

von Orthophosphorsäure, daneben bis zu 50% Natriummetaphosphat in Übereinstimmung mit Angaben von *Bettendorf*¹⁾. Die Handelspräparate von Natriummetaphosphat für technische Zwecke sind in der Regel durch alkalische Zusätze wie Soda, Ammoniak, Pyrophosphat stabilisiert²⁾. Über die elektrometrische Analyse solcher Lösungen soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Bei der Entwässerung von Mononatriumphosphat- und von freier Orthophosphorsäure in mässiger Glühhitze ist die entstehende Metastufe stets von beträchtlichen Mengen der Orthostufe begleitet. Für diese Erscheinung wird eine theoretische Erklärung gegeben.

2. Der Gehalt an Orthophosphat lässt sich, am besten elektrometrisch, aus dem Laugeverbrauch zwischen $p_H = 4,3$ und $9,5$ bestimmen.

3. Aus der Titrationskurve ergibt sich die Dissoziationskonstante der schwächsten Stufe der Hexa-metaphosphorsäure angenähert zu $K_6 \sim 10^{-1,8}$.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

120. Über einige thermische Eigenschaften des Vinylbromids

von A. Guyer, H. Schütze und M. Weidenmann.

(21. VII. 37.)

Einleitung.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Verwendung des Vinylbromids in Kältemaschinen ergab sich die Notwendigkeit, teils die bereits bekannten physikalischen Daten dieser Verbindung zu überprüfen, teils sie neu zu bestimmen.

Das Vinylbromid wurde vor ca. 100 Jahren von *Regnault*³⁾ entdeckt und ist von ihm zum ersten Male näher beschrieben worden. Jedoch erst in neuerer Zeit ist das Produkt, das bisher nur ein rein wissenschaftliches Interesse beanspruchte, zu technischer Bedeutung gelangt. Infolge der Fähigkeit der Vinylverbindungen, sich unter bestimmten Bedingungen äusserst leicht unter Bildung fester Stoffe zu polymerisieren, werden diese Produkte in steigendem Masse in der Fabrikation der Kunstharze und plastischen Massen, ebenso für

¹⁾ Z. anal. Ch. 27, 25 (1888).

²⁾ Vgl. z. B. Schweiz. P. 173420.

³⁾ *Regnault*, A. 15, 63 (1835).

die Herstellung von Klebemitteln und zur Bereitung von Lacken verwendet.

Auf ganz anderem Gebiete liegt die Verwendung des Vinylbromids als Kältemittel in Kältemaschinen, z. B. an Stelle von Ammoniak, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Methylchlorid usw. Für seinen dortigen Gebrauch sprechen vor allem sein hohes Molekulargewicht (107), die günstige Lage der Dampfspannungskurve (Sdp. ca. 16° C) und seine Beständigkeit gegen Wasser. Vinylbromid verbrennt äusserst schwer an der Luft und nur unter ständiger äusserer Wärmezufuhr. Die toxische Wirkung der Verbindung wurde an Hand von Tierversuchen als gering befunden. Auf den menschlichen Organismus wirkt das Vinylbromid wie ein schwaches Narkotikum, doch wurden bei allen Versuchen nie nachteilige Folgen festgestellt. Das Warnvermögen der Verbindung ist nicht gerade gross, und es empfiehlt sich unter Umständen ein Zusatz eines anderen indifferenten Reizmittels.

Über die physikalischen Eigenschaften der Verbindung finden sich in der Literatur nur wenige und teilweise mangelhafte Angaben. Nach *Anschütz*¹⁾ und *Lwow*²⁾ liegt der Siedepunkt des Vinylbromids bei 16° (750 mm). *Juwala*³⁾ findet dafür 16,0° bei 758 mm, *Timmermans*⁴⁾ 15,8° bei 760 mm. Der letztere bestimmte auch den Schmelzpunkt bei -137,8°. Für die Dichte gibt *Anschütz*¹⁾ folgende Werte an:

$$D_4^{11} = 1,5286 \quad \text{und} \quad D_4^{14} = 1,5167$$

Nach *Juwala*³⁾ ist

$$D_0^0 = 1,5725.$$

Weiterhin sind noch bekannt der Brechungsindex der Verbindung $n = 1,44622$ ⁵⁾ und die Dielektrizitätskonstante des Dampfes bei 17,8° und 1 Atm. mit 1,0082⁶⁾.

Von den chemischen Eigenschaften sei nur die leichte Polymerisierbarkeit durch Tageslichtbestrahlung erwähnt⁷⁾, die es notwendig machte, sämtliche Versuche in der Dunkelkammer bei schwacher Beleuchtung auszuführen. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln war eine einwandfreie Durchführung der Bestimmungen gewährleistet.

1) *Anschütz*, A. **221**, 141 (1888).

2) *Lwow*, B. **11**, 1259 (1878).

3) *Juwala*, B. **63**, 1991 (1930).

4) *Timmermans*, C. **1914**, I, 618.

5) *Carrara*, G. **23**, II, 4 (1893).

6) *Pohrt*, Ann. Physik [4] **42**, 582 (1913).

7) *Guyer* und *Schütze*, Helv. **17**, 1544 (1933).

1. Reinigung des Ausgangsmaterials.

Für die Untersuchungen stand uns wiederum ein Produkt der *I. G. Farbenindustrie A. G.* zur Verfügung, das einer stählernen Vorratsflasche entnommen wurde. Die fast völlig wasserklare Flüssigkeit, die ohne jeglichen Rückstand an der Luft verdunstete, wurde zur vollständigen Reinigung in einer hohen Rektifizierkolonne destilliert und das übergehende Vinylbromid in einer auf ca. -30° gekühlten Vorlage kondensiert. Bei der Destillation wurde weniger Wert auf Konstanz der Destillationstemperatur, die durch äussere Einflüsse leicht schwanken konnte, gelegt, als auf Abtrennung eines grossen Vor- und Nachlaufes. Die Mittelfraktion wurde in analoger Weise nochmals destilliert und das so erhaltene zweifach destillierte Produkt für die nachfolgenden Untersuchungen verwendet. Grosse Sorgfalt wurde auf eine absolute Trocknung der Destillationsapparatur gelegt, da Wasser in Spuren im Vinylbromid löslich ist und so eine Verfälschung der Resultate herbeiführen könnte.

2. Dampfdruckmessungen.

Für die Messung der Dampfdrucke bis zu ca. 1 Atm. wurde die in Fig. 1 schematisch abgebildete Apparatur aus Jenaerglas, wie sie auch von *Weber*¹⁾ für ähnliche Untersuchungen benützt worden war, verwendet; sie stellt eine vereinfachte Konstruktion der von *Hsia*²⁾ angegebenen Anordnung zur Dampfdruckmessung leichtflüchtiger Stoffe dar. Sie besteht im wesentlichen aus einem System von Barometerröhren.

B_1 dient zur Messung des äusseren Luftdruckes, ist nicht in Verbindung mit der übrigen Apparatur und stellt gewissermassen das Bezugselement für B_2 und das Manometer M dar, welche den Druck im Inneren des Systems messen. Zur Messung von Drucken bis ca. 700 mm

können Barometer B_2 und Manometer M gleichzeitig verwendet werden, während Drücke von 700 bis ca. 900 mm (bei geschlos-

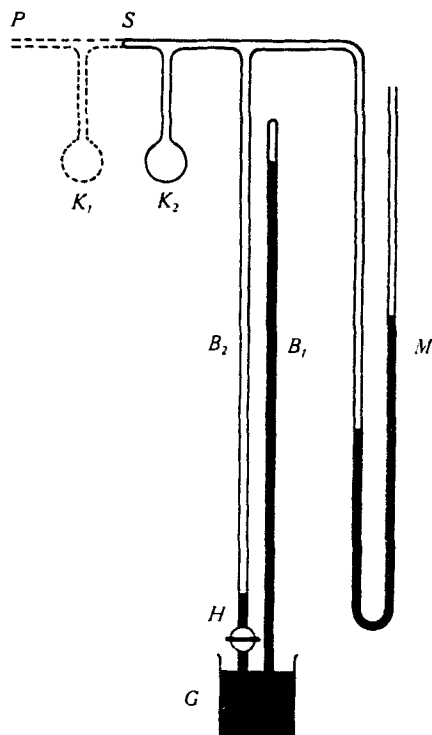


Fig. 1.

¹⁾ *Weber*, Diss. E.T.H. 1934.

²⁾ *Hsia*, Beihefte zur Z. ges. Kälte-Ind., Reihe 1, Heft 2 (1931).

senem Hahn H) nur noch in M gemessen werden können. Die Möglichkeit, die kleineren Drucke an zwei verschiedenen Messstellen bestimmen zu können, ergibt zugleich eine Kontrolle für die Ablesegenauigkeit. Die Quecksilberhöhen wurden mit Stahlmassstäben gemessen, die Ablesung erfolgte durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz. Die Fehlergrösse betrug maximal $\pm 0,3$ mm. Nach gründlicher Reinigung und Trocknung der Apparatur wurden das Manometer M und das Quecksilberggefäß G mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber gefüllt und in das Kölbchen K_1 ca. 2 cm^3 gereinigtes Vinylbromid gegeben, hierauf K_2 durch flüssige Luft tiefgekühlt und das Vinylbromid zu ca. $\frac{3}{4}$ nach K_2 hinüberdestilliert, wo es sofort erstarrte. Dann wurde P mit der Hochvakuumpumpe verbunden und die ganze Apparatur bis zu ca. $0,02$ mm Hg evakuiert, was sich durch gleichen Stand der beiden Quecksilbersäulen in B_1 und B_2 anzeigte. Hierauf wurde das Vinylbromid in K_2 aufgetaut, teilweise verdampft, von neuem gekühlt und wiederum evakuiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und beim letzten Mal das Kölbchen K_1 bei S abgeschmolzen. Für die Dampfdruckmessungen wurde nun K_2 in Kältebäder von verschiedenen Temperaturen gebracht und nach Einstellung des Gleichgewichtes die entsprechenden Drucke abgelesen. Die Temperaturmessungen erfolgten mittels eines geeichten Pentanthermometers.

Mit der beschriebenen Versuchsanordnung konnten Messungen bis zu ca. 20° ausgeführt werden, bei höheren Temperaturen trat eine Kondensation des Vinylbromids im Dampfraum ein, insbesondere auf den Quecksilberkuppen von Barometer und Manometer. Um dies zu vermeiden, wurde für die Dampfdruckbestimmungen über 1 Atm. die in Fig. 2 abgebildete Apparatur, die ebenfalls von *Weber* benutzt worden war, verwendet.

In einem Wassermantel W , der seinerseits noch durch einen Luftraum L isoliert ist, befindet sich ein ca. 60 cm langes, etwa 7 mm weites starkwandiges Glasrohr G , das oben in der angegebenen Weise abgebogen ist und in eine 1 mm weite Kapillare mit Hahn endigt. Es ist lose umgeben mit einer nach unten etwas dichter gewickelten elektrischen Heizspirale H , durch die in Verbindung mit einem Regulierwiderstand der Wassermantel auf die jeweilige Versuchstemperatur geheizt werden kann. Das untere Ende des Rohres G steht über ein eisernes Gabelrohr einerseits mit einem ca. 3 m hohen Manometer M in Verbindung, andererseits mit einem Quecksilberreservoir Q , aus dem mittels Pressluft (aus einer Bombe) die notwendigen Quecksilbermengen nach M gedrückt werden können. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Apparateteilen bestehen aus starkwandigen Gummischläuchen mit Drahtsicherungen.

Um die Apparatur versuchsbereit zu machen, wurde nach deren gründlicher Reinigung und Trocknung in das Reservoir Q reines

Quecksilber gegeben und das Rohr *G* bis zu der kleinen kugeligen Erweiterung *K*, sowie das entsprechende Stück im Manometer *M* mit Quecksilber gefüllt. Hierauf wurden ca. 1—2 cm³ reines Vinylbromid nach *K* gebracht, der Schliff *S* verschlossen, nach Öffnen von *KH* durch Neigen von *Q* eine kleine Menge Vinylbromid in das Messrohr gesaugt und *KH* wieder geschlossen (Wassertemperatur ca. 10°).

Nach Öffnen bei *S* wurde das überschüssige Vinylbromid in *K* durch Erwärmen mit der Hand abgetrieben, danach eine kleine Menge Quecksilber eingefüllt und durch Druckverminderung im System in die Kapillare hineingesaugt. Dadurch wurde erreicht, dass das Vinylbromid nur mit Glas und Quecksilber in Berührung kommen konnte, und eine Verunreinigung mit Fett etc. ausgeschlossen war. Um festzustellen, ob keine Luftblasen mit eingedrungen waren, wurde das Messrohr unter Druck gesetzt, bis sich alles Vinylbromid verflüssigt hatte. Zeigten sich keine Bläschen in der kapillaren Verengung, so konnte mit den Messungen begonnen werden. Das Wasser in *W* wurde unter öfterem Umrühren auf die gewünschte Temperatur erwärmt und der entsprechende Dampfdruck

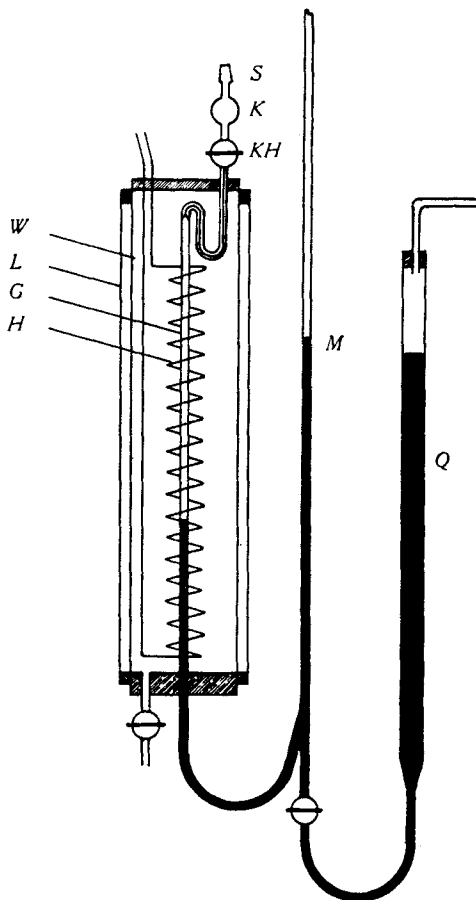


Fig. 2.

als Differenz aus den beiden Quecksilberhöhen in *M* und *G* bestimmt. Die Ablesungen erfolgten wiederum auf einem Stahlmassstab mit Hilfe eines Fernrohres mit Fadenkreuz. Sobald der Vinylbromiddampf das Rohr *G* fast ganz erfüllt hatte, wurde aus *Q* eine neue Menge Quecksilber in die Apparatur gepresst. Auf diese Weise konnten Drucke bis zu 4—5 Atm. bestimmt werden. Die Genauigkeit der Ablesungen war bei dieser Anordnung nicht so gross wie bei der erstbeschriebenen und betrug für die Druckhöhen ± 1 mm, für die Temperaturen $\pm 0,5^\circ$.

Tabelle I.
Dampfdruckmessungen mit Versuchsanordnung I.

1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch		4. Versuch		5. Versuch	
t °C	p mm	t °C	p mm	t °C	p mm	t °C	p mm	t °C	p mm
-78,0	4,5	-78,0	4,8	- 1,2	395,0	-87,5	2,2	-72,0	8,8
-36,0	80,5	-14,0	237,0	- 0,5	409,2	-66,0	12,5	-56,0	25,0
-34,4	85,0	+ 0,2	423	+ 0,4	426,0	-53,0	27,0	-43,0	54,0
- 2,1	386,8	+ 6,1	524	+ 2,0	455,0	-39,0	69,0	-21,8	165,0
+12,1	676,5	+ 8,7	581	+17,2	799,8	-27,7	124,0	-19,1	188,2
+13,1	684,0	+13,1	687	+18,7	840,3	-19,6	177,0	- 8,3	299,4
+14,1	701,0	+14,6	724	+20,8	915,4	-13,6	237,8	\pm 0,0	424,5
		+14,8	731			- 8,6	292,2	+ 5,6	520,7
						- 4,5	357,2	+10,1	626,2
						- 0,9	408,8	+13,9	716,7
						+ 2,3	460,9	+15,7	769,2
						+ 3,6	485	+18,2	846,8
						+ 7,6	568,3	+19,2	877,2
						+10,9	642,8		
						+16,0	776,6		

Tabelle II.
Dampfdruckmessungen mit Versuchsanordnung II.

1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
t °C	p mm	t °C	p mm	t °C	p mm
15,8	768,7	16,4	781,1	15,4	753,5
20,5	901,0	21,8	943,0	18,8	835,5
25,0	1047,3	24,4	1035,0	28,4	1180,5
29,0	1205,3	32,0	1331,2	31,6	1312,2
36,8	1531,3	42,0	1781,3	38,2	1579,0
45,5	1985,0	47,6	2111,8	43,2	1828,5
48,3	2169,9			46,5	2048,6
				50,0	2280,0

Tabelle III.
Dampfdruckkurve von Vinylbromid.

t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg
- 80	4,2	0	422
- 70	9,4	+10	625
- 60	18,5	+15,7	760
- 50	35	+ 20	895
- 40	65	+30	1231
- 30	106	+40	1672
- 20	178	+50	2280
- 10	280		

Die in den Tabellen I und II zusammengestellten Zahlenwerte stellen die Resultate von verschiedenen Versuchsreihen dar. Fig. 3 zeigt die aus diesen Werten erhaltene Dampfdruckkurve, während Tabelle III die aus dieser Kurve erhaltenen Dampfdrucke von 10 zu 10^0 angibt.

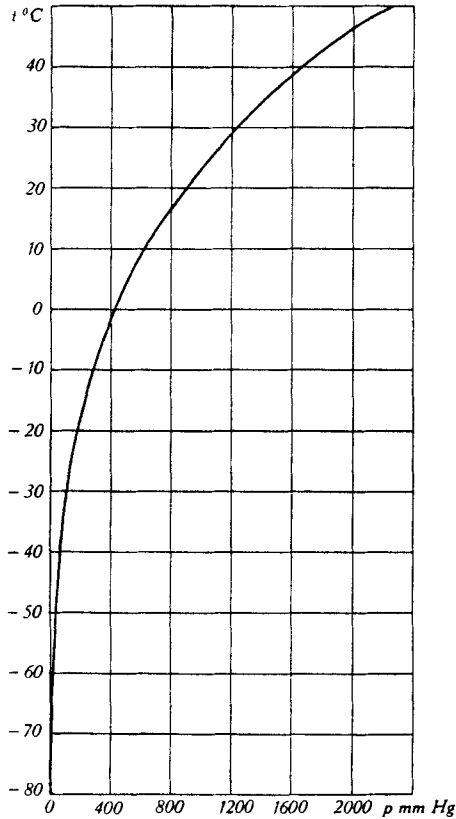


Fig. 3.

Eine graphische Darstellung der Werte mit $\log p$ als Ordinate und $1/T$ als Abszisse zeigt, dass die Punkte auf einer nur schwach geneigten Kurve liegen, während die Theorie eine Gerade verlangt. Nimmt man das letztere an, so gilt für diese die Gleichung

$$\log p = \frac{A}{T} + B \quad (1)$$

worin die Konstanten A und B durch Einsetzen entsprechender Werte für p und T berechnet werden können. Da nun aber keine absolute Gerade vorliegt, ändern sich A und B in kleinen Grenzen. A schwankt zwischen -1262 und -1300 , B zwischen $7,255$ und $7,389$. Unter Verwendung der Mittelwerte ergibt sich die Gleichung

$$\log p = -1281 \frac{1}{T} + 7,322 \quad (2)$$

mit der sich ganz gute Näherungswerte berechnen lassen.

2. Bestimmung des spez. Gewichtes des flüssigen Vinylbromids.

Zu dieser Bestimmung wurden zwei besonders angefertigte Pyknometer aus Jenaerglas verwendet, die aus kleinen Kölbchen von ca. 2 cm³ Inhalt mit sehr langem kapillarem Hals bestanden. Die Eichung dieser Pyknometer erfolgte durch Einwiegen von Quecksilber. Für die Bestimmung wurden dieselben bei ca. - 40° bis an den unteren Teil des geeichten Halses mit gereinigtem Vinylbromid gefüllt; die Luft wurde durch Vinylbromiddampf verdrängt und das Gefäß abgeschmolzen. Durch Einbringen in Kältebäder verschiedener Temperatur wurde nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes das jeweilige Volumen bestimmt und zuletzt noch das Gewicht der zur Messung verwendeten Menge Vinylbromid festgestellt¹⁾. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen - 40° und + 30°; bei 30° beträgt der Dampfdruck bereits ca. 2 Atm. Wie weit sich dieser Überdruck auf die Kompressibilität des flüssigen Vinylbromids und damit auf die Änderung des spez. Gewichtes auswirkte, konnte nicht bestimmt werden, da die Kompressibilität nicht bekannt ist. Es darf aber angenommen werden, dass die dadurch bedingten Fehler innerhalb der Fehlergrenze liegen, die für die Volumenmessung höchstens 2‰ beträgt. Die Bestimmung der Badtemperatur erfolgte für die tieferen Temperaturen mit geeichten Pentanthermometern, für die höheren Temperaturen mit Quecksilberthermometern auf 0,1° genau. Bei den Wägungen wurde das Gewicht auf den leeren Raum bezogen und bei den Ablesungen der Meniskushöhen die Meniskuskorrektur berücksichtigt.

Die Resultate von 2 voneinander unabhängigen Bestimmungen sind in Tabelle IV zusammengefasst. Die Werte liegen, wie Fig. 4

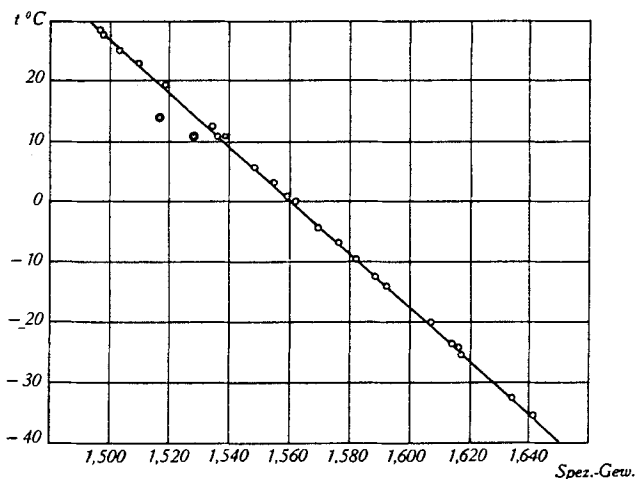


Fig. 4.

¹⁾ Einzelheiten siehe Diss. Weidenmann, E.T.H.

zeigt, praktisch auf einer Geraden. Die beiden Bestimmungen von *Anschütz* bei 11° und 14° weichen um ca. 0,5 bzw. 0,8% von den hier gefundenen ab. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient α beträgt zwischen -40° und +30°:

$$\alpha = 0,00152$$

Tabelle IV.

Bestimmung des spez. Gewichtes von Vinylbromid.

Pyknometer 1		Pyknometer 2	
<i>t</i> °C	Spez. Gew.	<i>t</i> °C	Spez. Gew.
-35,5	1,6422	-35,2	1,6408
-32,7	1,6340	-25,6	1,6170
-24,2	1,6157	-20,0	1,6068
-24,0	1,6140	-14,2	1,5940
-14,1	1,5920	-13,2	1,5900
-12,7	1,5881	- 9,7	1,5820
- 6,8	1,5760	- 1,1	1,5649
- 4,5	1,5694	+ 5,2	1,5503
± 0,0	1,5616	+ 5,6	1,5492
+ 0,7	1,5590	+10,8	1,5384
+ 3,1	1,5545	+11,0	1,5362
+ 5,6	1,5480	+19,3	1,5182
+ 6,1	1,5480	+20,3	1,5145
+12,6	1,5338	+25,1	1,5029
+12,6	1,5350	+28,4	1,4964
+23,0	1,5095		
+27,6	1,4975		

Tabelle V gibt die aus der graphischen Darstellung ermittelten Zahlenwerte des spez. Gewichtes für die Temperaturen von 10° zu 10°

Tabelle V.

Spezifisches Gewicht von Vinylbromid.

<i>t</i> °C	Spez. Gew.	<i>t</i> °C	Spez. Gew.
-40	1,6507	0	1,5610
-30	1,6281	+10	1,5388
-20	1,6055	+20	1,5152
-10	1,5830	+30	1,4920

3. *Bestimmung der gegenseitigen Beziehungen von Druck, Volumen und Temperatur für dampfförmiges Vinylbromid.*

Berechnung der Abweichung von den Gasgesetzen.

Da für die Berechnung der Verdampfungswärme nach der Gleichung von *Clausius-Clapeyron* das tatsächliche Dampfvolumen

bekannt sein muss, war es notwendig, die gegenseitigen Beziehungen von Druck, Volumen und Temperatur festzustellen.

Die zu diesen Bestimmungen verwendete Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie für die Dampfdruckmessungen über 1 Atm. benützt worden war (Fig. 2). Das Rohr G wurde zu diesem Zwecke auf sein Volumen geeicht. Füllung, Reinigung etc. erfolgten wie oben beschrieben, nur war dafür Sorge zu tragen, dass nur so viel Vinylbromid in die Apparatur gegeben wurde, als unter den Versuchsbedingungen dampfförmig Raum fand. Die Messungen wurden derart ausgeführt, dass der Wassermantel auf eine bestimmte Versuchstemperatur eingestellt und dann das Dampfvolmen bei verschiedenen Drucken beobachtet wurde, sobald sich jeweils das thermische Gleichgewicht eingestellt hatte (Konstanz der Ablesungen). Versuche wurden ausgeführt bei 19° , 30° , 41° und 50° . Unterhalb 20° wurden die Messungen nach dieser Methode ungenau.

Die Auswertung der erhaltenen Zahlenwerte erfolgte auf graphischem Wege. Mit pV als Ordinate und p als Abszisse bei $T = \text{konst.}$ wurde eine Kurve erhalten, die leicht auf den Punkt $p = 0$ extrapoliert werden konnte, wo naturgemäss die Gasgesetze Gültigkeit besitzen mussten. Fig. 5 zeigt die auf diese Weise erhaltenen Kurven, wobei an Stelle der Ordinate pV die Grösse μ tritt, der Korrekturfaktor für das Volumen in $pV = RT$.

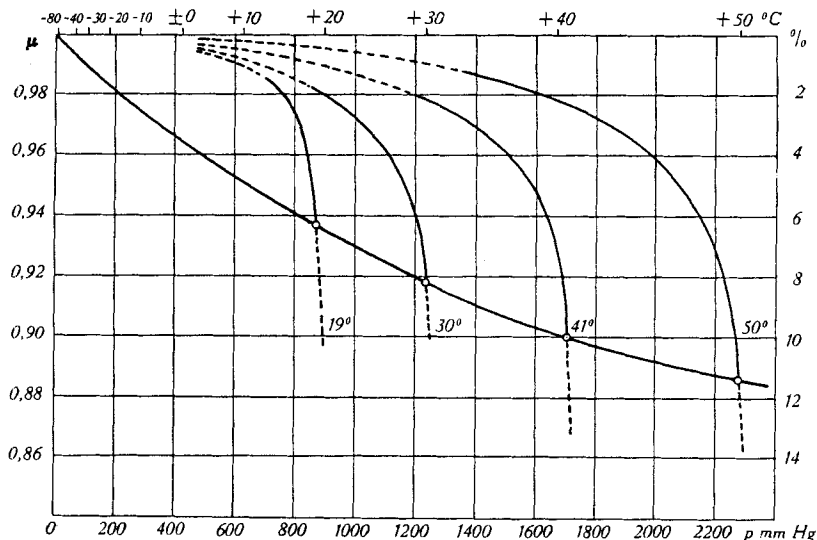


Fig. 5.

Verbindet man die Kondensationspunkte (aus der Dampfdruckkurve entnommen) der einzelnen Kurven miteinander, so erhält man eine Kurve, die sich ebenfalls nach $p = 0$ extrapolieren lässt und

welche die Abweichung in Prozenten des Dampfvolumens beim Sättigungsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur angibt.

Zum Vergleich wurde der Korrekturfaktor K_f auch aus den Zustandsgleichungen von *van der Waals* und *Berthelot* berechnet¹⁾. Tabelle VI enthält eine Zusammenstellung sämtlicher Resultate.

Tabelle VI.
Mol-Volumen von Vinylbromid.

t °C	V cm ³ ideal	Exp. bestimmt		nach <i>v. d. Waals</i>		nach <i>Berthelot</i>	
		Kf.	V cm ³	Kf.	V cm ³	Kf.	V cm ³
-40	238363	0,995	237171	0,9979	237883	0,9957	237340
-30	143050	0,991	141763	0,9967	142600	0,9934	142120
-20	88692	0,985	87362	0,9950	88252	0,9903	87830
-10	58610	0,9765	57233	0,9928	58191	0,9864	57820
0	40365	0,966	38993	0,9901	39965	0,9818	39634
+10	28252	0,953	26924	0,9864	27870	0,9760	27575
+15,7	23702	0,944	22375	0,9842	23329	0,9726	23053
+20	20540	0,937	19246	0,9821	20073	0,9694	19912
+30	15357	0,919	14113	0,9771	15006	0,9619	14773
+40	11680	0,900	10512	0,9711	11343	0,9534	11135
+50	8838	0,886	7833	0,9633	8515	0,9425	8330

Kolonne 2 gibt das Idealvolumen an, das von 1 Mol bei der betreffenden Temperatur und dem zugehörigen Druck erfüllt wird. In Kolonne 3 finden wir den experimentell bestimmten Korrekturfaktor und das entsprechende korrigierte Volumen, worauf die nach *van der Waals* und *Berthelot* berechneten Werte folgen.

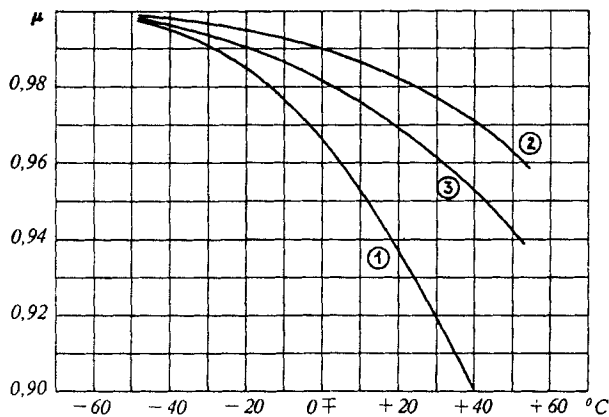


Fig. 6.

① Experimentell bestimmt. ② Nach *van der Waals*. ③ Nach *Berthelot*.

¹⁾ Einzelheiten siehe Diss. *Weidenmann*, E.T.H.

In Fig. 6 sind diese Korrekturfaktoren in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Wie ersichtlich ist, geben die zwei rein mathematisch ermittelten Kurven den Verlauf im grossen und ganzen richtig wieder, zeigen aber bei höheren Temperaturen zu hohe Werte.

4. Berechnung der Verdampfungswärme.

Die Bestimmung der Verdampfungswärme erfolgt nach der bekannten, aus dem 2. Hauptsatz abgeleiteten Formel von *Clausius-Clapeyron*

$$\lambda = T \frac{d p}{d T} (V - v) \dots \dots \dots (3)$$

worin λ die molekulare Verdampfungswärme, V das spez. Dampfvolumen und v das spez. Flüssigkeitsvolumen bedeuten.

Da die Bestimmung des Differentialquotienten $\frac{d p}{d T}$, welcher den Neigungswinkel der an die Dampfdruckkurve angelegten Tangente darstellt, auf Schwierigkeiten stösst, wurde nach einem von *Lewis* und *Weber*¹⁾ entwickelten Verfahren folgendermassen vorgegangen:

Man verwendet für die Berechnung eine Bezugssubstanz, im vorliegenden Falle Wasser, von der alle thermodynamischen Eigenschaften genau bekannt sind. Werden die Glieder der obigen Gleichung (3) für Vinylbromid mit dem Index 1, dieselbe Gleichung für die Hilfssubstanz mit dem Index 2 versehen und durcheinander dividiert, so erhält man nach der Umformung

$$\lambda_1 = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{d p_1}{d T_1} \cdot \frac{d T_2}{d p_2} \cdot \frac{V_1 - v_1}{V_2 - v_2} \cdot \lambda_2 \dots \dots \dots (4)$$

Es wird nun eine Kurve konstruiert mit Ordinaten von solchen Temperaturen (T_2) der Bezugsflüssigkeit (Wasser) und Abszissen von denjenigen Temperaturen (T_1) der zu untersuchenden Flüssigkeit (Vinylbromid), bei welchen beide Stoffe denselben Dampfdruck aufweisen, d. h.

$$p_1 = p_2$$

Diese Kurve zeigt eine äusserst geringe Krümmung und die Bestimmung ihres Neigungswinkels

$$\frac{d T_2}{d T_1}$$

der Tangente kann in jedem Punkte sehr genau erfolgen. Fig. 7 zeigt die auf diese Weise erhaltene Kurve.

Gleichung (4) wurde für 11 verschiedene Temperaturen zwischen -40° und $+50^{\circ}$ aufgelöst; hierbei wurden die in Tabelle VII wiedergegebenen Zahlenwerte erhalten. Bei der Berechnung wurden die Werte für das spez. Volumen des Vinylbromids aus Fig. 4, die

¹⁾ *Lewis* und *Weber*, Ind. Eng. Chem. **14**, 486 (1922).

Korrekturfaktoren für das spez. Dampfvolumen aus Fig. 6 und die thermodynamischen Daten für das Wasser den Tabellen von *Landolt-Börnstein* entnommen. Kolonne 3 und 4 der Tabelle enthalten die mit Hilfe der *Berthelot'schen* und *van der Waals'schen* Gleichung gefundenen Werte. Wie vorauszusehen, ist bei den tiefen Temperaturen noch verhältnismässig gute Übereinstimmung vorhanden.

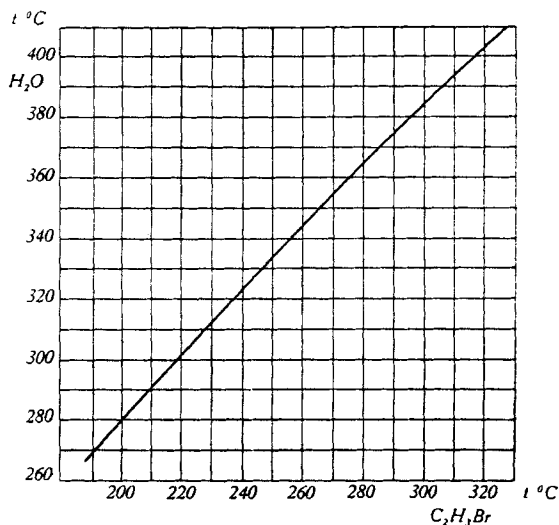


Fig. 7.

Tabelle VII.

Verdampfungswärme von Vinylbromid in cal.g.

$t\text{ }^{\circ}\text{C}$	Exp. best.	Berthelot	v. d. Waals	Watson	Hildebrand
-40	59,22	59,26	59,38	56,95	59,97
-30	57,88	58,03	58,22	55,80	58,22
-20	56,51	56,94	57,09	54,75	56,82
-10	55,10	55,66	56,02	53,99	55,13
± 0	53,78	54,67	55,13	53,42	53,90
+10	52,50	53,77	54,35	52,44	52,96
+15,7	51,88	53,46	54,10	51,88	52,68
+20	51,27	53,05	53,48	51,25	52,10
+30	50,04	52,40	53,23	49,85	51,03
+40	48,79	51,70	52,67	48,74	49,80
+50	47,60	50,65	51,78		

In den Kolonnen 5 und 6 sind Zahlenwerte aufgeführt, die aus Näherungsformeln von *Watson*¹⁾ und *Hildebrand*²⁾ erhalten

¹⁾ *Watson*, Ind. Eng. Chem. **23**, 360 (1931).

²⁾ *Adams* und *Morell*, Ind. Eng. Chem. **16**, 375 (1924).

wurden. Hier sind es insbesondere die Werte, welche mit der *Hildebrand'schen* Funktion, einer modifizierten *Trouton'schen* Regel, gefunden wurden, die mit den experimentell ermittelten gute Übereinstimmung zeigen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Dampfdruckkurve von Vinylbromid in dem Temperaturbereich von -80° bis $+50^{\circ}$ bestimmt.
2. Zwischen -40° und $+30^{\circ}$ wurde das spez. Gewicht des flüssigen Vinylbromids ermittelt.
3. Für das dampfförmige Vinylbromid wurden zwischen 20° und 50° aus den gegenseitigen Beziehungen von Druck, Volumen und Temperatur die Abweichungen von den Gasgesetzen festgestellt.
4. Aus den obigen Ergebnissen wurde für einen Temperaturbereich von -40° bis $+50^{\circ}$ die Verdampfungswärme des Vinylbromids berechnet.

Techn. Chem. Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

121. Abbau der Lithocholsäure zu Ätio-lithocholsäure

von J. Sawlewicz¹⁾ und T. Reichstein.

(21. VII. 37.)

Kürzlich beschrieben *Dalmer*, *Werder*, *Honigmann* und *Heyns*²⁾ den Abbau von Allo-lithocholsäure (Epi-cholestanol-typus) zur Ätio-allo-lithocholsäure. Hier wird die analoge Reaktionsfolge mit der Lithocholsäure selbst (Epi-koprostanol-typus) beschrieben. Der Abbau erfolgte wiederum nach der bekannten Methode von *Barbier* und *Loquin*³⁾, die von *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi*⁴⁾ für den Abbau von Cholansäure besonders ausgearbeitet wurde.

Die ersten zwei Stufen bis zur Bis-nor-lithocholsäure (I) wurden bereits von *Reindel* und *Niederländer*⁵⁾ durchgeführt, und zwar über die Dimethyl-carbinole.

¹⁾ Ich verdanke dem *Fundusz Kultury Narodowej* ein Stipendium, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

²⁾ B. **68**, 1814 (1935).

³⁾ C. r. **156**, 1443 (1913); vgl. *Bouvet*, Bl. [4] **17**, 202 (1915).

⁴⁾ Z. physiol. Ch. **161**, 80 (1926).

⁵⁾ B. **68**, 1969 (1935).