

- b) *Bicyclo-[2,2,2]-octan-Reihe.*
- z) Cyclohexadien und seine Homologen als Komponenten.
- 3) Synthese des Cantharidins und der Cantharsäure.
- γ) Cyclohexadien-Derivate und Acetylen-dicarbon-säureester; thermischer Zerfall der Addukte unter Bildung von Benzol-Abkömmlingen.
- δ) Diensynthesen mit cyclischen Terpenen und mit Harzsäuren; die Addukte des α -Terpinens und der Abietinsäure mit Maleinsäureanhydrid als Lackgrundstoffe.
- ε) Diensynthesen in der Sterin-Reihe; Anlagerungen an den Ergosterin-Typus; Synthese des 22-Dihydro-ergosterins durch reversible Blockierung des konjugierten Systems. „Fraktionierte Diensynthese“ und Isolierung der D-Vitamine. Verlauf der Diensynthese mit Vitamin D₂.

ζ) Diensynthesen mit Anthracen und höher kondensierten Aromaten.

η) Diensynthesen mit N-haltigen hexacyclischen Dienen: Additionen an Thebain und an Dihydro-pyridine.

- c) *Bicyclo-[2,2,3]-nonan-Reihe.*

d) *Verbindungen mit Sauerstoff als Brückenglied.*

- z) Das Furan als Dienkomponente; Aufbau von Endo-oxo-Verbindungen.
- δ) Diensynthesen mit Cumalinen; das Verhalten des γ -Pyrons bei der Diensynthese.

11. Der entstehende Sechsring ist heterocyclisch.

1. Pyran- und Chroman-Reihe.

2. Pyridin-Reihe.

3. o-Diazin-Reihe.

4. p-Diazin-Reihe.

Eingelegt, 8. September 1941. (A. 86.)

Die thermischen Eigenschaften aller Fluorchlor-Derivate des Methans*

Von Dr. G. SEGER, Kältetechnisches Institut der T. H. Karlsruhe

Die wichtigen Forderungen, die man an ein ideales Kältemittel stellen muß, daß es nicht feuergefährlich und nicht giftig sein soll, wurden von den klassischen Kältemitteln — Ammoniak, Schwefeldioxyd und Chlormethyl — nicht in ausreichendem Maße erfüllt. Grundlegende Arbeiten des belgischen Forschers F. Swarts in Gent sowie der Amerikaner Thomas Midgley und Albert L. Henne zeigten, daß sich verschiedene Fluorchlor-Derivate aliphatischer Kohlenwasserstoffe als Kältemittel besonders eignen. Wegen der Vielzahl der möglichen Verbindungen dieser Art kann jedoch in absehbarer Zeit mit genauen Meßwerten der thermischen Eigenschaften aller dieser Derivate nicht gerechnet werden. Für die Beurteilung eines Kältemittels ist jedoch die Kenntnis dieser Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Es wurde daher versucht, durch Wahl geeigneter Koordinaten und geeigneter Näherungsgleichungen aus den gemessenen Werten einiger Methan-Derivate einfache Gesetzmäßigkeiten zu finden, mit Hilfe derer sich die bisher unbekannten thermischen Eigenschaften anderer Fluorchlor-Derivate des Methans bestimmen ließen. Es wurden zu diesem Zweck alle verfügbaren Meßwerte systematisch zusammengestellt und kritisch gesichtet, was vor allem wegen der Widersprüche und der Unstimmigkeiten, die an mehreren Stellen auftraten, erforderlich war.

Dabei konnte zunächst bestätigt werden, daß durch Auftragen der gemessenen Siedetemperatur T_s einer Reihe von Fluorchlor-Derivaten über der Anzahl der Fluor-Atome sich jeweils bei Derivaten mit gleicher Anzahl von Wasserstoff-Atomen fast genau gerade Linien ergaben, die nahezu parallel zueinander verlaufen. Auch bei der Auftragung der Siedetemperatur über dem Molekulargewicht μ (Abb. 1) ergaben sich für alle Derivate ähnliche einfache Gesetzmäßigkeiten. Auch hier liegen die Siedepunkte der Derivate mit gleicher Anzahl von Wasserstoff-Atomen jeweils angenähert auf Geraden, die unter sich nahezu parallel sind. Mit Hilfe dieser Erkenntnis wurden die im folgenden aufgeführten wahrscheinlichen Werte der Siedepunkte T_s und entsprechend der kritischen Temperaturen T_k (Abb. 2) ermittelt.

gewicht μ (Abb. 1) ergaben sich für alle Derivate ähnliche einfache Gesetzmäßigkeiten. Auch hier liegen die Siedepunkte der Derivate mit gleicher Anzahl von Wasserstoff-Atomen jeweils angenähert auf Geraden, die unter sich nahezu parallel sind. Mit Hilfe dieser Erkenntnis wurden die im folgenden aufgeführten wahrscheinlichen Werte der Siedepunkte T_s und entsprechend der kritischen Temperaturen T_k (Abb. 2) ermittelt.

Tabelle 1.

Wahrscheinliche Werte der Siedepunkte und der kritischen Temperaturen.

Formel	Molekulargewicht	Siedepunkt °C	Krit. Temp. °C
CH_4	16,03	-161,37	-82,8
CH_3Cl	50,48	-23,74	143
CH_2Cl_2	84,93	40,0	239
CHCl_3	119,38	61,2	263
CCl_4	153,83	76,7	283
CH_3F	34,02	-78	45
CH_2FCl	68,47	-9	154
CH_2FCl_2	102,92	8,9	178
CFCl_3	137,37	23,7	198
CH_2F_2	52,02	-60	67
CH_2ClF	86,46	-40,8	96
CF_2Cl_2	120,91	-29,8	111,5
CF_2ClF	70,01	-90	15
CF_3Cl	104,46	-80,5	30
OF_2	88,00	-130	-49

Für die Bestimmung der Flüssigkeitswichte und ihrer Temperaturabhängigkeit wurden nach Sugden die Molekularvolumina am absoluten Nullpunkt additiv aus den Atomvolumina zusammengesetzt. Mit Hilfe des nach Sugden

für alle Stoffe ermittelten konstanten Verhältnisses

der kritischen

Wichte γ_k zur Flüssigkeitswichte γ_0

am absoluten Nullpunkt ergaben sich

die kritischen

Wichten (Tab. 2).

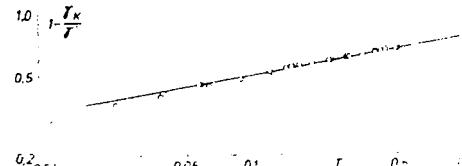


Abb. 3.

Schließlich führte die Anwendung des Korrespondenzgesetzes, nach welchem für alle Stoffe γ_k/γ' eine Funktion von T/T_k sein muß, in recht guter Übereinstimmung mit den Meßwerten (Abb. 3) für alle Derivate auf die gemeinsame Gleichung

$$1 - \gamma' = 0.73 \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^{0.168}$$

Bei bekanntem γ_k ist somit die Flüssigkeitswichte γ' als Funktion der Temperatur T gegeben. Bei bekannten Werten von γ' läßt sich mit Hilfe des Gesetzes von der geraden Mittellinie die Wichte von trocken gesättigtem Dampf γ'' ebenfalls als Funktion der Temperatur ermitteln.

Tabelle 2.
Werte der kritischen Wichte in kg/l.

	γ_k (gemessen)	γ_k (berechnet)	γ_k (gemessen)	γ_k (berechnet)
CH_4	0,1623	0,164	CH_2FCl_2	0,522
CH_3Cl	0,37	0,355	CFCl_3	0,554
CH_2Cl_2	—	0,456	CH_2F_2	—
CHCl_3	0,496	0,518	CH_2ClF	0,525
CCl_4	0,516	—	CF_2Cl_2	0,572
CH_3F	0,5576	0,500	CF_2ClF	—
CH_2Cl	—	0,308	CF_3Cl	0,580
CF_2Cl	—	0,443	OF_2	0,598

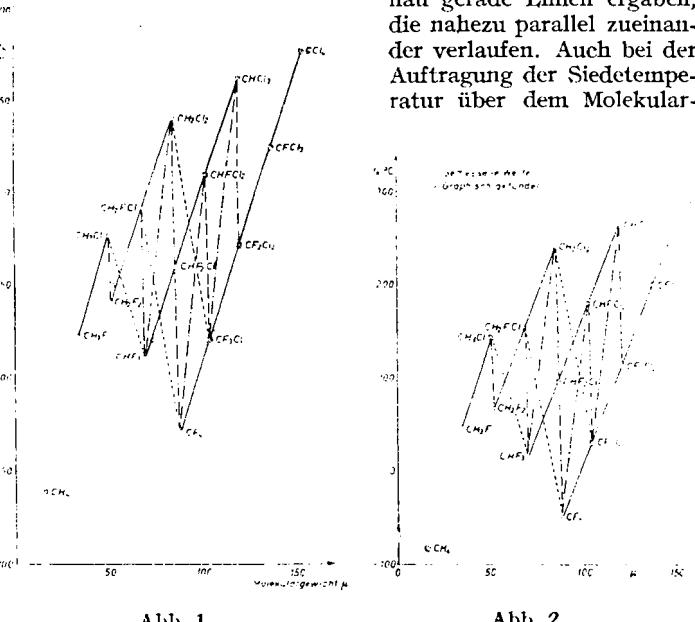


Abb. 1.

Abb. 2.

* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beilage zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 48“ und hat einen Umfang von 12 Seiten, einschl. 17 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 14. März 1942 Sonderpreis von RM. 8,80 statt RM. 4,40. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyschstraße 37.

Für die Darstellung der Dampfdruckkurve wurde neben der bekannten Form $\log p = a - b/T$ auch die von Henglein vorgeschlagene Beziehung $\log T_x = a_{II} \log T_{H_2O} - b_{II}$ die für gleiche Drucke beim Vergleich eines Stoffes x mit einem Vergleichsstoff, z.B. H_2O gilt, angewandt. Die Stoffkonstanten a_{II} und b_{II} lassen sich bei bekannter Troutonscher Konstante μ_s/T_s und bekannter Siedetemperatur T_s für jeden Stoff ermitteln; man findet $a_{II} = (\mu_s/T_s)_x$ und $b_{II} = -2,57189 a_{II}$. Die Werte der Troutonschen Konstante sind dabei aus der Darstellung der μ_s/T_s -Werte im Dreieckschema über der Anzahl der Chlor- bzw. der Fluor-Atome (Abb. 4) durch Inter- bzw. Extrapolation gewonnen. Als Kontrolle wurden auch Werte der Verdampfungswärme r_s am Siedepunkt aus der vereinfachten Clausius-Clapeyronischen Gleichung $r = A(T_k - T)^n \frac{d \ln P}{dT}$ bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme wurde mit Hilfe der Thiesenschen Gleichung $r = A(T_k - T)^n$ dargestellt. Dabei zeigte sich, daß der Exponent n der Thiesenschen Gleichung für alle Methan-Derivate den einheitlichen Wert $n = 3/8$ erhält. Mit dem einen bekannten Wert r_s aus der Troutonschen Konstante (Tabelle 3)

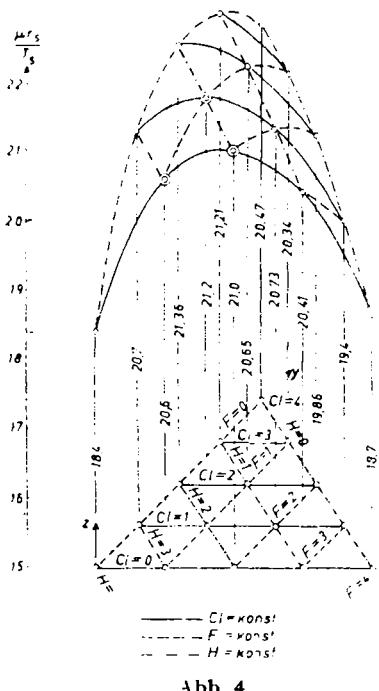


Abb. 4.

vereinfachten Clausius-Clapeyronischen Gleichung $r = A(T_k - T)^n \frac{d \ln P}{dT}$

bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme wurde mit Hilfe der Thiesenschen Gleichung $r = A(T_k - T)^n$ dargestellt. Dabei zeigte sich, daß der Exponent n der Thiesenschen Gleichung für alle Methan-Derivate den einheitlichen Wert $n = 3/8$ erhält. Mit dem einen bekannten Wert r_s aus der Troutonschen Konstante (Tabelle 3)

ist somit die Verdampfungswärme und ihre Temperaturabhängigkeit für jeden dieser Stoffe gegeben

Tabelle 3.

Werte der Verdampfungswärme r_s in kcal/kg.			
CH_4	128,3	$CFCl_3$	43,99
CH_3Cl	102,25	CH_2F_2	86,1
CH_2Cl	78,74	CH_2Cl_2	55,7
$CHCl_3$	59,4	CF_3Cl	40,4
Cl_2	46,42	CHF_3	53,42
CH_2F	118,5	CF_2Cl	35,8
CH_2ClF	81,55	CF_3	31,0
$CHFCI_2$	57,7		

Am schwierigsten war die Voraussage der spezifischen Wärme der flüssigen Stoffe, denn hierfür existieren noch keine genauen Gesetze. Empirisch wurde gefunden, daß die spezifische Wärme der Flüssigkeit c' im Bereich der reduzierten Temperaturen $\delta = T/T_k$ von 0,5 bis 0,75 praktisch konstant ist und sich als Funktion des Molekulargewichts μ darstellen läßt; es ist $c' = 3,571 \mu^{-0,5704}$. Auch die spezifische Wärme der Dämpfe wurde graphisch ermittelt; es wurde μ_{cp0} wiederum als Funktion des Molekulargewichts für 0° und 100° aufgezeichnet. Die so gewonnenen Werte stimmen recht gut mit den neu ermittelten von Justi aus spektroskopischen Daten berechneten überein.

Mit diesen Werten sind die wesentlichen zur Beurteilung eines Kältemittels nötigen thermischen Eigenschaften aller Fluorchlor-Derivate des Methans bekannt. Die Fluorchlor-Derivate gesättigter Kohlenwasserstoffe und ihre technische Verwendbarkeit sind von R. Planck behandelt und erscheinen als Beiheft zur Zeitschrift des VDCh Nr. 44, im Auszug in der Chem. Fabrik 14, 429 [1941]. *Endeg. 3. Dezember 1941. FA. 92.*

Berichtigung.

In dem Aufsatz von A. Zart „Hochfeste Fasern und ihre Gebrauchsfähigkeit“ in Heft 1/2 dieser Zeitschrift muß auf Seite 12 in Tabelle 2, 1. Spalte, die Angabe „in % der doppelten Reißfestigkeit“ nicht wie jetzt hinter dem Wort „Dauerbiegezahl“ stehen, sondern vielmehr hinter dem darüberstehenden „Schlingenfestigkeit“; denn diese ist es, welche in % der doppelten Reißfestigkeit aufgeführt wird.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H. („Z. K. R.“). 3. Forschungstagung*

Wolmar, 20. und 21. Oktober 1941

Dr. E. Franz, Schwarza: Beitrag zur nationalwirtschaftlichen Bedeutung der Zellwollforschung.

In quantitativer Hinsicht erscheint nach Einbeziehung eines Teiles des europäischen Rußland die textile Versorgung des europäischen Wirtschaftsraumes und — in Anbetracht des ständig wachsenden Verbrauches der einzelnen europäischen Völker — auch die Zukunft der Zellwollindustrie gesichert. Was die Qualität anbelangt, so ist, da die Hälfte der jetzt in Europa verarbeiteten Textilfaser auf synthetischem Wege erzeugt wird, von entscheidender Bedeutung, ob es möglich erscheint, den Gütewert der Naturfasern zu erreichen oder sogar zu übertreffen. Zur Vermeidung der Schädigung des Wäschestandards durch die heute benutzten alkalireicheren Waschmittel ist die großtechnische Einführung der neuen Verfahren zur Herabsetzung der Alkalilöslichkeit der Zellwolle möglichst zu beschleunigen. In wirtschaftlicher Beziehung werden folgende Aufgaben bearbeitet: 1. Ersatz der etwa 10 Mio. t für die Zellwollindustrie verwandten Holzes durch schnellwüchsige Ein- und Mehrjahrespflanzen zur Entlastung der deutschen Forstwirtschaft; 2. Überführung der beim Zellstoffaufschluß entstehenden, heute vernichteten etwa 2 Mio. t Lignin und sonstiger Begleitstoffe in wertvolle Produkte, wie Eiweiß; 3. Gebrauchswertsteigerung der Zellwolle und damit des deutschen Wäsche- und Bekleidungsbestandes; 4. Ausarbeitung von arbeitsparenden Maschinen für die Weiterverarbeitung, um einen wesentlichen Teil der 3 Mio. Arbeitskräfte, die im Dienst der Erzeugung und des Vertriebes von Textilien stehen, für andere Aufgaben frei zu machen.

Staatsrat Dr. W. Schieber, Schwarza: Gebrauchswertsteigerung bei Textilien durch Verwendung hochwertiger Zellwollen bei sachgemäßer Verarbeitung und Behandlung.

Vortr. berichtet zusammenfassend über die bei jahrelanger Reklamationsprüfung und Untersuchungstätigkeit der textiltechnologischen Abteilung der Thüringischen Zellwolle A.-G., Schwarza, gesammelten Erfahrungen und fordert auf, durch engste Zusammenarbeit zwischen Erzeuger und Verarbeiter mitzuhelfen an der Gebrauchswertsteigerung bei Textilien durch sachgemäße Verarbeitung hochwertiger Zellwollen. Zur Beurteilung des Gebrauchswertes erscheinen etwa folgende Eigenschaften als charakteristisch: Trocken- und Naßfestigkeit; Dehnung und Elastizität; Spannung und Ermüdung, Schlingen- und Biegefestigkeit; Kräuselung und Schniegksamkeit, Splittrigkeit und Schneuerfestigkeit; Packungsdichte und Quellung, Polymerisationsgrad und Einwirkung von Säuren, Laugen und O_2 ; Witterungsbeständigkeit und Alterung. Den Bemühungen um die Verbesserung der für den Gebrauchswert charakteristischen Eigenschaften war schon ein beachtlicher Erfolg beschieden. So besitzen gute Zellwollen heute Reißlängen von 25–30, ja bis 32 km, gegen einen Durchschnittswert von 15 km im Jahre 1935, und die Naßfestigkeit konnte noch wesentlich mehr, von 7 km auf 16–18 km, in Spitzenwerten auf 24 km bei 80% relativer Naßfestigkeit ohne Beeinträchtigung der Dehnung und Elastizität gesteigert werden. Die in der Knickbruchfestigkeit zum Ausdruck kommenden biege-elastischen Eigenschaften konnten besonders in den letzten Monaten ganz außerordentlich verbessert werden. Während Zellwollen durchschnittlich einen Maßwert von 6 800 Phasen besitzen, ist es jetzt gelungen, zunächst laboratoriumsmäßig eine Faser zu entwickeln, die bis zum Bruchpunkt 56 000 Knicke aushält. Ferner konnte im vergangenen Jahr eine „quellfeste“ Zellwolle fabrikationstechnisch hergestellt werden, die bei Erhaltung der biegeelastischen Eigenschaften eine um 50% geringere Quellung gegenüber normaler Zellwolle aufweist. — Vortr. bespricht dann verschiedene grundsätzliche Dispositions- und Verarbeitungsfehler bei der Verwendung der Zellwolle in der Textilindustrie und geht näher auf die mechanische Schädigung der Fasern in Textilmaschinen, Waschtrömmeln u. a. sowie auf die chemische Schädigung bei der Wäsche, Bleiche, durch saure Färbebäder u. a. ein. Von größter

* Die ausführlichen Texte der Vorträge — einschließlich Abbildungen und Tabellen — werden mit den gleichfalls ausführlich wiedergegebenen Aussprüchen in einem „Beitrag zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 45“ erscheinen. Darüber hinaus enthält das Beiheft noch eine Arbeit von Schöberl, vgl. das Referat auf S. 64. Der Umfang des Heftes beträgt etwa 76 Seiten. Bei Vorausbestellung bis zum 14. März 1942 Sonderpreis von RM. 5,85 statt RM. 7,80. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyschstraße 37.