

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-

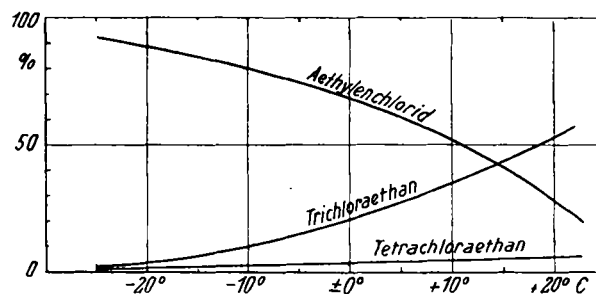


Abb. 3.

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-