastyrol“ ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff, indifferent gegen Brom und Permanganat. Es zerfällt bei der Destillation glatt in Styrol und ist daher als ein Polymerisationsproduct des Styrols anzusprechen. Sein Molekulargewicht hat sich seiner kolloiden Eigenschaften wegen nicht auf ebullioskopischem Wege ermitteln lassen. Trotzdem wurde der Versuch gemacht, Constitutionsformeln für $(C_8H_8)_4$, $(C_8H_8)_5$ und $(C_8H_8)_x$ auf Grund des chemischen Verhaltens und seiner Eigenschaften aufzustellen.

5. Da die innere Reibung der Lösungen von Metastyrol in Styrol zunimmt mit der Menge des gelösten Stoffes, war es möglich, den Polymerisationsvorgang des Styrols, bezw. die Geschwindigkeit der Metastyrolbildung durch Viscositätsbestimmungen messend zu verfolgen.

6. Diese Messungen wurden ausgeführt, einerseits bei der durch die Wärme, andererseits bei den durch die ultravioletten Strahlen einer Quarzlampe hervorgerufenen Polymerisirungen.

7. Die Polymerisationsreaction verläuft nicht gleichmässig in der Zeiteinheit, sondern hat in ihren späteren Stadien eine grössere Geschwindigkeit als zu Anfang. Man ist daher berechtigt, sie als eine autokatalytische Reaction zu bezeichnen.

8. Das einmal durch Lichtstrahlen erregte Styrol zeigt die Erscheinung der photochemischen Nachwirkung; es polymerisirt sich in der Dunkelheit auch ohne Wärmezufuhr weiter. Der Dunkelprocess hat aber den gleichen Charakter wie der Lichtprocess.