

5 min in einem dünnwandigen Glasbecher mit einer Schalleistung von 16 Watt. Die zur Titration verbrauchten cm^3 1/1000 n Thiosulfat-Lsg. sind in der Tabelle 1 angegeben.

Konzentration	Nullversuch	CCl_4	CHCl_3	CHBr_3	CH_2Cl_2	CH_2Br_2
$5 \cdot 10^{-3}$ m.	1,6	2,5	4,3	8,4	2,2	—
bei 24°C gesättigte Lsg.	—	21	6,6	16	0,5	2,4
	$\text{CHCl}_3\text{—CHCl}_3$	$\text{CHBr}_3\text{—CHBr}_3$	$\text{CCl}_3\text{—CHCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$	$\text{CCl}_3\text{—CCl}_3$	$\text{CCl}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$
$5 \cdot 10^{-3}$ m.	4,1	—	—	—	—	—
bei 24°C gesättigte Lsg.	4,8	1,4	0,4	0,2	0,2	0,2

Tabelle 1

Das auffallendste Ergebnis ist, daß Tetrachlorkohlenstoff, welcher in $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösungen verhältnismäßig wenig wirksam ist, in den gesättigten Lösungen bei weitem die größte Verstärkung ergibt, obwohl die Löslichkeit etwa nur ein Zehntel derjenigen des an sich wirksameren Chloroforms beträgt. Die Erklärung dürfte wohl darin zu suchen sein, daß der unpolare Tetrachlorkohlenstoff im Gebiet der Sättigung im Wasser in Form größerer, inselartiger Molekelassoziate vorliegt, an deren Grenzflächen durch die Einwirkung des Ultraschalls Chlor in Freiheit gesetzt wird. Das Entstehen von Chlor bzw. weiterhin von Chlorid durch Beschallung von Wasser, das mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigt ist, kann leicht mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die vom Äthan abgeleiteten Halogenverbindungen im allgemeinen eine gegenüber dem Nullversuch negative Wirkung zeigen. Ebenso verhalten sich Kaliumjodid-Lösungen, die mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigt sind und denen geringe Mengen z. B. von Alkohol zugesetzt sind; offenbar reagiert das in Freiheit gesetzte Chlor mit diesen organischen Verbindungen.

Wir möchten zum Schluß darauf hinweisen, daß vermutlich weitere chemische Reaktionen gefunden werden können, die vielleicht noch besser für Bildwandlerzwecke geeignet sind. Beispielsweise haben wir noch die Verfärbung von Methylenweiß, bzw. Methylenblau, Malachitgrün, Gentianaviolett und Methylrot in Tetrachlorkohlenstoff-haltigen Lösungen, sowie die Umwandlung des festen, gelben Quecksilber-(II)-jodids in die rote Modifikation qualitativ geprüft.

Für eine technische Durchführung kommt es darauf an, mit möglichst geringen Schallintensitäten chemische Veränderungen eines Systems herbeizuführen. Dies gelingt auch in folgender Weise: Überschichtet man geringe Mengen SO_2 enthaltenden Tetrachlorkohlenstoff mit einer durch Jod blaufärbten KJ-Stärke-Lösung, so tritt bereits bei sehr geringen Schallintensitäten, die beträchtlich unter dem Meßbereich einer Schalldruckwaage liegen, eine Entfärbung der oberen Flüssigkeitsschicht ein. Gegenüber der durch Diffusion langsam erfolgenden Reaktion, tritt durch den Ultraschall z. B. eine zehnfache Beschleunigung ein.

Eingeg. am 3. August 1949.

[A 223]

Über Hexachlorbutadien und seine Gemische mit Hexadecan bzw. Mineralöl A

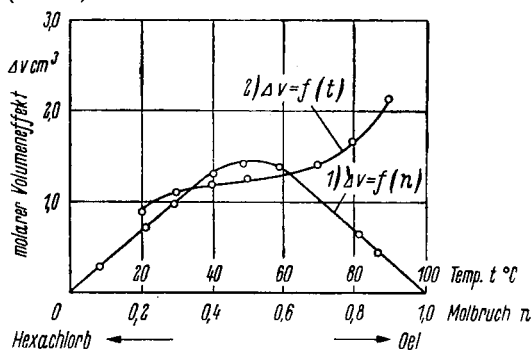
Von Dr.-Ing. A. BERGER und Dr.-Ing. MARIA JOERGES, Institut für Elektronen- und Ionenforschung, TH. München

Hexachlorbutadien wird neuerdings als synthetisches Schmieröl und nicht brennbares Isolieröl verwendet. Einige seiner physikalischen Eigenschaften wurden daher — teilweise im Gemisch mit Hexadecan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) bzw. Mineralöl A — untersucht.

1. Dichte und Volumeneffekt

Die Dichtemessungen an Hexachlorbutadien (fortan HB) erfolgten zwischen 20–90°. Die Extrapolation der Dichte ρ (T) [$\rho_{20} = 1,6818$] auf den absoluten Nullpunkt ergab ein Nullpunkt-volumen $V_0 = 133 \text{ cm}^3$. Mit Hilfe der aus der Guldbergschen Regel $T_k = T_0/0,64$ gewonnenen kritischen Temperatur, dem gemessenen Siedepunkt¹⁾ von 215° und der Cailletet-Mathias-schen Regel erhält man $V_0 = 133 \text{ cm}^3$; nach der Saslawskischen Formel für die Schmelztemperatur T_e : $T_e = 0,44 T_k$ und dem gemessenen Fp. von $t_e = -21^\circ$ erhält man $V_0 = 129 \text{ cm}^3$.

Die Dichtemessungen im Gemisch mit Mineralöl A (ein paraffinbasiertes Öl) [$\rho_{20} = 0,8825$] als Funktion der Beimischung im Temperaturbereich zwischen 20 und 90° ergaben einen positiven Volumeneffekt mit einem Maximum bei ca. 0,5 Molanteilen. Der Volumeneffekt wächst mit steigender Temperatur. Das Molgewicht von Mineralöl A wurde zu ca. 263 bestimmt. In den Rechnungen wurde es gleich dem des HB, also gleich 261 gesetzt (Bild 1).



[A 216.7]

Bild 1. Molarer Volumeneffekt von Mineralöl in Hexachlor-Butadien
1) ΔV in Abhängigkeit des Molanteils von Mineralöl A bei 70°
2) ΔV in Abhängigkeit von der Temperatur für $n = 0,48$ Molanteile Mineralöl A

¹⁾ O. Fruhwirth, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1700 [1941].

2. Viscosität

Die Viscosität von HB und seinen Gemischen mit Öl wurde nach einer Kapillarmethode zwischen 20 und 90° bestimmt. Die lineare Beziehung $\ln \eta = A + Q/RT$ wird gut erfüllt zwischen 50 und 90°, weniger gut bei niederen Temperaturen. Die Konzentrationsabhängigkeit des $\lg \eta$ für niedere Temperaturen ist fast linear, für höhere steigt sie mit zunehmendem Ölgehalt erst schneller, dann langsamer als linear (Bild 2). Die Größe Q kann als Kohäsionswärme²⁾ (auch Aktivierungsenergie genannt) gedeutet werden und wurde für den linearen Bereich von $\lg \eta$ als Funktion der Beimischung berechnet. Die Abweichung der Kurven $\lg \eta = f(n)_{T=\text{konst.}}$ vom linearen Verlauf ist als zwischenmolekularer Effekt zu deuten. Unter Benutzung von $\ln \eta = A + \frac{Q}{RT}$ wird $\ln \eta_{\text{ge}} - \ln \eta_{\text{ber.}} \sim \Delta Q/RT$. $\Delta \ln \eta$ ist positiv und enthält einen infolge des Mischungsvorganges zusätzlich zur Kohäsionswärme Q auftretenden Betrag ΔQ . Für niedere Temperaturen liegt sie innerhalb der Meßgenauigkeit; für 60 und 90° erhält man für die 0,5 molare Mischung $Q_{60} = 40 \text{ cal}$ und $Q_{90} = 60 \text{ cal}$. (Bild 2; s. S. 189).

3. Verdunstungsgeschwindigkeit

Durch Wägung der pro Zeiteinheit aus einem offenen Becher unter leichtem Luftstrom verdunsteten Flüssigkeitsmenge wurde die Verdunstungsgeschwindigkeit von HB und seinen Gemischen mit Hexadecan bei 20 und 70° bestimmt. Die Verdunstungsgeschwindigkeit von HB wird etwas weniger als proportional dem Molanteil von Hexadecan herabgesetzt. Mit dieser Methode wurde auch die Verdunstungsgeschwindigkeit von HB als Funktion der meßbaren Stärke eines über die Flüssigkeit hinweggeblasenen Luftstromes bestimmt und auf ruhende Luft extrapoliert, wodurch man wegen Druckschwankungen und Oberflächeneffekten (Wasserhaut, Staubteilchen) einen mit weniger Fehlern behafteten Wert gewinnen kann als bei direkter Messung.

²⁾ E. Karrer u. F. Nutting, zit. in E. Berl u. H. Umstätter, Kolloid-Bh. 34, 1-79.

Es ergaben sich für die Verdunstungsgeschwindigkeit bei ruhender Luft $5 \cdot 10^{-3}$ g/h cm^2 bei 20° und $33 \cdot 10^{-3}$ g/h $\cdot \text{cm}^2$ bei 70°

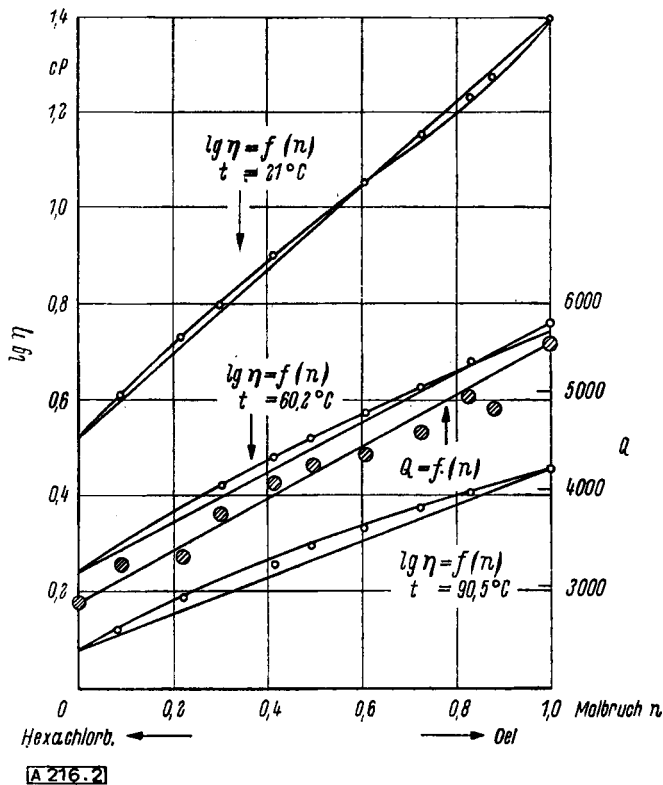


Bild 2

Log. d. Viskosität von Gemischen aus Öl und Hexachlor-Butadien. Verlauf der Kohäsionswärme bei Temperaturen zwischen 60 und 90° . (η in cp; Q in cal/Mol).

Es wurde versucht, durch eine abgeänderte Methode zu präzisieren Werten zu kommen: die Flüssigkeit ist in einem wasserumflossenen Kupfer-Becher (an Thermostaten angeschlossen), über diesem in einem Turm von etwa 10 cm Höhe ein Filter aus Absorptionskohle. Innerhalb des Turmes über der Flüssigkeitsoberfläche befindet sich ein ringförmiges Rohr mit Löchern von 1 mm \varnothing im Abstand von 1 cm. Durch dieses Rohr wird über die Flüssigkeitsoberfläche ein getrockneter Luftstrom mit bekanntem Volumen pro Zeiteinheit hinweggeblasen (s. Bild 3).

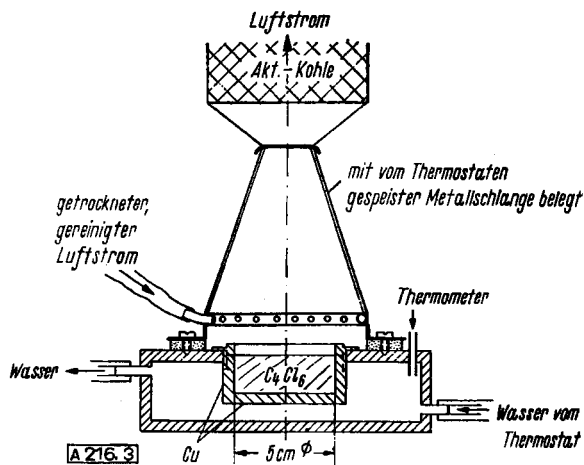


Bild 3

Versuchsanordnung zur Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeit

Das Kohlefilter tauschte Wasserdampf gegen HB aus. Erst wenn dieser Prozeß beendet war, wurde mit den Messungen begonnen. Die bei bestimmter Temperatur und einem bestimmten über die Flüssigkeit geblasenen Luftstrom verdunstete und von der Kohle adsorbierte Menge HB wurde durch die Gewichtszunahme des abnehmbaren Filters gewogen. Es wurde kontrolliert, daß das Kohlefilter bis zum Durchbruchwert von ca. 90 g HB für den HB-Dampf undurchlässig war, also alles adsorbierte. Der Nullpunkt, d. h. also die Verdunstungsgeschwindigkeit ohne

Luftstrom, wurde direkt gemessen. Sowohl für Hexachlorbutadien als auch für ein Gemisch aus 30 Gew.% HB und 70% Shellöl K 7 ergab sich bei einer Flüssigkeitstemperatur von 70° für die in der Zeiteinheit verdunstete Flüssigkeitsmenge als Funktion der Stärke des Luftstromes eine Kurve, die einer Sättigungskurve ähnlich ist und offenbar bei starkem Luftstrom, bei dem u. U. eine Zerstäubung der Flüssigkeit stattfinden kann, ansteigt. Bei einer anderen Versuchsanordnung, bei der ein Luftstrom mit Hilfe einer Porzellanfritte durch die Flüssigkeit geblasen wurde, fehlte das in Bild 4 dargestellte Sättigungsgebiet fast völlig. Die Beladung des Adsorbers steigt in diesem Fall im Hauptteil der Kurve fast linear an. Es ist daher anzunehmen, daß auch der Anstieg im Sättigungsgebiet und der anschließende steile Teil der Kurve in Bild 4 durch Zerstäubung infolge Turbulenz hervorgerufen wird.

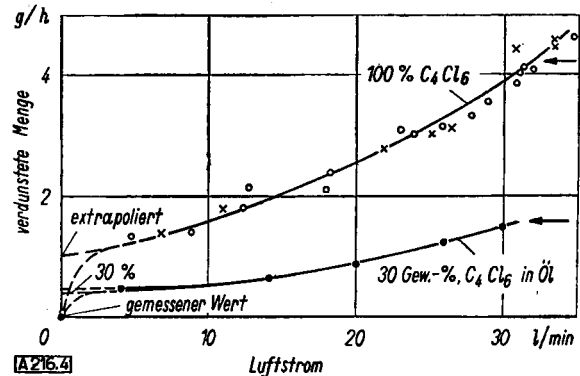


Bild 4

Verdunstungsgeschwindigkeit von Hexachlor-Butadien rein (100%) und im Gemisch mit 70% Mineralöl A bei 70° bei einem über die Flüssigkeit geblasenen Luftstrom

Der extrapolierte Sättigungswert ergab für die Verdunstungsgeschwindigkeit von HB bei einer Flüssigkeitsoberfläche von $15,2 \text{ cm}^2$ und 70° C 1 g/h, und der Ruheversuch 0,1 g/h, also $65,8 \cdot 10^{-3}$ g/h $\cdot \text{cm}^2$ bzw. $6,58 \cdot 10^{-3}$ g/h $\cdot \text{cm}^2$.

Die Sättigungserscheinung bei der Verdunstungsgeschwindigkeit läßt sich molekular-kinetisch deuten und gestattet eine Berechnung der Verdampfungswärme⁵⁾. Fernerhin ergibt sich eine Beziehung zwischen den technischen Verdunstungszahlen und der Verdampfungswärme, die besonders bei schwer flüchtigen Substanzen gut erfüllt ist.

4. Dielektrizitätskonstante und Molekularpolarisation

Die Dielektrizitätskonstante von HB und seinen Gemischen mit Mineralöl A wurde mit einer Überlagerungsmethode bei 10° Hz bestimmt. Die Molekularpolarisation ergab in Abhängigkeit von der Temperatur den konstanten Wert $P = 52,8 \text{ cm}^3$ ($\epsilon_{20} = 2,545$) was die Annahme, daß das Dipolmoment von HB gleich Null sei, bestätigte. Die Molekularpolarisation von Mineralöl A ($\epsilon_{20} = 2,215$) ergab sich ebenfalls unabhängig von der Temperatur zu $P = 86 \text{ cm}^3$. Die Molekularpolarisation des HB zeigte mit zunehmendem Ölgehalt einen linearen Anstieg. Es muß infolgedessen der bei den Dichtemessungen festgestellte Volumeneffekt im Wesentlichen als Packungseffekt angesehen werden.

5. Ramanspektrum

Die Aufnahme des Ramanspektrums von HB bestätigte die Messungen von K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek⁴⁾. Raman-Aufnahmen an Gemischen von Hexachlorbutadien und Hexadecan ergaben als vorläufiges Resultat, daß sehr wahrscheinlich an den HB-Linien kein Verschlebungseffekt auftritt. (Um mit einer chemisch definierten Substanz zu arbeiten, wurde statt des Mineralöls A Hexadecan als Beimischung gewählt. Da dessen Schmelzpunkt bei ca. 16° liegt, wurde das Kühlwasser der Raman-Lampe auf 22° erwärmt).

Eingeg. am 20. Mai 1949.

[A 216]

⁵⁾ A. Berger u. M. Joerges, Z. Naturforsch., I. Druck.

⁴⁾ K. W. F. Kohlrausch u. H. Wittek, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 227 [1942]