

so z. B. in der Salvarsanchemie, bei der chemischen und technischen Ausarbeitung des „Novocain“ und „Nirvanol“, und es verdient hervorgehoben zu werden, daß Stolz auch unlängst zur Chemie des Ephedrins, eines Verwandten des Suprarenins aus dem Pflanzenreiche, wertvolle Beiträge liefern konnte — ein Vierteljahrhundert nach seiner Suprareninarbeit.

Friedrich Stolz hat viele junge Kollegen für die Technik herangebildet. Jeder, der unter seiner Lei-

tung arbeitete, kennt die Lauterkeit seines Charakters, jeder, der ihn um einen Rat angeht, findet einen stets hilfsbereiten, gütigen und bescheidenen Menschen.

Herr Dr. Stolz beabsichtigt am 1. April d. J. seine Tätigkeit in der Industrie niederzulegen und in den wohlverdienten Ruhestand zu treten. Wir wünschen dem Jubilar, der seine Festtage in gewohnter geistiger und körperlicher Frische begehen möge, noch recht viele Jahre ungetrübten Glückes im Kreise seiner Familie.

Bockmühl. [A. 41.]

## Die Herstellung von Glykol durch die Hydrolyse von Äthylenchlorid.

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

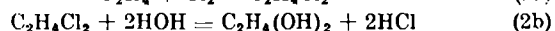
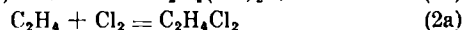
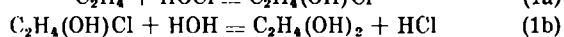
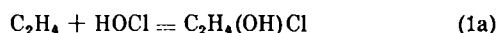
Versuchs-Abteilung der Roehlingschen Eisen- und Stahlwerke A.-G., Völklingen.

(Eingeg. 16. Dezember 1929.)

Seit einigen Jahren wird Glykol, besonders in den Vereinigten Staaten, großtechnisch in zunehmender Menge hergestellt. Als Antiegefriermittel in den Automobilkühlern sowie als Ausgangsmaterial für die Herstellung frostsicherer Dynamite ist es mit dem Glycerin bereits in fühlbaren Wettbewerb getreten. Voraussetzung für einen solchen Wettbewerb ist niedriger Gestehungspreis des Glykols. Dieser hängt im wesentlichen von der Billigkeit der Ausgangsmaterialien sowie von der Einfachheit des Herstellungsverfahrens ab.

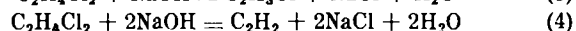
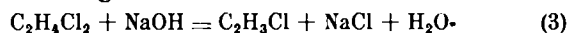
Der Ausgangsstoff für die Glykolerzeugung ist das Äthylen, das besonders in Amerika in den Crackgasen der Erdölindustrie in reichlichem Maße zur Verfügung steht. Aber auch in Europa sind in den letzten Jahren Quellen für äthylenreiche Gase aufgetan worden, und zwar durch die teils schon in Betrieb genommenen, teils noch im Bau befindlichen Stickstoffabriken (Mont Cenis, Hibernia, Ruhrchemie usw.). Diese erzeugen ihr Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch bekanntlich durch teilweise Verflüssigung von Koksofengas. Sie gewinnen dabei eine äthylenreiche Fraktion, die heute wohl meistens unter den Koksöfen verbrannt oder dem Leuchtgas zugemischt wird.

Die Herstellung von Glykol geschieht entweder über Glykolchlorhydrin oder über Äthylenchlorid:



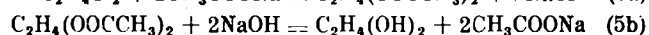
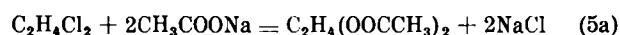
Das im folgenden geschilderte Verfahren handelt von der Darstellung des Glykols aus Äthylenchlorid, da dieses sich bequem in sehr reiner Form aus Äthylen und Chlor bei  $-20$  bis  $-30^\circ$  herstellen läßt.

Die Hydrolyse des Äthylenchlorids geht nun nicht so einfach vonstatten, wie dies Gleichung 2b ausdrückt. Beim Kochen mit Wasser tritt überhaupt keine Reaktion ein, und auch bei Einwirkung von Alkalien bildet sich kein Glykol. Je nach den Bedingungen treten Vinylchlorid oder Acetylen als Hauptprodukt der alkalischen Verseifung auf:

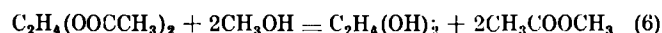


Mit Alkalicarbonaten und Bicarbonaten<sup>1)</sup>, besonders unter Druck<sup>2)</sup>, erhält man zwar Glykol, doch sind die Ausbeuten infolge von Vinylchloridbildung schlecht. Man hat deshalb den etwas umständlicheren Weg gewählt, Äthylenhalogenide durch Behandeln mit Alkali-

salzen organischer Säuren zunächst in die Glykolester<sup>3)</sup> überzuführen, die sich dann leicht und mit guter Ausbeute mit Alkali verseifen lassen:



Die Spaltung des Glykolesters kann man auch durch Alkoholyse bewirken:



wobei sich Glykolesterbildung und Alkoholyse in einer Reaktion<sup>4)</sup> ausführen lassen, man muß dann jedoch das gebildete Methylacetat wieder in Alkaliacetat überführen.

Gegenüber den soeben gekennzeichneten Umwegen scheint die durch Gleichung 2b gekennzeichnete Hydrolyse verlockend einfach zu sein. Daß einfaches Kochen des Äthylenchlorids mit Wasser allerdings nicht zum Ziel führt, war oben bereits gesagt. Der Grund liegt in der zu niedrigen Temperatur, denn Äthylenchlorid siedet schon bei  $84^\circ$ . Zudem bildet es mit Wasser, wie durch Aufnahme der Siedekurve festgestellt werden konnte, ein bei  $72^\circ$  destillierendes konstantes Siedegemisch (80,5%  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  + 19,5%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Man muß die Hydrolyse also bei höheren Temperaturen, d. h. unter Druck vornehmen. Über diese Art der Durchführung finden sich besonders in der älteren Literatur einige Angaben, doch sind die Versuche ausschließlich mit Äthylenbromid, und auch da nur mit wenig Erfolg ausgeführt worden. So erhielt Niederist<sup>5)</sup> aus einem Gemisch von 1 Teil Äthylenbromid und 26 Teilen Wasser durch 130stündiges Erhitzen in einer geschlossenen Sektflasche im siedenden Wasserbad einen fast vollständigen Umsatz, wobei 60% Glykol gebildet wurden. Jeltikow<sup>6)</sup> erhitzte Äthylenbromid mit der 15–20-fachen Menge Wasser auf  $140$ – $170^\circ$  und setzte zur Bindung der entstehenden Bromwasserstoffsäure Bleioxyd hinzu.

Diese Methoden kommen jedoch für eine technische Durchführung der Reaktion nicht in Frage, da sie zu lange dauern, und die Ausbeuten zu gering sind. Weiterhin macht die Hydrolyse des Äthylenchlorids wegen der festeren Bindung der Chloratome bedeutend größere Schwierigkeiten als die Hydrolyse von Äthylenbromid.

<sup>3)</sup> D. R. P. 41 507 vom 8. Januar 1887. D. R. P. 410 857 vom 23. Februar 1917.

<sup>4)</sup> B. T. Brooks und Humphrey, Am. Pat. 1 215 903; Ind. Engin. Chem. 9, 750 [1917]. W. H. Rodebush, Am. Pat. 1 430 324.

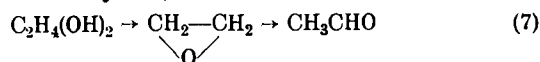
<sup>5)</sup> LIEBIGS ANN. 196, 354.

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 558 [1873].

<sup>1)</sup> Zeller u. Hüfner, Journ. prakt. Chem. (2) 11, 229 [1875].

<sup>2)</sup> H. Hilpert, Am. Pat. 1 206 222 (1916). O. Matter, D. R. P. 299 074 vom 19. April 1916.

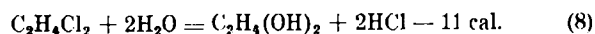
Schließlich wirkt die entstehende Salzsäure zersetzend auf das gebildete Glykol<sup>7)</sup>:



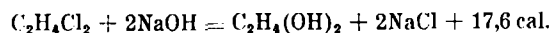
Der gebildete Aldehyd wird weiter zu öligen und harzigen Produkten polymerisiert. Je höher die Salzsäurekonzentration und die Temperatur und je länger die Einwirkungsdauer ist, desto stärker ist die Aldehyd- und Harzbildung.

Kürzlich ist eine Patentanmeldung von Röhms & Haas A.-G., Darmstadt<sup>8)</sup>, veröffentlicht worden, die sich mit der Glykolherstellung aus Äthylenhalogeniden und Wasser befaßt. Das Wesentliche dieser Anmeldung liegt in der Behauptung, daß die entstehende Halogenwasserstoffsäure keinen nennenswerten Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübe. Wie weit diese Behauptung bei Verwendung von Äthylenbromid richtig ist, interessiert im vorliegenden Fall nicht. Für Äthylenchlorid ist sie bestimmt nicht richtig, wie sich aus den nachstehend beschriebenen Versuchen ergibt.

Die Reaktion zwischen Äthylenchlorid und Wasser ist endotherm. Sie wurde aus thermischen Daten berechnet:



Addiert man hierzu die Neutralisationswärme der Salzsäure, so erhält man eine positive Summenreaktion:



**Verseifungsversuche im Bombenrohr:** Zunächst wurde die Hydrolyse von Äthylenchlorid im Bombenrohr ausgeführt und der Verlauf bei verschiedenen Temperaturen beobachtet.

5 cm<sup>3</sup> = 6,3 g Äthylenchlorid und 25 cm<sup>3</sup> Wasser (11faches der stöchiometrischen Menge) wurden zusammen mit einem Thermometer in ein Bombenrohr von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt eingeschmolzen. Das Bombenrohr wurde in ein beheiztes Glycerinbad gestellt, und zwar so weit, daß nur der mit Flüssigkeit gefüllte Teil eintauchte. Dabei kam das spezifisch schwerere Äthylenchlorid zum Sieden und seine Dämpfe perlt durch die darüber stehende Wassersäule hindurch, kondensierten sich im oberen Teil des Bombenrohres und liefen wieder zur Flüssigkeit zurück. Die ganze Apparatur stand in einem starkwandigen, innen beleuchteten Holzkasten, der mit einer starken Glasscheibe zur Beobachtung der Reaktion versehen war.

Um das Einsetzen der Reaktion zu beobachten, wurde das Reaktionsgemisch nach Zugabe eines Tropfens Methylorange langsam erhitzt. Bei 120° trat Umschlag in Orange ein, das bei 130° allmählich in Rot überging. Nach einstündigem Erhitzen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ergab Titration der entstandenen Salzsäure die nachstehenden Umsatzmengen (Tabelle 1):

Tab. 1.

Temperatur	Umsatz in % nach 1 std. Erhitzen
120°	—
160°	8
170°	18
180°	34

Weiterhin wurde die umgesetzte Menge Äthylenchlorid als Funktion der Zeit bestimmt (Tabelle 2).

Tabelle 1 zeigt das bekannte Gesetz, wonach sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur-

steigerung um 10° etwa verdoppelt. Wie Tabelle 2 zeigt, läßt die Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitender Reaktionsdauer immer mehr nach. Zu erwarten wäre eigentlich, daß bei dem großen Wasserüberschuß

Tab. 2.

	bei 170° %	bei 180° %
nach 1/2 Std.	8	
" 3/4 "		31
" 1 "	18	
" 1 1/2 "		41
" 2 "	28	
" 2 1/2 "		61

die Reaktionsgeschwindigkeit immer dieselbe bliebe, denn an der Reaktion beteiligt sich nur der gelöste Teil des Äthylenchlorids. Sobald etwas davon hydrolysiert ist, löst sich neues Äthylenchlorid nach, so daß seine Konzentration konstant bleibt, nämlich gleich der Löslichkeit des Äthylenchlorids. Diese Konstanz gilt so lange, als noch Äthylenchlorid als Bodenkörper da ist, und solange die Lösungsgeschwindigkeit größer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit. Letzteres ist aber nur bei guter Rührung der Fall. Durch die Bildung von Nebenprodukten mit hohem Dampfdruck (Acetaldehyd) läßt aber die Intensität des Siedens und die Durchmischung nach, und damit nimmt auch die Lösungsgeschwindigkeit ab. So ist es zu erklären, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitender Reaktion immer mehr nachläßt.

Um die unerwünschte Aldehydbildung bei der Äthylenchloridverseifung näher zu studieren, wurde Glykol mit verdünnten Salzsäuren verschiedener Konzentration unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorhergehenden Versuchen erhitzt. Dabei gab 0,8%ige Salzsäure bei 170° nach 4 Stunden nur einen schwachen Aldehydgeruch, während bei 180° unter gleichen Bedingungen schon eine schwache Trübung auftrat. Mit 3%iger Salzsäure trat dagegen schon nach 2 Stunden eine Trübung auf, und nach 4 Stunden hatte sich ein braunes Öl gebildet, das bei noch längerer Einwirkung in schwarzes Harz überging. Durch Neutralsalze (Natrium-, Kalium-, Calciumchlorid) wird die zersetzende Wirkung der Salzsäure noch etwas verstärkt.

Man kann mithin die Verseifung des Äthylenchlorids mit Wasser ausführen, muß aber durch öfteres Zusetzen von Alkalilauge dafür Sorge tragen, daß die Salzsäurekonzentration möglichst nicht über 1% steigt. Die Verseifung wurde deshalb zunächst wie folgt ausgeführt:

Etwa alle halbe Stunde wurden die Bombenrohre abgekühlt, an der Spitze geöffnet und mit einer feinen Tropfpipette so viel konzentrierte Kalilauge zugesetzt, daß die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagierte. Dies wurde so oft wiederholt, bis praktisch keine Verseifung mehr stattfand. Nach 4 1/2 stündiger Reaktionsdauer wurden die Inhalte der Bombenrohre vereinigt und auf Glykol verarbeitet. Die Ausbeute betrug 60%. An Nebenprodukten wurde ein bei 85–90° siedendes Öl und ein um 100° mit Wasser übergehender Stoff von brennendem Geschmack gefunden; die Mengen reichten zur Identifizierung nicht aus.

**Verseifungsversuche im Autoklaven:** Nach der Orientierung durch die geschilderten Bombenversuche wurden die nachstehend beschriebenen Autoklavenversuche ausgeführt mit dem Ziel, die Bedingungen für die bestmöglichen Ausbeuten an Glykol zu ermitteln (Apparatur s. Abb. 1).

<sup>7)</sup> Vgl. K. Krassuski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 33, 791.

<sup>8)</sup> Deutsche Anmeldung R 66 936 vom 5. März 1926, bekanntgemacht 1. August 1929. Franz. Pat. 629 204.

Der etwa 3 l fassende Autoklav A wurde mit 200 cm<sup>3</sup> Äthylenchlorid und 2 l Wasser beschickt, zugeschraubt und in den elektrischen Ofen O gesetzt, durch den er etwa zu  $\frac{3}{4}$  seiner Höhe beheizt wurde. Das herausragende obere Drittel wirkte

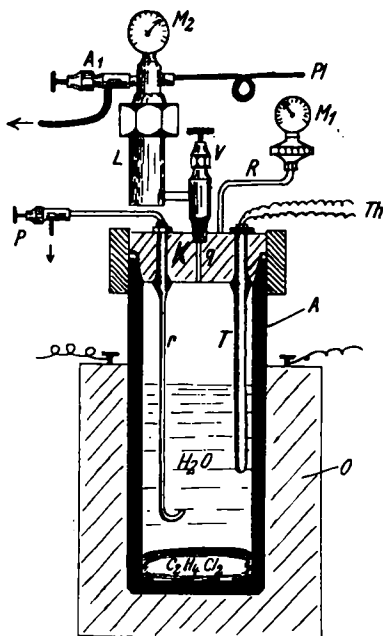


Abb. 1.

als Rückflußkühler für das siedende Äthylenchlorid. Das Thermoelement Th diente zur Messung der Temperatur, das Manometer M<sub>1</sub> zur Messung des Druckes. Der Autoklav und der Konus K nebst dem Kanal q waren innen mit Silber belegt. Ebenso waren die Röhren R und r und das Thermoelement-Schutzrohr T aus Silber; das Manometer M<sub>1</sub> war mit einer Silberschutzplatte versehen. Durch das Röhren r und das Ventil P wurden von Zeit zu Zeit Proben genommen, um durch Titration die jeweilige Salzsäurekonzentration zu bestimmen. Daraus wurde die Menge des zuzusetzenden Alkalis berechnet. Nunmehr wurde aus dem Laugen-

gefäß über das Ventil V eine bestimmte Menge 13-norm. Kalilauge in den Autoklaven gedrückt, aber nur so viel, daß das Reaktionsgemisch noch einige Zehntel-% Salzsäure enthielt. Die Dosierung der Kalilauge geschah derart, daß bei geschlossenem Ventil V eine bestimmte Menge Lauge (125 cm<sup>3</sup>) durch Preßluft von Pl unter einem bestimmten Druck (40 at) gesetzt und durch vorsichtiges Öffnen des Ventils solange Kalilauge tropfenweise in den Autoklaven gelassen wurde, bis der Druck im Laugengefäß um die der zuzusetzenden Laugenmenge entsprechende Anzahl Atmosphären gefallen war.

Der Versuch war beendet, wenn keine Salzsäure oder nur noch wenig gebildet wurde. Dann wurde abgekühlt, neutralisiert, das eventuell gebildete Gas durch das Ventil A<sub>1</sub> bei offenem Ventil V abgelassen, im Gasometer über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen und analysiert. Das Reaktionsprodukt wurde aus einem geräumigen Kolben destilliert. Zuerst wurden der Aldehyd und nicht verseiftes Äthylenchlorid aufgefangen, dann wurde das Wasser abdestilliert bis zur beginnenden Salzausscheidung. Durch Zusatz von Alkohol wurde die Ausscheidung noch vermehrt, das Salz wurde abgenutzt und mit Alkohol gewaschen, das Filtrat wieder eingedampft usw. bis alles Salz ausgeschieden und das Wasser abdestilliert war. Das noch etwas Wasser, Alkohol und Aldehydharze enthaltende Rohglykol wurde im Vakuum rektifiziert.

Der Aldehyd wurde durch Versetzen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Titration der freigemachten Salzsäure, das Vinylchlorid (im Restgas) durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure bestimmt.

Die Ergebnisse der Autoklavenversuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tab. 3.

Vers.-Nr.	Temp.	Mittl. Normalkonz. d. HCl	Umsatz i. d. 1. Std.	Umsatz ber. a. verbr.		Ausbeute, bez. a. verbr. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>				Differenz zwischen verbr. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> u. KOH
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	KOH	Glykol	Aldehyd	Vinylchlorid	Defizit	
1	150	0,2	18	95	85	65	3	7	25	10
2	160	0,2	35	64	61	68	4	2	26	3
3	165	0,3	44	100	91	70	2,5	8	20	9
4	165	0,6	46	92	86	71	2,5	4	23	6
5	170	1,5				37	viel	0,3		

Man erkennt daraus das Ansteigen der Aldehyd- und das Sinken der Vinylchloridbildung bei steigender

Salzsäurekonzentration. Auffällig ist das Eintreten der Vinylchloridbildung trotz der ständig sauren Reaktion der Lösung. Sie erklärt sich durch vorübergehendes Alkalischwerden der Lösung an der Stelle, wo die Alkalilauge in die Lösung eintropfte. Nach den gegebenen Umständen des Versuches konnte dieser Übelstand nicht vermieden werden.

Bei allen Versuchen ergab sich beim Zusammenrechnen der Prozente (bezogen auf verbrauchtes Äthylenchlorid) ein Defizit von 20–25%; die verbrauchte Alkalilauge entsprach bis auf wenige Prozente dem verbrauchten Äthylenchlorid; die Differenz zwischen dem verbrauchten Äthylenchlorid und dem verbrauchten Alkali ist z. T. auf die Vinylchloridbildung zurückzuführen. (Hierzu wird nur halb soviel Alkali verbraucht, wie zur Neutralisation der Salzsäure aus 1 Mol. Äthylenchlorid.) Dieses Defizit ist, abgesehen von kleineren Glykolverlusten, bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, auf nicht gefaßten (teils verflüchtigten, teils verharzten) Aldehyd zurückzuführen. Die beste Glykolausbeute (70%) erhält man bei 160 bis 170°, wenn man die Salzsäurekonzentration unter  $\frac{1}{2}$ -n (1,8% HCl) hält.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Anfang bedeutend größer als bei den Bombenrohrversuchen, doch fängt sie auch hier bald an zu sinken, da die Intensität des Siedens und damit der Durchmischung infolge der Druckbildung durch Aldehyd und Vinylchlorid nachläßt. Will man die Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Fällen bei ein und derselben Temperatur vergleichen, so darf man sie nicht auf den Bodenkörper, sondern muß sie auf das gelöste Äthylenchlorid beziehen; man muß also rechnen:

cm<sup>3</sup> umgesetztes Äthylenchlorid pro l Flüssigkeit.

Dann beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit in der ersten Stunde:

beim Bombenversuch (160°): 16 cm<sup>3</sup>/l Flüssigkeit,  
beim Autoklavenversuch (160°): 35 cm<sup>3</sup>/l Flüssigkeit.

**Großversuche im Rührautoklaven:** Durch die in Abb. 2 abgebildete Apparatur sollten die Mängel des Autoklaven (Abb. 1) teilweise ausgeschaltet werden, denn durch das Rühren war man nicht mehr auf die Durchmischung infolge des Siedens angewiesen, und weiterhin hatte man nicht mehr in dem Maße ein lokales Alkalischwerden der Flüssigkeit durch die zugesetzte Alkalilauge zu befürchten; die Vinylchloridbildung mußte also zurückgehen.

Der emaillierte, gut isolierte Autoklav A hatte bis zum Flansch einen Rauminhalt von 150 l. Der Raum unter der Deckelwölbung wurde als Gasraum freigelassen. Der Deckel war mit einem Mannloch, einem Manometer (mit Silberschutzplatte) und einem Gasablaßventil ausgestattet. Der mit Schaufeln versehene Rührer R war bis zur Stopfbüchse emailliert, die Tourenzahl betrug 40 bis 50 pro Min. Die Abdichtung der Rührerwelle in der 40 cm langen Stopfbüchse geschah durch einen Weichbleiring, zwei Hartbleiringe, einige Weißmetallringe (alle konisch aufeinander eingepaßt) und darüber gepackter Bleiwolle mit Graphit und mit Öl und Mennige getränkter Asbestschnur. In dieser Stopfbüchse saß wieder eine kleinere zur vollständigen Abdichtung. Das ganze war mit Wasser gekühlt.

Die kleinen Druckgefäße C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> von 10 bzw. 4,5 l Inhalt dienten für Natronlauge und Äthylenchlorid; beide Flüssigkeiten wurden in der vorstehend bei den Autoklavenversuchen beschriebenen Weise mit Preßluft in den Rührautoklaven gedrückt.

Die Beheizung des Autoklaven geschah durch direkten Dampf von 20 at (210 bis 220°), der in dem Dampfkessel D erzeugt wurde. Die Dampfzufuhr ließ sich durch das Ventil d so regeln, daß sich die durch das Thermometer T gemessene Tem-

peratur auf 1 bis 2° konstant hielt. Um über die im Rührautoklaven enthaltene Flüssigkeitsmenge jederzeit im klaren zu sein (was für die Titration der Proben erforderlich war), wurde ständig, je nach dem Dampfverbrauch, aus dem graduieren Wasserbehälter W Wasser in den Dampfkessel gepumpt, und

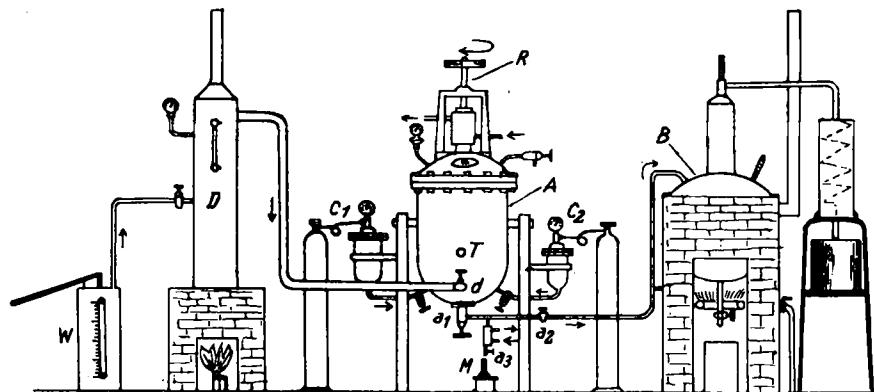


Abb. 2.

der Wasserstand in diesem immer auf derselben Marke gehalten.

Die Proben zur Überwachung der Reaktion wurden bei  $a_3$  durch Öffnen des Ventils  $a_1$  entnommen. Vor dem Hahn  $a_3$  befand sich ein kleiner Kühler, um das Verdampfen der Proben zu verhindern. Es wurde immer  $\frac{1}{10.000}$  des jeweiligen Flüssigkeitsinhaltes mit normaler Natronlauge titriert, und dementsprechend konzentrierte Natronlauge eingepreßt. Durch wiederholtes Einpressen von Äthylchlorid konnte man die Glykolkonzentration steigern. Das Ende der Reaktion war damit gegeben, daß der Autoklav durch die eingedrückten Flüssigkeiten und den kondensierten Heizdampf voll war. Das neutrale Reaktionsprodukt wurde darauf durch Öffnen der Ventile  $a_1$  und  $a_2$  und Schließen von  $a_3$  durch den eigenen Dampfdruck in die kupferne Destillierblase B (Inhalt 200 l)

gedrückt, in der es bis zur beginnenden Salzausscheidung eingedampft wurde. Der Blasenrückstand wurde auf Glykol verarbeitet.

Mit dem beschriebenen Rührautoklaven gelang es, die Vinylchloridbildung zurückzudrängen und die Glykolausbeute (bei 160–170°) auf 75% zu steigern. Um eine angemessene Reaktionsgeschwindigkeit (1,5–2 kg Glykol pro Stunde auf 100 l Flüssigkeit) zu erzielen, mußte das Reaktionsgemisch 4–5% Äthylchlorid enthalten.

Es wurde auch versucht, an Stelle von Natronlauge Kalkgemisch und Kalkbrei zu verwenden, doch stellten sich, abgesehen von der schwierigen Dosierung und Einspeisung, Schwierigkeiten bei der Trennung des Glykols vom gebildeten Chlorcalcium ein. Glykol wird von Chlorcalcium noch fester als Wasser zurückgehalten und läßt sich auch im Vakuum nicht abdestillieren. Nur beim Durchleiten eines kräftigen Dampfstromes kann man es — jedoch nur sehr unvollständig — abtreiben. Dieser Übelstand ist wohl auch einer der Gründe dafür, daß alle bisher bekannten Verfahren mit Alkalisalzen arbeiten.

Bei einer technischen Ausführung des neuen Verfahrens (D. R. P. a.) läge aber in der Verwendung der teuren Alkalilauge kein Nachteil, da das gebildete Chloralkali immer wieder in die Chlorkalielektrolyse zurückkehrt, die schon allein für die Herstellung des zur Äthylchloridgewinnung nötigen Chlors unumgänglich ist. Der große Vorzug des neuen Verfahrens liegt aber in seiner großen Einfachheit, nämlich der direkten Überführung von Äthylchlorid in Glykol. [A. 188.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die Viscositätskennzahlen bituminöser Stoffe und deren gesetzmäßige Beziehungen untereinander.

(Das Kennliniensystem nach Hoepfner-Metzger.)

Von Dr.-Ing. HANS METZGER, Danzig-Langfuhr,

1. Assistent an der Straßenbauforschungsstelle Ostpreußen.

(Eingeg. 16. Dezember 1929.)

Teere und Asphalte sind Substanzen mit der besonderen Eigenart, keinen Schmelzpunkt im üblichen Sinn zu besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie meist weder völlig erstarrt noch völlig dünnflüssig, sondern befinden sich in einem „halbflüssigen“ Zustand. Der Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand vollzieht sich infolgedessen derart, daß die Substanzen „erweichen“ statt zu schmelzen.

Der Grund hierfür ist bekanntlich darin zu suchen, daß diese Stoffe, ähnlich wie z. B. Fette und Wachse, Gemische kompliziert zusammengesetzter Komponenten darstellen, deren Schmelzpunkte oft weit auseinander liegen, so daß die durch Temperaturänderung bedingte physikalische Zustandsänderung sich über ein mehr oder minder großes Temperaturintervall erstreckt<sup>1)</sup>.

Neben der Klebefähigkeit mag gerade diese Eigenschaft es gewesen sein, die diese Stoffe schon seit alter Zeit als Bindemittel begehrt gemacht hat, und in neuerer Zeit nimmt ihre Verwendung, insbesondere für

Straßenbauzwecke, immer mehr zu. Durch geeignete Auswahl, Herstellungsverfahren und Einbauweisen soll erreicht werden, daß diese Stoffe im Gefüge der Straßendecke selbst in stärkster Winterkälte eine gewisse Elastizität bewahren, ohne völlig starr und spröde zu werden und ohne, auch bei hoher Sommertemperatur, völlig dünnflüssig zu werden, d. h. zu fließen.

Dadurch ergab sich von selbst, daß sich die Prüfung bituminöser Massen auf ihre Eignung in erster Linie damit befaßt, den Grad der Zähflüssigkeit, die Viscosität, bei verschiedensten Temperaturen zu ermitteln.

Am meisten interessieren nun die Viscositätsverhältnisse dieser Straßenbaustoffe innerhalb der Temperaturgrenzen, mit denen man auf der Straße zu rechnen hat, also zwischen etwa  $-10^{\circ}$  bis  $+55^{\circ}$ . Da aber innerhalb dieses Bereiches die für viskose Stoffe üblichen Viscositätsmessungen, vornehmlich die nach Engler, meist versagen, war man genötigt, für diese Substanzen spezielle Untersuchungsanordnungen zu schaffen. Im Gegensatz zur Viscositätsbestimmung nach Englergraden, die einen unmittelbaren Vergleich zur Dünnflüssigkeit

<sup>1)</sup> Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden III, 542 [1923].