

fest der Oxalat-Rest gebunden ist. Offenbar wird aber der Oxalat-Rest gelockert, durch die Einführung weiterer Chloratome, so daß beim Oxalochlorid II der Oxalat-Rest schon in der Kälte durch CaCl_2 herausgeholt werden kann.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß wir auch Anzeichen für die Existenz von Cersuccinochloriden erhielten.

Auch zwischen Cerchlorid und Cerwolframat bestehen ähnliche Übergangsformen. Didier⁵⁾ erhielt durch Zusammenschmelzen von Natriumwolframat und Cerchlorid je nach deren Verhältnis zweierlei Wolframo-chloride; diese bedürfen jedoch noch eingehender Untersuchungen.

Oxalochloride sind auch beim Calcium bekannt⁶⁾; diese zerfallen jedoch bei der Berührung mit sehr wenig Wasser sofort in ihre Komponenten, so daß sie als reine Doppelsalze aufgefaßt werden. Beachtenswert ist, daß auch diese ihr Krystallwasser erst bei ungefähr 200° verlieren.

Auch ein Thoroxalochlorid wurde beschrieben⁷⁾. Es erscheint sehr möglich, daß bei den Thoroxalochloriden analoge Verhältnisse bestehen, wie bei den entsprechenden Cerverbindungen, nur dürften seiner Vierwertigkeit gemäß 3 Thoroxalochloride zu erwarten sein.

Bad Nauheim, den 19. Juni 1927.

292. Willy O. Herrmann und Wolfram Haehnel: Über den Poly-vinylalkohol.

[Aus d. Laborat. d. Konsort. für elektrochem. Industrie, München.]

(Eingegangen am 16. Juni 1927.)

Der Vinylalkohol (Äthenol, Oxy-äthylen), eine desmotrope Form $\text{CH}_2\text{:CH.OH}$ des Acetaldehyds, $\text{CH}_3\text{.CHO}$, ist in reinem Zustand unbekannt. Es ist angenommen worden¹⁾, daß bei der Herstellung von Diäthyläther Vinylalkohol entstehen soll; doch ist diese Behauptung auch bestritten²⁾. Die Existenz des freien Vinylalkohols hat also gegenwärtig noch als hypothetisch zu gelten. Dagegen ist es uns gelungen, den Vinylalkohol in polymeren Formen aus den polymeren Estern des Vinylalkohols darzustellen³⁾. Die Veröffentlichung der wissenschaftlichen Ergebnisse unserer Anfang 1924 begonnenen Arbeiten sollte erst nach deren völligem Abschluß erfolgen. Infolge der von H. Staudinger⁴⁾ veröffentlichten Notiz haben wir uns nach Vereinbarung mit Hrn. Prof. H. Staudinger zur nachstehenden Veröffentlichung entschlossen.

Wenn auch die polymeren Modifikationen des Vinylalkohols noch nicht restlos durchforscht sind bzw. beschrieben werden können, so zeigt schon das hier gebrachte Tatsachenmaterial den äußerst interessanten

⁵⁾ Didier, Compt. rend. Acad. Sciences **102**, 824 [1886].

⁶⁾ s. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. II, S. 341.

⁷⁾ A. Colani, Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1075, 1907 [1913]; Hauser und Wirth, Ztschr. anorgan. Chem. **78**, 75 [1912].

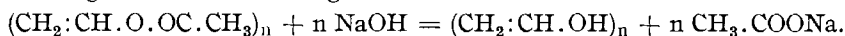
¹⁾ Poleck, Thümmel, B. **22**, 2879 [1889]. ²⁾ Nef, A. **298**, 327.

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat.-Anmeld. C 35160 vom 19. Juli 1924; Canad. Pat. 265172, erteilt am 19. Oktober 1926.

⁴⁾ B. **59**, 3069 [1926].

Charakter des Poly-vinylalkohols. Hervorgehoben sei seine kohlehydrat-ähnliche Natur, die ihm eine Stellung zwischen Zucker und Stärke zuzuweisen scheint. Hingewiesen sei ferner darauf, daß der Poly-vinylalkohol von uns durch Elementarsynthese über Acetylen in fabrikatorischem Maßstabe gewonnen wird.

Polymere Vinylester⁵⁾ lassen sich durch Verseifung in Säure und polymeren Vinylalkohol zerlegen. Die Säure wird bei der alkalischen Verseifung als Salz, bei der sauren Verseifung als Ester gebunden, während der Poly-vinylalkohol in beiden Fällen als fester Körper herausfällt. Als Ausgangsmaterial benutzten wir vorwiegend polymere Vinylester aliphatischer Säuren. Bei Anwendung von polymerem Vinylacetat erfolgt die alkalische Verseifung nach der Gleichung:



Die Arbeitsweise kann je nach der Natur des Ausgangsmaterials verschieden sein. Hat man ein sprödes polymeres Vinylacetat, das sich fein pulvern läßt, so kann man in der Weise arbeiten, daß man z. B. in eine Auflösung von 60 g Ätzkali oder 45 g Ätznatron in 500 g Spiritus unter Rühren 80 g des gepulverten Vinylacetats einträgt und 1 Stde. kalt oder warm weiterrührt. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung beendet, und der Poly-vinylalkohol hat sich in filtrier-fähiger Form ausgeschieden.

Verfügt man über die elastischen Formen des polymeren Vinylacetats, die sich nicht pulvern lassen, so verfährt man in der Weise, daß man die alkoholische Lösung des polymeren Vinylacetats in die alkoholische Lauge (oder umgekehrt) unter Rühren einfließen läßt. Die Form, in der der Poly-vinylalkohol bei diesem Verfahren ausfällt, kann sehr verschieden sein. Zuweilen erhält man Häute, Flocken, Fasern in an lebende Gewebe erinnernden Formen, zuweilen Pulver. Öfters kann man vor dem Beginn der makroskopischen Ausscheidung eine prachtvolle Purpurfärbung der Lösung beobachten.

Das Verhältnis von polymerem Vinylacetat zu Alkali wird am besten äquimolekular gewählt. Man kann aber, ohne die Ausbeute zu schmälern, die Alkalimenge herabsetzen. Dann wirkt offenbar nach dem Verbrauch des Alkalis das gebildete Alkaliacetat verseifend unter Heranziehung des Lösungsmittels zur Esterbildung.

Die saure Verseifung erfolgt, indem man z. B. in eine kochende alkohol. Lösung von polymerem Vinylester Chlorwasserstoff einleitet, oder indem man eine alkohol. Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure einige Stunden kocht. Die Säure wird dabei als Ester gewonnen. Der durch saure Verseifung entstehende Poly-vinylalkohol, das „Säure-Produkt“, ist erheblich ascheärmer als das „Alkali-Produkt“. Bei einem einfachen Umfällen aus Wasser mit Alkohol erhält man das Säure-Produkt als gallert-artige Masse, die wie Leim auf trocknet. Zur Umfällung in Form von Pulver empfiehlt es sich, die wäßrige Lösung schwach alkalisch zu machen.

Während das Alkali-Produkt immer ganz gleichmäßig als hellgelbes bis hellbraunes Pulver oder als ebenso gefärbte Flocken, Fasern, Häute ausfällt, sind die bei der sauren Verseifung ausfallenden Produkte je nach dem

⁵⁾ Über deren Herstellung siehe z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 261687 und 261688 (C. 1915, I 283); Dtsch. Reichs-Pat. 373369 (Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 14, 268); Dtsch. Reichs-Pat. 431146 (C. 1926, II 1191); Dtsch. Reichs-Pat. 446562.

Ausgangsmaterial sehr verschieden gefärbt und von verschiedener Dichte. Als Grenzfall erhält man bei der sauren Verseifung einer Originallösung von in Alkohol polymerisiertem Vinylacetat auch nach langem Kochen noch vollkommen unfiltrierbares Kolloid. Je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials ist dieses leicht, voluminös und rein weiß oder schwer, dicht und gelblich bis braun.

Der Reinheitsgrad des Rohproduktes ist je nach der Herstellungsmethode verschieden. Das auf alkalischem Wege hergestellte Produkt ist stark aschehaltig. Poly-vinylalkohol hat ein großes Adsorptionsvermögen für anorganische Salze. Er läßt sich durch Umfällen aus seiner wäßrigen Lösung mittels Alkohols zu einem gewissen Grade reinigen, doch gelingt es auf diesem Wege schwer, ein ganz asche-freies Produkt zu erhalten.

Der Asche-Gehalt des auf saurem Wege hergestellten Poly-vinylalkohols ist geringer. Das Produkt läßt sich im Dialysator vollkommen von Säure befreien.

Während die meisten Formen des Poly-vinylalkohols in Wasser löslich sind, gibt es auch eine in Wasser unlösliche, schwarze Modifikation. Sie ist herstellbar z. B. durch Erhitzen einer wäßrigen Poly-vinylalkohol-Lösung mit Salzsäure und Reinigung des hierbei entstehenden gallert-artigen Produktes im Dialysator.

Poly-vinylalkohol ist geruchlos und geschmacklos.

Für die Zusammensetzung des Poly-vinylalkohols wurden folgende Verbrennungswerte gefunden:

Ber. für Vinylalkohol C 54.6, H 9.1.

Gef. für Poly-vinylalkohol „ 54.3, „ 9.3.

Ein Versuch, das Molekulargewicht des Polyvinylalkohols nach der Rast-schen Methode zu bestimmen, mißlang deshalb, weil sich der Poly-vinylalkohol beim Schmelzpunkt des Camphers zersetzte. Ein Annäherungswert war auf osmotischem Wege zu erhalten. Es wurde der von Hüfner und Gansser⁶⁾ zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Hämoglobin verwendete Apparat benutzt. Es ergab sich ein Molekulargewicht von 868, was 20 Mol. Vinylalkohol entsprechen würde. Sein Polymerisationsgrad läßt sich also vermutlich durch die Formulierung $[\text{CH}_2:\text{CH.OH}]_{20}$ zum Ausdruck bringen.

Sehr bemerkenswert ist, daß es gelungen ist, Poly-vinylalkohol zu schmelzen. Dies gelang durch Anwendung eines Druckes von 1000 Atm. bei 250°. Der geschmolzene Poly-vinylalkohol ist ein sehr dichtes, gut bearbeitbares, hartes und elastisches Material.

Die Dichte von geschmolzenem Poly-vinylalkohol beträgt 1.5810. Wie verschieden der ausfallende Poly-vinylalkohol hinsichtlich seiner physikalischen Beschaffenheit ist, zeigt der Umstand, daß die scheinbare Dichte zwischen 0.054 und 0.360 schwankt.

Die Verbrennungswärme von Poly-vinylalkohol beträgt 5902 cal pro g.

Die wasser-löslichen Modifikationen des Poly-vinylalkohols lösen sich in Wasser unbegrenzt ohne erhebliche Wärme-Tönung. Die Dichte der wäßrigen Lösung bei 20° beträgt bei 5% Konzentration 1.0079, bei 10% 1.0226, bei 20% 1.1435. Bei 30% gelatiniert die Lösung.

Die Viscosität der wäßrigen Lösungen läßt sich bis zu einem Gehalt von 20% Poly-vinylalkohol gut messen. Steigt die Konzentration weiter,

⁶⁾ Archiv Physiol., Physiolog. Abtlg. 1907, S. 209—216.

so findet allmählich der Übergang in den gallert-artigen Zustand statt. Die Dichte, der Engler-Grad E und die spezif. Zähigkeit z wurden bei 20° festgestellt.

| | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|
| Konzentration der Lösung | 5 % | 10 % | 20 % |
| Dichte bei 20° | 1.0079 | 1.0226 | 1.1435 |
| E | 1.35 | 2.54 | 58.8 |
| z | 2.9 | 9.2 | 274.4 |

Poly-vinylalkohol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. In heißer Essigsäure ist Poly-vinylalkohol etwas löslich und kommt beim Erkalten wieder heraus. In Glycerin und Glykol entstehen beim Erhitzen klare, kolloidale Lösungen, die nach dem Erkalten gelatinös erstarren. Auch in heißem Phenol entstehen klare Lösungen, die beim Erkalten dünnflüssig bleiben, wenn das Phenol eine Spur Wasser enthält. Beim Verdunsten von Poly-vinylalkohol-Lösungen auf glatten Unterlagen erhält man äußerst zähe Films.

Poly-vinylalkohol verhält sich nach den bisherigen Erfahrungen als Kolloid⁷⁾. Er ist wie Hämoglobin, Globulin, Albumin und Dextrin ein reversibles Kolloid, d. h. er erleidet beim Eintrocknen aus Lösungen keine irreversiblen Zustands-Änderungen. Er läßt sich wie alle anderen typischen Kolloide durch Dialyse reinigen. Er fungiert fast ausschließlich als Hydrosol, da er in fast allen anderen Lösungsmitteln als Wasser unlöslich ist. Im Gegensatz zu Gelatine quillt er nur wenig in Wasser und löst sich bereits in der Kälte auf. Auch beim Eindampfen verhält er sich wie ein typisches Kolloid. Es findet keine Trennung von fester und flüssiger Phase statt. Die Lösung erfährt eine kontinuierliche Verdickung, die schließlich in der Bildung eines Films oder einer horn-artigen Masse endet. Poly-vinylalkohol steht demjenigen Typus der reversiblen Kolloide nahe, dessen Lösungen wie die von Gummi arabicum, Albumin und Paals kolloidalem Palladium beim Abkühlen nicht erstarren; im Gegensatz dazu befindet sich die zweite Gruppe reversibler Kolloide, deren Lösungen wie bei Gelatine, Stärke und Agar-Agar beim Abkühlen in einen gallert-artigen Zustand übergehen. Eine Zwischenstufe zwischen diesen beiden Klassen bilden stark konzentrierte Poly-vinylalkohol-Lösungen (30 % und mehr).

Poly-vinylalkohol eignet sich als Schutzkolloid für Metalle, Hydroxyde, Oxyde, Sulfide usw. Hergestellt wurden u. a. kolloidale Lösungen von Gold, Platin, Silber, Chromhydroxyd, Eisenhydroxyd, Molybdänsulfid, Mangansuperoxyd. Poly-vinylalkohol-Lösungen haben vor Gelatine-Lösungen den Vorzug, flüssig zu sein und nicht zu schimmeln.

Der Poly-vinylalkohol erfährt durch Pressung eine wesentliche Umänderung. Wendet man einen Druck von 30 Atm. an, so findet bei Temperaturen bis 150° nur eine Zusammenpressung, keine Umwandlung, statt. Bei 200—220° verwandelt er sich in eine äußerst harte, horn-artige, drehbare, schleifbare, hellbraune bis dunkelbraune Masse. Die Preßlinge sind ihrer Zusammensetzung nach unveränderter Poly-vinylalkohol. Sie unterscheiden sich vom ungepreßten Poly-vinylalkohol durch eine geringere Löslichkeit in Glycerin, Glykol und Wasser und durch eine erhöhte Löslichkeit in heißem

⁷⁾ vergl. Dtsch. Reichs-Pat.-Anmeld. C 36964 vom 16. Juli 1925; Canad. Pat. 266717, erteilt am 14. Dezember 1926; Amer. Pat. 1629161, erteilt am 17. Mai 1927.

Leinöl und Ricinusöl. Beim Acetylieren erhält man aus gepreßtem Poly-vinylalkohol typisches polymeres Vinylacetat s. u.

Hinsichtlich des chemischen Verhaltens von Poly-vinylalkohol sei Folgendes angeführt. Er lagert Brom an unter Bildung von Verbindungen, deren Konstitution noch nicht geklärt ist. Läßt man z. B. 18 g Poly-vinylalkohol mit 105 g Brom und 9 l Wasser etwa 4 Tage stehen, so wird das Brom addiert. Es entsteht ein gelbweißer Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vakuum 54.2% Br enthält. Beim Kochen mit Wasser geht dieser Körper in die schwarze, wasser-unlösliche Modifikation des Poly-vinylalkohols über. Verbindungen von anderer Zusammensetzung und anderen Eigenschaften erhält man bei anderen Temperaturen und bei Verwendung anderer Brom-Mengen, in alkalischem und in saurem Medium.

Beim Behandeln einer neutralen 10-proz. wäßrigen Poly-vinylalkohol-Lösung mit elementarem Chlor bei Zimmer-Temperatur entsteht ein brauner, wasser-unlöslicher Körper, der beim Kochen mit Alkali in den schwarzen, unlöslichen Poly-vinylalkohol übergeht. Bei Siedetemperatur tritt merkwürdigerweise keine Veränderung des Poly-vinylalkohols ein. Andere Körper erhält man in saurer oder alkalischer Lösung. Fast immer lassen sich die verschiedenen Reaktionsprodukte durch Kochen mit Wasser in die schwarze Modifikation überführen.

Behandelt man Poly-vinylalkohol mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man ein Produkt, das etwas sauerstoff-reicher und etwas kohlenstoff-ärmer ist als der reine Poly-vinylalkohol. Seine Eigenschaften weichen aber nicht von denen des Poly-vinylalkohols ab.

Durch Permanganat-Lösung scheint keine Oxydation zu erfolgen. Durch Vermischen von Poly-vinylalkohol-Lösung mit neutraler Permanganat-Lösung erhält man eine klare, haltbare, kolloidale Lösung von Braunstein. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Verwendung von alkalischer Permanganat-Lösung. Mit saurer Permanganat-Lösung findet eine geringfügige Reaktion statt, nach der aber die Hauptmenge des Poly-vinylalkohols noch nachweisbar ist.

Aus Polyvinylalkohol und Chromsäure erhält man durch Vermischen der wäßrigen Lösungen einen erdbräunen, nicht kolloidalen, in Wasser unlöslichen Körper, der beide Ausgangsstoffe enthält.

Beim Behandeln mit Jod, Kaliumcarbonat und Wasser entsteht wie aus Acetaldehyd Jodoform.

Dampft man Poly-vinylalkohol mit der aliquoten Menge Natriumhydroxyd in wäßriger Lösung im Vakuum ein, so erhält man einen dunkelbraunen homogenen Körper, der offenbar ein Trihydrat des Natriumpolyvinylalkoholates ist.

Von den Reaktionen der höheren Alkohole zeigt Poly-vinylalkohol die Acetalbildung mit Benzaldehyd.

Poly-vinylalkohol gab keine Lignin-Reaktionen. Dagegen fielen die Kohlehydrat-Reaktionen nach Carletti (mit Thymol und Menthol), Fleig und Ihl (mit Indol und mit Pfefferminzöl) positiv aus.

Poly-vinylalkohol läßt sich mit Säuren bzw. Anhydriden wieder in polymere Vinylderivate überführen. Wir erhielten z. B. durch Erhitzen von 20 g Poly-vinylalkohol + 200 g Essigsäure-anhydrid + 20 g wasser-freiem Natriumacetat ein Produkt, das in jeder Hinsicht mit dem polymerisierten Vinylacetat identisch war. In ähnlicher Weise wurden folgende Ester dargestellt: Propionat, Butyrat, Aleuritinat, Trioxy-stearat, Glykolat, Benzoat. Das

Xanthogenat wird erhalten, wenn man Poly-vinylalkohol, Natronlauge und Schwefelkohlenstoff aufeinander einwirken läßt.

Eine Verwandtschaft des Poly-vinylalkohols mit den Kohlehydraten zeigt sich auch darin, daß er mit Formaldehyd Verbindungen bildet, die dem Amyloform der Stärke verwandt sind. Man erhält geruchlose Körper von etwas größerer Elastizität als sie Amyloform besitzt. Sie sind wie Amyloform in Wasser unlöslich, quellen aber nicht. Sie sind temperatur-beständiger als Amyloform und schmelzbar. Verd. Säuren und Alkalien spalten daraus langsam Formaldehyd ab. Die Körper besitzen ester-artigen Charakter. Es ist gelungen, ihr Acetat und Benzoat herzustellen.

Poly-vinylalkohol läßt sich ähnlich wie Rohkautschuk mit Schwefel, mit oder ohne Anwendung von Beschleunigern vulkanisieren⁸⁾. Bei der Vulkanisation vermittelt einer Schwefelchlorür-Lösung in Schwefelkohlenstoff (Kaltvulkanisation) bilden sich weichgummi-artige, sehr elastische Produkte. Bei der Heißvulkanisation mit Schwefel erhält man harte, schwarze, gut bearbeitbare Massen. Die üblichen Vulkanisations-Beschleuniger wurden ausprobiert und als geeignet befunden.

Einige Generationen weißer Mäuse wurden mit Poly-vinylalkohol gefüttert und zwar teils direkt mit einem durch Dialyse gereinigten kolloidalen Poly-vinylalkohol, zum Teil mit in Milch gelöstem Produkt. Schädliche Wirkungen konnten nicht beobachtet werden.

293. O. Fuchs: Zu der Arbeit von G. Pyl: Über den Mechanismus der Biphenyl-Bildung aus Benzol¹⁾.

(Eingegangen am 30. Mai 1927.)

Die von G. Pyl angestellten Versuche erscheinen unzureichend, um über den Bildungs-Mechanismus des Biphenyls entscheiden zu können. Es liegt dies daran, daß beim Kontrollversuch nur die geringe, in Dampfform in dem auf 300° erhitzten Teil der Apparatur befindliche Benzol-Menge der Reaktion unterworfen ist, bei dem Versuch im Einschlußrohr aber die gesamten 10 ccm. Es kann also im Kontrollversuch in jedem Fall nur ein Bruchteil der Ausbeute erwartet werden; beispielsweise bei einem Volumen von 30 ccm des auf 300° erhitzten Teiles der Apparatur nur $\frac{1}{180}$ bzw. bei 120 Stdn. Versuchsdauer gegenüber 72 Stdn. nur $\frac{1}{108}$.

Für den Fall der bimolekularen Reaktion gemäß Gleichung II erniedrigt sich das Ausbeute-Verhältnis überdies im Verhältnis der Konzentrationen. Nimmt man etwa das Volumen des Einschlußrohres zu 70 ccm an, so beträgt die Benzol-Konzentration darin das 75-fache derjenigen bei Atmosphärendruck, und die Ausbeute im Kontrollversuch sollte alsdann $\frac{1}{108} \times 75 = \frac{1}{8100}$ derjenigen im Einschlußrohr betragen.

Augenscheinlich reicht nun das Ergebnis der Versuche nicht aus, um zu entscheiden, ob die Ausbeute im Kontrollversuch um 2 oder um 4 Zehner-Potenzen kleiner war als im Einschlußrohr, zumal im Kontrollversuch evtl. gebildetes Biphenyl aus der 10-fachen Menge Benzol zu isolieren war.

⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat.-Anmeld. C 37489 vom 23. November 1925; Franz. Pat. 624 754 vom 17. November 1926.

¹⁾ B. 60, 1133 [1927].