

Vorgänge, auf die Hydroxylionen katalytisch wirken, auch ganz allgemein von anderen Basenmolekeln katalysiert werden. Mit anderen Worten: wir kommen zu einer verallgemeinerten Theorie der sauren und basischen Katalyse, bei der die Fähigkeit zum Verlust oder zur Aufnahme eines Protons das Entscheidende für die katalytische Eigenschaft bleibt, wie sie es für die sauren und basischen Eigenschaften in thermodynamischer Hinsicht war. Natürlich kann aber nicht verlangt werden, daß diese verschiedenen Katalysatoren dieselbe katalytische Wirkung ausüben. Wenn man von der naheliegenden Annahme ausgeht, daß die saure Katalyse auf einer Protonüberführung von dem Katalysator auf das Substrat und die basische auf einer Überführung in der entgegengesetzten Richtung beruht, so müssen wir vermuten, daß die katalytische Wirksamkeit der verschiedenen Säure- und Basenmolekeln mit der Tendenz steigen wird, die diese Protonüberführungen aufweisen, die wiederum mit der Stärke des Katalysators bzw. als Säure und Base steigen werden. Wir müssen annehmen, daß jeder Säure- oder Basenmolekel ein bestimmter, von ihrer Stärke abhängiger Katalysatorkoeffizient in ihrer Wirkung bei einer gegebenen katalytischen Reaktion zukommt.

Diese Auffassung hat eine bedeutsame Stütze durch die Untersuchung einer Reihe katalytischer Reaktionen in wässriger Lösung gefunden, z. B.

die Spaltung von Nitramid: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$

die Hydrolyse von o-Essigsäureäthylester: $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

die Mutarotationsumwandlung der Glucose: $\alpha\text{-Glucose} \rightarrow \beta\text{-Glucose}$.

Die erste dieser Reaktionen ist basen-, die zweite säurekatalysiert, die dritte ist sowohl für Säuren als für Basen empfindlich. Durch das eingehende Studium dieser und ähnlicher Reaktionen ist nachgewiesen worden, daß die wirksamen Katalysatoren Säuren und Basen im weiteren Sinne sind, so wie diese Begriffe oben definiert wurden. Die Spaltung von Nitramid wird nicht

nur von elektroneutralen Basen, wie Anilin, Toluidin usw. katalysiert, sondern auch von negativ geladenen Basen (Acetat-, Tartration usw.) und von positiv geladenen Basen, wie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})^{++}$ usw. Auch die oben angeführte Annahme über die Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von dessen Stärke als Säure oder Base hat im großen und ganzen bestätigt werden können, ja, es hat sich gezeigt, daß zwischen Katalysatorkonstante und Stärkekonstante des Katalysators als Säure oder Base ein einfacher mathematischer Zusammenhang besteht, der in jedem Fall einen näherungsweise Ausdruck für die katalytischen Funktionen von Säuren oder Basen zu geben gestattet.

Die Resultate, die so auf kinetischem Gebiete gewonnen worden sind, haben ebenso wie die protolytischen Phänomene, die in indifferenten, d. h. aprotischen Medien beobachtet worden sind, in denen „Wasserstoffionen“ nicht existieren können, auf handgreifliche Weise die Notwendigkeit einer geänderten Auffassung in dem alten Problem der Säuren und Basen deutlich gemacht und haben die Vorteile der Anschauungen über die Funktion von Säure und Base hervorgehoben, zu deren Fürsprecher ich mich hier zu machen gesucht habe. [A. 167.]

Literatur:

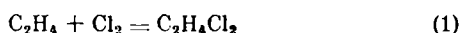
- Brönsted, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 42, 718 [1923]; Journ. Chim. physique 30, 777 [1926]; Chem. Reviews 5, Nr. 3 [1928]; Trans. Faraday Soc. 24, 630 [1928]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2049 [1928].
Brönsted und K. Pedersen, Ztschr. physikal. Chem. 108, 185 [1924].
Brönsted und Guggenheim, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2554 [1927].
Brönsted und Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. 25, 59 [1929].
Conant und Hall, Journ. Amer. chem. Soc. 1926, 2282.
Dawson und Carter, Journ. chem. Soc. London 1926, 2282.
Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. 29, 221 [1923]; 30, 194 [1924].
Lowry, Chem. and Ind. 1923, 43.
Lowry und Smith, Journ. chem. Soc. London 1927, 2539.

Über die Einwirkung von Chlor auf Äthylen. (Äthylenchlorid- und Trichloräthandarstellung.)

Von Dr. H. BAHR und Dr.-Ing. H. ZIELER, Völklingen.

(Eingeg. 29. November 1929.)

Das Äthylenchlorid besitzt als Ausgangsmaterial für das in letzter Zeit technisch wichtig gewordene Glykol ein gewisses Interesse, zumal für das Äthylen neuerdings eine Reihe leicht zugänglicher Quellen zur Verfügung steht. Nach den Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie scheint die Herstellung des Äthylenchlorids eine der einfachsten Reaktionen der organischen Chemie zu sein. So soll sich Äthylenchlorid leicht bilden, wenn man Chlor und Äthylen zusammenleitet:



Diese Reaktion scheint aber nur deshalb als leicht ausführbar zu gelten, weil die Addition von Brom an Äthylen ohne weitere Vorsichtsmaßregeln zu einem recht reinen Äthylenbromid führt. Indessen liegen bei der Herstellung von Äthylenchlorid die Verhältnisse wesentlich verwickelter, hier tritt nämlich außer der gewünschten Additionsreaktion noch Substitution durch Chlor ein. Das ist zwar schon lange bekannt¹⁾, doch hielt man gewöhnlich Äthylenchlorid für das Hauptprodukt. Genauere Untersuchung der Äthylenchlorid-

bildung zeigt aber, daß ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden müssen, wenn man Äthylenchlorid als Hauptprodukt erhalten will.

Daß die Herstellung von Äthylenchlorid nicht ganz so einfach sein kann, wie gewöhnlich angenommen wird, lehrt ein Blick in die Patentliteratur. Man findet hier angegeben²⁾, es müsse bei Temperaturen zwischen 50 und 150° gearbeitet werden, da sonst die Reaktion zu langsam verlief oder aber bei Überschreitung der 150° in reichlichem Maße höher chlorierte Produkte entstehen. In den meisten dieser Patente ist gleichzeitig die Anwendung von Katalysatoren empfohlen. Es sei hier besonders auf ein Verfahren der Farbenfabrik vorm. Fr. Bayer & Co.³⁾ hingewiesen, bei dem man Koksgas mit derjenigen Menge Chlor vermischt, die dem

²⁾ Gail Mersereau, Am. Pat. 1 224 485 vom 27. 3. 1913.
V. J. Harding, Engl. Pat. 126 511 vom 11. 6. 1918.
Th. Goldschmidt und F. Bergius, D.R.P. 298 492 vom 1. 3. 1916. Th. Goldschmidt und J. Matter, D.R.P. 298 931 vom 23. 5. 1915.

³⁾ Franz. Pat. 532 735 vom 25. 3. 1921 (Prior. Dtschl. 22. 2., 24. 2. und 9. 5. 1917. Engl. Pat. 177 362 vom 23. 2. 1921.

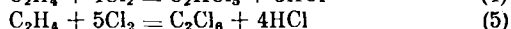
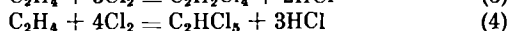
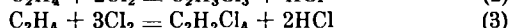
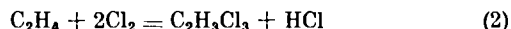
¹⁾ Vgl. die Patente in Anm. 2 und 4.

darin enthaltenen Äthylen entspricht und zur Absorption des Äthylenchlorids über Holzkohle leitet. Ähnlich arbeitet auch ein anderes Verfahren der I. G. Farbenindustrie⁴⁾, bei dem sich die Vereinigung von Äthylen und Chlor über mit Chlorüberträgern gesättigter Kohle vollzieht, wobei keine Substitution eintreten soll.

Während bei den genannten Verfahren die Hauptbetonung auf eine gewisse Temperaturspanne und Katalysatoren gelegt wird, empfiehlt G. O. Curme (Union Carbide Comp., New York⁵⁾), Äthylen in flüssiges Chlor einzuleiten. Er benutzt damit die Bedingungen, wie sie bei der Äthylenbromid-Darstellung vorliegen und erhält auf diese Weise ein recht reines Äthylenchlorid. Diese Tatsache schreibt er jedoch nicht der tiefen Temperatur (Kondensationspunkt von Chlor $-33,6^\circ$), sondern dem flüssigen Aggregatzustand des Chlors zu, denn er bezeichnet es als gleichgültig, ob man das Chlor durch Tiefkühlung oder Druck verflüssigt.

Der einzige, der die Bedeutung der tiefen Temperatur für eine gute Äthylenchloridausbeute ungefähr erkannt hat, scheint B. T. Brooks zu sein. Er bemerkt in einer Notiz⁶⁾ und in einem Patent⁷⁾, daß man für gute Kühlung sorgen muß. Nach ihm ist Eiskühlung ausreichend.

Die folgenden Versuche sind ausgeführt worden, um zu ermitteln, wie weit der Temperatur ein wesentlicher Einfluß bei der Herstellung des Äthylenchlorids zukommt. Nach den Angaben der Literatur könnte die Möglichkeit bestehen, die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion gegenüber derjenigen der Additionsreaktion stark herunterzudrücken, und dadurch reines Äthylenchlorid zu erhalten. Die Verwendung von Katalysatoren ist dabei vollständig unterblieben, da deren Verwendung den Einblick in die Verhältnisse der Reaktion erschwert hätte. Da an Stelle der doppelten Bindung auf jeden Fall Chlor treten wird, kommen neben der Additionsreaktion zu Äthylenchlorid nur die Bildung von Trichloräthan, $K_p = 114^\circ$, Tetrachloräthan, $K_p = 146^\circ$, Pentachloräthan, $K_p = 159^\circ$, Hexachloräthan, $K_p = 185^\circ$ in Frage:



Ob diese einzelnen Substitutionen bei den betreffenden Temperaturen überhaupt eintraten, mußte ohne weiteres aus der auf einen Teil Äthylen verbrauchten Chlormenge hervorgehen, sowie aus der gebildeten Salzsäuremenge. Inwieweit die einzelnen Substitutionsreaktionen jeweils eintraten, konnte nur durch Aufarbeitung der gechlorten Produkte (des Kondensats) ermittelt werden.

Versuchsordnung. Aus zwei graduierten 10-Liter-Flaschen, die gesättigte Kochsalzlösung⁸⁾ als Sperrflüssigkeit enthielten, wurden abgemessene Volumina Äthylen und Chlor unter Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit in das Reaktionsgefäß R (Abb. 1) geleitet. Dieses war zur guten Durchmischung beider Gase mit Glasröhrchen gefüllt und stand in einem Thermostaten T, der für die Tieftemperaturversuche mit flüssiger Luft gekühlten Alkohol enthielt. Das

Endgas passierte die Waschflasche W zur Auswaschung des gebildeten Chlorwasserstoffs und wurde in dem Gasometer E über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Die durchschnittliche

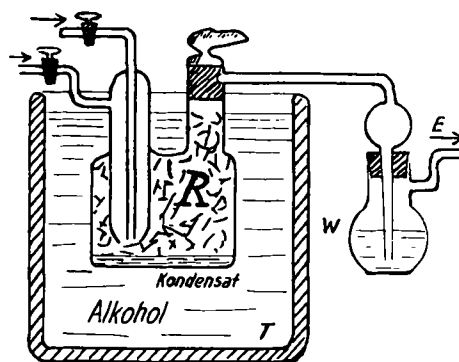


Abb. 1.

Strömungsgeschwindigkeit betrug für jedes Gas 3 l/Std. bei einem Reaktionsraum von 60 cm³.

Aufstellung der Bilanz: Hierfür standen folgende Daten zur Verfügung oder ließen sich experimentell ermitteln: 1. angewandte Gasmengen an Äthylen und Chlor, 2. unverbrauchtes Äthylen (Endgas), 3. gebildete Chlorwasserstoffmenge (in der Waschflasche und im Kondensat), 4. gebildete Kondensatmenge (Reaktionsprodukt ohne HCl). Die Richtigkeit der Bilanz ließ sich dadurch nachprüfen, daß folgende Beziehungen erfüllt sein mußten: 1. das überschüssig verbrauchte Chlorvolumen (Gesamt Cl_2 -Verbrauch minus verbrauchtes C_2H_4) = für Substitution verbrauchtes Chlorvolumen (berechnet aus gebildeter Salzsäure), 2. Mehrkondensat (gefundenes Gesamtkondensat minus aus verbrauchtem C_2H_4 berechnetem Kondensat) + gebildetem HCl = überschüssig verbrauchter Gewichtsmenge Chlor.

Bei der Bestimmung des Mehrkondensats wurde das Reaktionsgefäß (ohne Waschflasche) gewogen, und von der gefundenen Gewichtsmenge Kondensat die durch nachträgliches Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und Titration gefundene Chlorwasserstoffmenge abgezogen. Ferner wurde der Mehrverbrauch an Chlor in Prozenten des verbrauchten Äthylens und das Mehrkondensat in Prozenten der theoretisch möglichen Äthylenchloridmenge (aus dem verbrauchten Äthylen) berechnet. Da von Substitutionsprodukten in erster Linie mit der Bildung von Trichloräthan zu rechnen war, so wurde das Mehrkondensat in dieses umgerechnet nach der Formel:

$$\% \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 = \frac{133,5 \text{ Mehrkondensat}}{(133,5 - 99) \text{ Gesamtkond.}} \cdot 100 = 386 \cdot \frac{\text{Mehrkond.}}{\text{Gesamtkond.}}$$

Die so ermittelten Werte sind natürlich zu hoch, da noch andere höhere Substitutionsprodukte gebildet werden, doch sind sie von gewissem Interesse für die Vergleichung der Versuche.

Bei sämtlichen Versuchen war noch ein Teil des Äthylens im Endgas, das Chlor war stets restlos verbraucht. In der Anreicherung der Verunreinigungen beider Gase (7% im Äthylen, 1% im Chlor) im Endgas war noch eine weitere Kontrolle der Versuchsbilanz gegeben.

Die Versuchsergebnisse bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle I zusammengestellt; Tabelle II zeigt die Siedeanalysen bei einmaliger Destillation der verschiedenen Reaktionsprodukte, wobei jeweils 15 cm³ gewaschenes und getrocknetes Kondensat aus einem Destillierkolben von 25 cm³ Inhalt mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen je 2 Sekunden überdestilliert wurden.

⁴⁾ D. R. P. 442 342 vom 10. 5. 1917, erteilt 30. 3. 1927.

⁵⁾ Am. Pat. 1 315 542 vom 3. 6. 1916. D. R. P. 437 000 vom 11. 5. 1920.

⁶⁾ Ind. Engin. Chem. 9, 750 [1917].

⁷⁾ Am. Pat. 1 231 123 vom 10. 12. 1915.

⁸⁾ Selbstverständlich war die Sperrflüssigkeit mit dem betreffenden Gas vorher gesättigt worden. Die Chlorvorratsflasche war durch schwarzen Papierbelag gegen Licht geschützt; praktisch trat in den für die Versuche benötigten Zeiten keine Umsetzung zwischen dem Chlor und dem Wasser der Kochsalzlösung ein.

Tabelle I.

Ver- such Nr.	Temp. °	angewandtes Mengen- verhältnis $C_2H_4 : Cl_2$	Mehr- verbrauch an Cl_2 %	Mehr- kondensat %	daraus berechnetes $C_2H_3Cl_3$ %
1	35	1:1,8	107	—	—
2	20	1:1,4	100	26	80
3	20	1:0,8	100	31	94
4	0—10	1:1,1	45	12	38
5	—25	1:0,85	10,7	1	4
6	—40	1:0,8	8	2	8

Tabelle II.

Versuch Nr.	Versuchstemp. °	bei der fraktion. Destill. gingen über		
		83—90° %	90—100° %	über 100° %
1	35	—	7	93
2	20	—	10	90
4	0—10	—	50	50
5	—25	82	10	8
6	—40	81	16	3
C ₂ H ₄ Cl ₂ (rein)		100	—	—

Wie die Versuche zeigen, liegt die günstigste Reaktionstemperatur für die Bildung von Äthylenchlorid bei -25° und darunter. Eine weitere Erniedrigung der Temperatur ist ziemlich belanglos und wäre für die technische Herstellung von Äthylenchlorid nicht anzuraten, da sie mit unnötigen Kosten verknüpft ist.

Weiterhin ist eine Variierung der Mischungsverhältnisse von Äthylen und Chlor in verhältnismäßig weiten Grenzen, wie Versuche 2 und 3 zeigen, ziemlich belanglos, da die Reaktion ihren ganz bestimmten, der betreffenden Temperatur entsprechenden Verlauf zu nehmen scheint. Man kann also durch Anwendung eines Äthylenüberschusses die Äthylenchloridausbeute nicht verbessern.

Interessant ist der genau doppelt so große Verbrauch an Chlor bei 20° (Versuche 2 und 3, vgl. auch 1). Man könnte dieses Ergebnis in zwei Richtungen auslegen: entweder entsteht hier nach Gleichung (2) vorwiegend Trichloräthan, oder es bilden sich neben dem Äthylenchlorid Chlorsubstitutionsprodukte, die nach Menge und Chlorgehalt dem Trichloräthan die Waage halten.

Reaktionsmechanismus der Chlorierung: Die vorstehend wiedergegebenen Versuche gestatten bereits, die Frage zu entscheiden, ob der Addition als Primärreaktion die Substitution als Sekundärreaktion folgt, oder ob etwa beide Reaktionen gleichzeitig und unabhängig voneinander beim Zusammentreffen von Äthylen und Chlor ablaufen.

Für das letztere spricht schon die Tatsache, daß auch bei Anwendung eines Äthylénüberschusses (vgl. Versuche 3, 5, 6) Substitution eintritt. Zur vollständigen Klärung der Frage wurde die Einwirkung von Chlor auf reines Äthylenchlorid untersucht.

Zunächst wurde Chlor bei Zimmertemperatur mit drei l/Std. Strömungsgeschwindigkeit durch 25 g Äthylenchlorid geleitet. Dabei lösten sich 1,7 l = 4,9 g, das sind 20 Gew.-% bezogen auf das angewandte $C_2H_4Cl_2$, 27 Gew.-% Chlorüberschuß, bezogen auf das im $C_2H_4Cl_2$ enthaltene Chlor gegen 100 Gew.-% Chlorüberschuß bei Versuchen 2 und 3. Es handelt sich jedoch hierbei in der Hauptsache um den gewöhnlichen Lösungsvorgang ohne chemische Veränderung.

Weiterhin wurde bei -25° Chlor durch Äthylenchlorid geleitet. Dieses nahm mehr als das 220fache

Volumen, d. i. die doppelte Gewichtsmenge Chlor auf, welches sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zum größten Teil wieder austreiben ließ. Hierbei trat dann wie oben in geringem Maße Substitution ein.

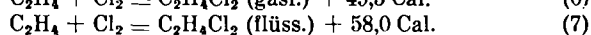
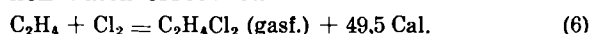
Tabelle III zeigt die Unterschiede in den Siedeanalysen zwischen reinem, bei + 20° mit Chlor behandeltem Äthylenchlorid und dem Reaktionsprodukt von Versuch 2 (bei + 20°).

Tabelle III.

Untersuchtes Produkt	83—90° %	90—100° %	über 100° %
C ₂ H ₄ Cl ₂ (rein)	100	—	—
C ₂ H ₄ Cl ₂ bei 20° mit Cl ₂ behandelt	81	15	4
Versuch 2 bei 20° . .	—	10	90

Die Substitution tritt also direkt beim Zusammenleiten der Gase gleichzeitig neben der Addition ein.

Die Wärmetönung der Äthylenchloridbildung ist eine recht erhebliche. Sie wurde aus thermischen Daten errechnet.



Die Bildungswärme für 1 kg flüssiges Äthylenchlorid aus den Gasen beträgt mithin 586 Cal. Sie fällt um so mehr ins Gewicht, da die spezifische Wärme des Äthylenchlorids verhältnismäßig niedrig ist (0,3 cal/g bei -30°). Bei Ausführung der Reaktion im Großen muß man daher vor allen Dingen für gute Kühlung sorgen und darf die Gase nicht an einer Stelle, sondern muß sie über einen großen Raum verteilt zusammentreten lassen.

Versuche in größerem Maßstabe: Die vorstehend geschilderten Versuche zeigten die Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Temperatur. Der Nachweis der Substitution ergab sich dabei ohne weiteres aus dem Mehrverbrauch an Chlor über den für die Addition nötigen Betrag an Chlor. Die Frage, welche der möglichen Substitutionsreaktionen eintreten, konnte dabei zunächst nicht beantwortet werden, da die geringen Kondensatmengen eine ausreichend genaue Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation nicht gestatteten. Um die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ermitteln zu können, wurden daher Versuche in größerem Maßstabe ausgeführt.

Die dazu verwendete Apparatur (Abb. 2) bestand aus einem kupfernen Röhrengefäß und diente zur Darstellung von Äthylenchloridmengen bis zu 1 kg. Der Reaktionsraum betrug 1,4 l, die Kühlfläche 0,28 m². Durch einen Rührer wurde die

Kühlflüssigkeit ständig durch die Kühlröhren durchgesaugt. Das Endgas passierte einen Schlangenhückflußkühler zur Kondensation der letzten Äthylenchloridnebel.

Die nachstehenden Versuche 7 bis 9 (Tabelle IV) wurden bei einer Äthylenströmungsgeschwindigkeit von 15 bis 20 l/Std. ausgeführt; die Strömungsgeschwindigkeit des Chlors wurde so gewählt, daß noch Äthylen im Endgas war. Die jeweils in einem Versuch dargestellten Kondensatmengen betrugen 300 bis 400 g. Sie wurden mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und wiederholt unter Verwendung einer Widmerkolonne destilliert.

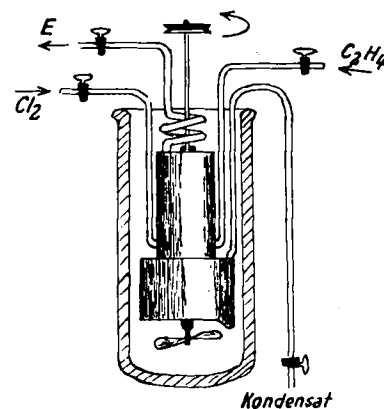


Abb. 2.

Versuch 7. Temperatur: -25° .

35—70°:	Vorlauf	(haupts. 52°)	= 0,8%
82—86°:	Äthylenchlorid	(„ 84°)	= 93,3%
110—120°:	Trichloräthan	(„ 114°)	= 2,2%
130—150°:	Tetrachloräthan	(„ 146°)	= 0,7%
150—200°:			= 1,8%
Rückstand:			= 1,1%

Versuch 8. Temperatur: 0° .

35—80°:	Vorlauf		= 1%
83—86°:	Äthylenchlorid	(haupts. 84°)	= 69%
110—116°:	Trichloräthan	(„ 114°)	= 17%
116—142°:	Tri- + Tetrachloräthan		= 6%
142—150°:	Tetrachloräthan		= 3%
150—210°:			= 3%
Rückstand:			= 1%

Versuch 9. Temperatur: $+20^{\circ}$.

35—82°:	Vorlauf	= 0,6%
82—86°:	Äthylenchlorid	= 28,1%
112—116°:	Trichloräthan	= 50,8%
116—142°:	Tri- + Tetrachloräthan	= 3,3%
142—150°:	Tetrachloräthan	= 4,4%
150—210°:		= 5,1%
Rückstand:		= 7,5%

Teilt man die Zwischenfraktionen im mutmaßlichen Verhältnis unter die Reinfractionen auf, so erhält man die in Tabelle IV zusammengestellten und in Abb. 3 graphisch aufgenommenen Werte.

Tabelle IV.

Fraktion	Versuch bei -25° %	Versuch bei 0° %	Versuch bei 20° %
Vorlauf	1	1	—
Äthylenchlorid	93	69	28
Trichloräthan	2	21	53
Tetrachloräthan	1	4	6
über 150°	3	4	13

Man erkennt deutlich das Abnehmen der Äthylenchlorid- und das Ansteigen der Trichloräthanausbeute mit steigender Temperatur. Letzteres ist bei Zimmer-

temperatur Hauptprodukt. Äthylenchlorid erhält man bei -20 bis -30° in recht guter Ausbeute.

Für die Herstellung im großen dürfte sich ein ähnlicher Apparat wie in Abb. 2 eignen. Kupfer ist jedoch als Werkstoff unbrauchbar, da es auch bei tiefen Temperaturen von dem nebenbei entstehenden Chlorwasser-

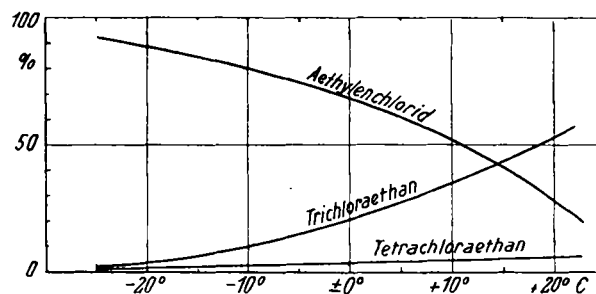


Abb. 3.

stoff im Verein mit immer vorhandenen Spuren von Feuchtigkeit angegriffen wird. Als brauchbare Materialien haben sich Blei und Silber erwiesen.

Zusammenfassung:

1. Äthylenchlorid bildet sich aus Äthylen und Chlor ohne Katalysatoren nur bei tiefen Temperaturen (D. R. P. a.); bei -20 bis -30° beträgt die Ausbeute über 90%; eine weitere Temperaturerniedrigung hat nicht mehr viel Einfluß. Mit steigender Temperatur wird die Ausbeute schlechter.

2. Bei Zimmertemperatur und darüber ist Trichloräthan das Hauptprodukt, womit ein Verfahren zur Herstellung in größerem Maßstabe gegeben ist (D. R. P. a.). Nebenbei entstehen noch Äthylenchlorid und höher gechlorte Produkte.

3. Durch Variierung der Mengenverhältnisse von Äthylen und Chlor kann man die Reaktion nicht in einer bestimmten Richtung leiten, sondern hierfür ist einzig und allein die Reaktionstemperatur ausschlaggebend.

4. Die höher gechlorten Produkte entstehen nicht nachträglich durch die Einwirkung von Chlor auf schon gebildetes Äthylenchlorid, sondern gleich beim Zusammentreffen der Gase Äthylen und Chlor. [A. 180.]

Berichtigung.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei zu meinem Referat „Über den Parachor usw.“, Jahrgang 1929, S. 873, folgendes nachgetragen:

2,2'-Dimethoxy-benzil ist im festen Zustand farblos, geschmolzen ist es gelb; für die bei Zimmertemperatur schwachgelben Lösungen nimmt Schönberg ein Gleichgewicht zwischen farbloser Peroxydform und gelber Diketoform an¹⁾. Sugden findet einen der Diketoform entsprechenden Parachor; da sich seine Messung auf die gelbe Schmelze bezieht, so sind mit ihrem Ergebnis Schönbergs Annahmen vereinbar. Messungen bei einer für die Peroxydform günstigen Gleichgewichtslage stehen noch aus.

A. Sippel.

Quellungsvorgänge bei Celluloseestern.

Von Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. A. Eichengrün, Berlin.

Am 17. Februar sprach im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark Prof. Dr. Heß über obenstehendes Thema. Der Vortrag wird, wie ich höre, in dieser Zeitschrift erscheinen. In Ergänzung meiner kurzen Diskussionsbemerkungen, die ich damals gemacht habe, sei im folgenden einiges über die Quellungsvorgänge bei der Behandlung von Celluloseestern mit Quellungsmitteln auf Grund eigener Erfahrungen mitgeteilt, da ich, ohne Kenntnis der Arbeiten von Heß, seit längerer Zeit

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1174.

in der gleichen Richtung gearbeitet habe. Meine Arbeiten unterscheiden sich aber von denjenigen des Vortragenden dadurch, daß sie nur praktische, nicht wissenschaftliche Ziele verfolgen, und daß sie gerade mit den Celluloseestern ausgeführt worden sind, welche Heß nicht in den Kreis seiner Untersuchung gezogen hat, weil sie, wie er sich ausdrückte, kein „angenehmes“ Verhalten zeigten, nämlich dem Cellit des in Aceton löslichen Cellulosehydroacetates.

Es hat sich bei diesen Versuchen gezeigt, daß die gequollenen Cellulosen ein ganz neuartiges Verhalten zeigen und daß sie gewissermaßen ein viertes Stadium der Verarbeitungsfähigkeit darstellen.

Es war bisher bekannt, Celluloseester zu gelatinieren, zu lösen oder in fester Form, insbesondere in Pulverform, weiterzuverarbeiten. Bei den Lösungen — vom dünnflüssigen Lack bis zur teigartigen Paste — und ebenso bei den gelatinisierten — sogenannten starren Lösungen — ist die Struktur des Celluloseesters selbstverständlich vollkommen verschwunden, die Lösungen trocknen zu filmartigen, strukturlosen Schichten auf, und zwar dauert dieser Trocknungsprozeß bei der Verarbeitung gelatinöser Massen zu dicken Platten unter Umständen Wochen und Monate. Eine Verarbeitung der Cellulose-Derivate in trockenem Zustande, ohne wesentliche Veränderung der Struktur, ist mir vor einigen Jahren dadurch gelungen, daß ich fein verteilte Acetylcellulose oder auch andere Cellulose-Derivate, mit Füllmaterialien gemischt, in heißen Formen, bei Tem-