

## Über die photochemische Acetylenchlorierung.

Von KURT PETERS und LUDWIG NEUMANN,  
Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 20. November 1931.)

Inhalt: Die photochemische Gewinnung von Acetylenchloriden, ausgehend von Acetylen-Chlor-Gemischen, kann bei vermindertem Druck quantitativ vorgenommen werden. Eine Explosionsgefahr, die bei anderen Verfahren besteht, ist mit Sicherheit ausgeschlossen. In kinetischer Hinsicht werden gewisse Analogien zwischen der Chlor-Acetylen- und der Chlor-Wasserstoff-Reaktion nachgewiesen.

Die von Franz Fischer und Mitarbeitern geschaffene Methoden zur Darstellung von Acetylen aus Methan bzw. Koksofengas<sup>2)</sup> gaben Anlaß zu Untersuchungen über die Möglichkeiten einer zweckmäßigen Weiterverarbeitung der erhaltenen Reaktionsgase<sup>3)</sup>. Im Rahmen dieser Arbeiten war es auch von Interesse, über die Darstellung von Acetylenchloriden, ausgehend von elektrisch durchladenem Koksofengas mit 8 bis 10% Acetylen, einige orientierende Versuche auszuführen.

Der folgende Überblick über die Literatur zeigt, daß allen bisher bekanntgewordenen Verfahren zur Darstellung von Acetylenchloriden das Bestreben gemeinsam ist, die Vereinigung von Chlor und Acetylen störungsfrei unter sicherem Ausschluß der Explosionsgefahr zu vollziehen, ohne daß es jedoch bisher gelungen wäre, diese Aufgabe einer idealen Lösung zuzuführen.

## Literaturübersicht.

Davy<sup>4)</sup> hat 1837 beobachtet, daß ein Acetylen-Chlor-Gemisch unter Kohlenstoffabscheidung heftig explodiert. Berthelot<sup>5)</sup> gelangte (1863) zu der allgemeinen Feststellung, daß sowohl Explosion unter Rußabscheidung, als auch langsame Vereinigung zu einem ölichen Chlorid im diffusen Licht unter den gleichen Versuchsbedingungen erfolgen kann. Diese Angaben wurden von Schlegel<sup>6)</sup> (1884) dahin ergänzt, daß Acetylen-Chlor-Gemische im Dunkeln nicht, beim Belichten jedoch explosionsartig reagieren, wobei schon das Licht einer kleinen Gasflamme ausreichend ist.

Unter welchen Bedingungen jedoch beim Belichten des Gasgemisches Explosion oder ruhige Reaktion eintritt, ist bisher noch nicht restlos geklärt. Reine Gase sollen sich nach Römer<sup>7)</sup> ruhig miteinander verbinden, aber bestimmte Verunreinigungen die Explosion auslösen. Als solche werden genannt Sauerstoff<sup>8)</sup>, höhere Kohlenwasserstoffe<sup>9, 10)</sup> sowie das unter bestimmten Verhältnissen vielleicht auftretende Chlor-acetylen<sup>11)</sup>, dessen Explosivität nachgewiesen ist<sup>12)</sup>. Nieuwland

land<sup>13)</sup>, der die direkte Vereinigung von Chlor und Acetylen zwecks Darstellung von Acetylenchlorid eingehend untersucht hat, fand, daß auch mit Luft verunreinigte Gase sowie Gemische mit viel Wasserdampf oder Chlorwasserstoff sich ohne Explosion vereinigen können. Zur Erklärung der vorliegenden Beobachtungen wurde auf die starke Wärmetönung der Reaktion und auf das wahrscheinliche Vorhandensein von Explosionsgrenzen hingewiesen. Die unmittelbare Darstellung von Acetylenchloriden aus den Komponenten blieb aber wegen der immer noch herrschenden Ungewißheit über die eigentlichen Ursachen der oft unerwartet eintretenden Explosionsen praktisch ausgeschlossen. Durch Beimengung inerter Gase<sup>14)</sup> oder Belichtung mit dosierten Lichtmengen<sup>15)</sup> soll sich zwar angeblich Acetylendiresp.-tetrachlorid je nach dem stöchiometrischen Verhältnis der Gase glatt darstellen lassen, ohne daß jedoch bisher von diesen Angaben technisch Gebrauch gemacht werden konnte. Auch die im folgenden angeführten Verfahren scheinen, mit Ausnahme des an letzter Stelle genannten, nur wenig oder gar keine Anwendung gefunden zu haben. Nach einem Patent der Salzbergwerke Staßfurt<sup>16)</sup> wird in Eisenpulver enthaltendes Schwefelchlorür Acetylen und Chlor eingeleitet, wobei der Schwefel abwechselnd sein Chlor abgibt und wieder erhält. Griesheim-Elektron<sup>17)</sup> hat ein Verfahren geschützt, bei dem die Gase an katalysierenden Oberflächen (Fe), nachdem sie vorher getrennt in ein festes Verdünnungsmittel, z. B. Sand, eingeleitet und dort gemischt wurden, vereinigt werden. An Stelle eines Katalysators soll man dabei chemisch wirksame Strahlen anwenden können. Auch soll die Reaktion gut vonstatten gehen, wenn ohne vorherige Mischung in festem Medium die Gase unmittelbar auf kleinstückiges eisenhaltiges Material (Fe, Ferrochrom u. a. m.) geleitet werden, dessen Oberfläche zweckmäßig schon vorher einmal chloriert wurde (Hilpert<sup>18)</sup>). Bauxit und andere eisenhaltige Mineralien werden gleichfalls als Kontaktmaterial erwähnt<sup>19)</sup>. Um Überhitzung zu vermeiden, wird die Berieselung der Kontaktobерfläche mit schon vorhandenem Reaktionsprodukt empfohlen<sup>17)</sup>. In capillaren Räumen und ohne Anwendung von Katalysatoren sollen sich Acetylen und Chlor im stöchiometrischen Verhältnis bei 150° oder höher zu Dichlorid vereinigen lassen<sup>18)</sup>. Bei Anwendung von Gemischen mit weniger als 10% Chlor sollen capillare Räume auch entbehrlich sein<sup>19)</sup>. — In Anlehnung an eine von Mouneyrat<sup>20)</sup> angegebene Darstellung von Acetylentetrachlorid durch getrenntes Einleiten der Gase in Acetylentetrachlorid, in dem Aluminiumchlorid als Katalysator vorhanden ist, arbeitet Ornstein<sup>21)</sup>. Er benutzt jedoch als Katalysator Eisenspäne und

<sup>1)</sup> Vgl. Dissertation L. Neumann, Bonn 1931.

<sup>2)</sup> Franz Fischer (nach Versuchen in Gemeinschaft mit H. Pichler, K. Meyer und H. Koch), Brennstoff-Chem. 9, 309 [1928]; Franz Fischer und K. Peters, ebenda 10, 108 [1929]; K. Peters u. K. Meyer, ebenda 10, 324 [1929]; K. Peters (Überblick über alle Arbeiten), Ztschr. angew. Chem. 43, 855 [1930].

<sup>3)</sup> Franz Fischer, F. Bangert u. H. Pichler, Über die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Acetylen, I. Über die Polymerisation des Acetylens, Brennstoff-Chem. 10, 279 [1929]; Franz Fischer, K. Peters u. H. Koch, II. Mitteilung: Über die katalytische Hydrierung und Kondensation des Acetylens, Brennstoff-Chem. 10, 383 [1929].

<sup>4)</sup> E. Davy, LIEBIGS Ann. 23, 144 [1837].

<sup>5)</sup> M. Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences 51, 1044 [1860]; Ann. Chim. (3) 67, 70 [1863]; (4) 9, 427 [1869]; LIEBIGS Ann. Suppl. 7, 252 [1870].

<sup>6)</sup> G. Schlegel, LIEBIGS Ann. 226, 153 [1884].

<sup>7)</sup> A. Römer, ebenda 233, 172 [1886].

<sup>8)</sup> M. A. Mouneyrat, Bull. Soc. chim. France (3) 19, 455 [1898]. <sup>9)</sup> Wallach, LIEBIGS Ann. 124, 220 [1862].

<sup>10)</sup> J. A. Nieuwland, Dissertation Universität Notre-Dame Indiana, U.S.A. 1904.

<sup>11)</sup> Lindholm, D.R.P. 201 705.

<sup>12)</sup> Lindholm, D.R.P. 204 516.

<sup>13)</sup> Salzbergwerke Staßfurt, D.R.P. 174 068.

<sup>14)</sup> Griesheim-Elektron, D.R.P. 204 883.

<sup>15)</sup> S. Hilpert, D.R.P. 368 892.

<sup>16)</sup> Griesheim-Elektron, D.R.P. 372 193.

<sup>17)</sup> Cie. d. prod. chim. d'Alais et d. l. Camargue, Ost. Pat. 93 604.

<sup>18)</sup> Griesheim-Elektron, D.R.P. 254 069.

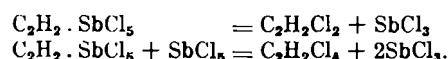
<sup>19)</sup> Griesheim-Elektron, D.R.P. 264 006.

<sup>20)</sup> M. Mouneyrat, l.c.

<sup>21)</sup> Ornstein, D.R.P. 241 559.

nach Belieben noch chemisch wirksame Strahlen. Nach H o e f e r und M u g d a n<sup>22)</sup> soll sich hierfür auch besonders Eisenchlorid eignen. Nach einem Verfahren der Gesellschaft für Holzverkohlung<sup>23)</sup> wird Acetylen bei Gegenwart von großen Mengen Wasserdampf bei hohen Temperaturen mit und ohne Katalysatoren chloriert<sup>24)</sup>. Ferner soll die Vereinigung von Chlor und Acetylen glatt vonstatten gehen, wenn man nach L e F l o c h<sup>25)</sup> Adsorptionskohle abwechselnd mit den beiden Gasen sättigt.

Das technisch meist angewandte Verfahren des K o n s o r t i u m s für e l e k t r o c h e m i s c h e I n d u s t r i e<sup>26)</sup> benutzt eine zirkulierende Mischung von Antimonpentachlorid und Acetylentetrachlorid, in die an verschiedenen Stellen Acetylen und Chlor eingeleitet wird, bis der Gehalt an Antimonpentachlorid auf 1% gesunken ist. Bei der nachfolgend notwendigen Aufarbeitung wird zweckmäßig durch Destillation getrennt, wobei das noch vorhandene Antimonpentachlorid zu Antimontrichlorid reduziert wird und noch höher chlorierte Acetylenchloride gebildet werden. Dieser katalytische Prozeß beruht auf der von B e r t h e l o t und J u n g f l e i s c h<sup>27)</sup> schon früher ausgearbeiteten Synthese, die sich nach folgenden Gleichungen abspielt:



Die angegebene Doppelverbindung entsteht, wenn man Acetylen in Antimonpentachlorid einleitet. Wird sie für sich erhitzt, so wird Dichlorid, dagegen mit Überschuß von Antimonpentachlorid Tetrachlorid erhalten. Bei dem technischen Verfahren wird nun das entstandene Antimontrichlorid immer von neuem zu Pentachlorid regeneriert. Da dieses beim Acetyleneinleiten infolge der großen Wärmetönung stark erhitzt wird und bei höheren Temperaturen einen Chlordampfdruck besitzt, der zu Explosionen Anlaß geben kann, fügt T o m p k i n<sup>28)</sup> eine größere Menge Antimontrichlorid zu Beginn des Prozesses zu, um den Partialdruck des Chlors herabzusetzen und um gleichzeitig unter der jetzt möglichen Anwendung einer höheren Temperatur die Reaktion nach der Acetylendichloridbildung hin zu leiten.

Allen angeführten Methoden zur Acetylenchlorierung sind zwei Prinzipien gemeinsam: 1. Die Chlorierungsreaktion muß zunächst überhaupt in Gang gebracht werden, was durch Wärme, chemisch wirksame Strahlen oder Katalysatoren geschehen kann. 2. Die einmal einsetzende stark exotherme und sich autokatalytisch steigernde Reaktion muß gedämpft werden, damit nicht die Temperatur des explosiven Acetylenzerfalls erreicht wird.

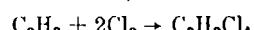
### Versuche

#### über die photochemische Acetylenchlorierung bei verminderter Druck.

##### a) Vorversuche.

Es wurde vermutet, daß beide eben angeführten Forderungen für die störungsfreie Darstellung von Acetylenchloriden aus Acetylen und Chlor sich in einfacher Weise dadurch erfüllen lassen, daß man die Reaktion durch Licht einleitet und bei verminderter Druck vor sich gehen läßt.

Zur Orientierung wurde zunächst in einem evakuierten Kolben, der ein Manometer trug, ein Gemisch von 15 mm  $\text{C}_2\text{H}_2$  und 30 mm  $\text{Cl}_2$ , wie es der Reaktion



entspricht, im Dunkeln hergestellt und dann mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. Nach einer Anzahl von Sekunden, die von Versuch zu Versuch verschieden war, erfolgte ein ruckartiger Druckanstieg von etwa 5 bis

<sup>22)</sup> H o e f e r u. M u g d a n, Am. Pat. 985 528.

<sup>23)</sup> Ges. f. Holzverkohlung A.-G., D. R. P. 387 452.

<sup>24)</sup> Vgl. hierzu Nieuwland, I. c.

<sup>25)</sup> L e F l o c h, Franz. Pat. 491 200.

<sup>26)</sup> Consort. f. elektrochem. Ind., D. R. P. 154 667.

<sup>27)</sup> M. B e r t h e l o t u. C. J u n g f l e i s c h, Compt. rend. Acad. Sciences 69, 542 [1869]. Vgl. auch St. L a n g g u t h, Chim. et Ind. 25, 23 [1931].

<sup>28)</sup> T o m p k i n, D. R. P. 196 324.

10 mm, dem eine anfangs schnelle, später langsamere Druckabnahme folgte. In Abb. 1 ist der Druckverlauf bei einem solchen Versuch wiedergegeben. Die Kolbenwand wurde dabei von einer Flüssigkeit bedeckt, die bei der Temperatur der flüssigen Luft in einem Schliffansatz ausgefroren, nach dem Auftauen typisch nach Acetylentetrachlorid roch. Bei mehrmaliger Wieder-

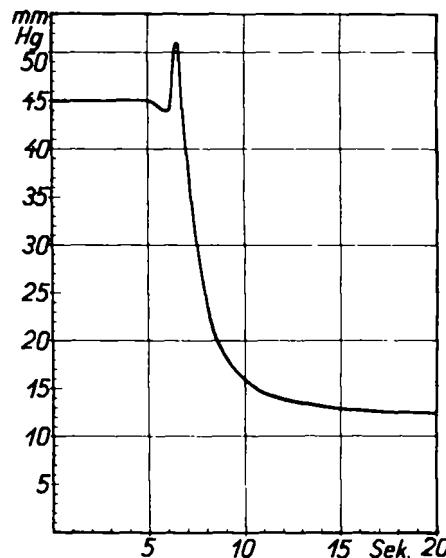


Abb. 1.

holung konnte nie eine Kohlenstoffabscheidung bemerkt werden. Erst wenn der Ausgangsdruck eines stöchiometrischen Gemisches bis auf 80 bis 100 mm gesteigert wurde, trat manchmal Rußabscheidung ein. Eine genauere Ermittlung der Explosionsgrenze wurde nicht vorgenommen; bei den niedrigen Drucken bis zu maximal 50 mm, die bei den folgenden Versuchen angewandt wurden, war jedoch eine Explosionsgefahr mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen.

In Verfolgung des eigentlichen Ziels vorliegender Arbeit, der präparativen Darstellung von Acetylenchloriden auf photochemischem Wege, mußte auf eine kinetische Prüfung dieser Reaktion verzichtet werden, obwohl von einer solchen zweifellos interessante Ergebnisse zu erwarten wären. Es waren zunächst die Ausbeuten festzustellen, die je nach Belichtungsdauer, Druck und Gasmischung in der weiter unten beschriebenen Apparatur auftraten. Außerdem aber sollte der Weg vorgezeichnet werden, auf dem es möglich ist, für irgendeine beliebige Apparatur, insbesondere auch für eine beliebige Lichtquelle, schnell die günstigsten Druck- und Strömungsverhältnisse für die Acetylenchlorierung festzulegen. Ein sehr wesentlicher Reaktionsfaktor, die eingestrahlte Lichtenergie, ist naturgemäß bei Versuchen, bei denen auf gute Ausnutzung vorhandener Lichtquellen Wert zu legen ist, nicht ohne weiteres zu definieren. Besondere Berücksichtigung muß auch die Gas-temperatur finden. Da der Dampfdruck der Acetylenchloride bei Zimmertemperatur klein, jedoch schon bei 50° so hoch ist, daß das Reaktionsprodukt sich nicht kondensieren kann, so kommt in den Kontraktionskurven je nach der Temperatur die Kondensation mehr oder weniger mit zum Ausdruck. Abb. 1 gab ein Beispiel für den Verlauf der Kurven bei kalten Gefäßwänden. Bei den folgenden Versuchen mit strömendem Gas jedoch wurde die Temperatur des Rohres (durch die strahlende Wärme der Quecksilberlampe) stets so hoch gehalten, daß eine Kondensation nicht eintreten konnte.

b) Die präparative Darstellung von Acetylendi- und -tetrachlorid. Apparatur und Durchführung der Versuche.

Die für die weiteren Versuche benutzte Apparatur ist in Abb. 2 dargestellt. Aus dem Bodensteingasometer B

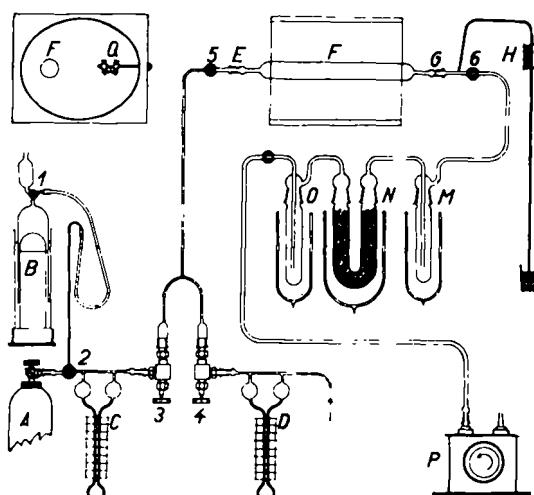


Abb. 2.

mit konzentrierter Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit, der aus der Stahlflasche A jeweils mit Chlor leicht nachzufüllen ist, und einem in der Abbildung nicht gezeichneten Gasometer für Acetylen mit gesättigter Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit, wurden die Gase entnommen und durch die Strömungsmanometer C und D geleitet. Durch die rotierende Ölkapselpumpe P wurde die Apparatur evakuiert. Die angesaugten Gasmengen konnten mit Hilfe der Nadelventile 3 und 4 und des Hahnes 6 genau reguliert und der Druck in der Apparatur auf jeden gewünschten Wert eingestellt werden. Das Reaktionsrohr F war aus durchsichtigem Quarz, hatte einen lichten Durchmesser von 25 mm und eine Länge von 36 cm und war mit Schliffen E und G in die im übrigen ganz aus Glas bestehende Apparatur eingefügt. Zur Druckmessung diente ein Manometer H, dessen Quecksilberfüllung zum Schutz gegen das Chlor mit konzentrierter Schwefelsäure überschichtet war. In die Absaugleitung waren zwischen Reaktionsgefäß und Pumpe drei Vorlagen M, N und O eingeschaltet. Zur Durchführung statischer Versuche lässt sich der Reaktionsraum mittels der Hähne 5 und 6 absperren. Um eine gleichmäßige und intensive Bestrahlung des Quarzrohres zu erzielen, wurde es in der einen Brennachse eines Zylinderspiegels von ellipsenförmigem Querschnitt aus Weißblech angeordnet, in dessen anderer Brennachse sich eine Quarzquecksilberlampe Q von 7 cm Bogenlänge befand.

In der Vorlage M wurde das gebildete Chloridgemisch bei  $-80^{\circ}$  ausgefroren; nach dem Auftauen lassen sich aus seinem Volumen und seinem spezifischen Gewicht mittels der Mischungsregel die Anteile an Acetylendichlorid (spez. Gew. 1,278) und Acetylentetachlorid (spez. Gew. 1,592) ermitteln. Zur Bestimmung der nicht umgesetzten Gase (und auch zum Schutz der Pumpe gegen das Chlor) mußten das Chlor und das Acetylen restlos aufgefangen werden. Wegen der beim Auftauen vorhandenen Gefahr von Explosionen, die eine Analyse unmöglich gemacht hätten, konnten die beiden Gase nicht gemeinsam ausgefroren werden. Zur getrennten Entfernung des Chlors wurde die energisch verlaufende Zinnchlorierung benutzt. Die Abgase wurden von M aus zuerst durch ein mit Zinnspänen ge-

fülltes U-Rohr N, das auf  $60^\circ$  gehalten wurde, geleitet, und im Anschluß daran in der Vorlage O bei  $-190^\circ$  das gebildete Zinntrichlorid und das Acetylen ausgefroren. Verdampft man das Acetylen durch vorsichtiges Erwärmen des Kondensats, so kann die Chlormenge hinreichend genau aus dem Gewicht des zurückbleibenden Zinntrichlorids bestimmt werden.

Beim Chlor genügte der Aufenthalt über der als Sperrflüssigkeit verwendeten konzentrierten Schwefelsäure im Gasometer zur ausreichenden Trocknung. Das Acetylen dagegen, das aus Calciumcarbid hergestellt wurde und nach der üblichen Reinigung<sup>20)</sup> 99,7%ig war, wurde mit Calciumchlorid und Schwefelsäure getrocknet.

## Versuche mit einem Acetylen-Chlor-Gemisch 1:2.

Es wurden stündlich 1,17 l Acetylen und 2,34 l Chlor durch das Quarzrohr geschickt, der Druck in diesem auf 38 mm Hg eingestellt und dann die Quecksilberlampe gezündet. Als bald trat eine Druckverminderung bis auf 21 bis 22 mm Hg ein. Während einer Versuchsdauer von 105 min wurde diese Kontraktion noch einige Male durch kurzes Aus- und wieder Einschalten der Lampe kontrolliert. Die Messungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben; anschließend sind die erhaltenen Ausbeuten an den einzelnen Chloriden aufgeführt und in eine Bilanz eingeordnet.

Tabelle 1.

| Versuchsdauer Minuten | Anfangsdruck p mm Hg | Druck während Belichtung p' mm Hg | Differenz p - p' = Δp mm Hg | Kontraktion Δp P · 100 % |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 0                     | 39,5                 | 21,5                              | 18                          | 45,5                     |
| 30                    | 38,5                 | 21                                | 17,5                        | 45,5                     |
| 90                    | 36                   | 20,5                              | 15,5                        | 43                       |
| 105                   | 38                   | 21                                | 17                          | 45                       |
| Mittel . .            | 38,0                 | 21,0                              | 17,0                        | 44,7                     |

A u s b e u t e : 6,0 cm<sup>3</sup> Chloride (spez. Gew. 1,527) ... 9,15 g  
 davon: 83% Acetylentetrachlorid ... 7,6 g  
           17% Acetylendichlorid ... 1,55 g

## Bilanz

|                               |   |   |
|-------------------------------|---|---|
| Einsatz:<br>1 Std. 45 Minuten | 2,34 l Chlor/h mit je 2,95 g.<br>entspr. 12,1 g im ganzen | 1,17 l Acetylen/h mit je 1,065 g.<br>entspr. 2,18 g im ganzen |
|-------------------------------|---|---|

|   |   |
|---|---|
| A u s b e u t e :   |   |
| 7,6 g $C_2H_2Cl_4$ (84,5 % Cl),<br>entspr. 6,42 g Chlor, = 53 %   | 15,5 % $C_2H_2$ = 1,2 g,<br>entspr. 55 %  |
| 1,55 g $C_2H_2Cl_2$ (78,2 % Cl),<br>entspr. 1,15 g Chlor, = 9,5 % | 26,8 % $C_2H_2$ = 0,41 g,<br>entspr. 20 % |
| 7,75 g $SnCl_4$ (54 % Cl),<br>entspr. 4,2 g Chlor, = 35 %         |   |

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, beläuft sich die Kontraktion im Mittel auf 44,7% und stellt demnach ein ziemlich genaues Maß für den Chlorverbrauch dar; denn aus der Bilanz geht hervor, daß 65% Chlor umgesetzt wurden, also die Kontraktion auch 65% der größtmöglichen (67%), das sind 44% betragen muß.

Im übrigen zeigen die Daten deutlich, daß die Chlorierung nicht vollständig beendet ist. So sind neben Acetylentetrachlorid noch beträchtliche Mengen Acetylen-dichlorid entstanden. Weil ausreichend Chlor im Ausgangsgas vorhanden war und weil zudem wegen der zu geringen Wahrscheinlichkeit von Dreierstößen zwischen

<sup>29)</sup> Vgl. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920.

Gasmoleküle die Tetrachloridbildung über das Dichlorid führen muß, geht daraus hervor, daß die zweite Reaktionsstufe nicht schnell genug durchlaufen wird, um ausschließlich Tetrachlorid entstehen zu lassen.

### Versuche mit einem Acetylen-Chlor-Gemisch 1:1.

Bei dem Versuch, aus einem stöchiometrischen Gemisch von Chlor und Acetylen (1:1) Dichlorid herzustellen, entsteht, dem vorher Gesagten ganz entsprechend, neben diesem auch Tetrachlorid in größerer Menge. Tabelle 2 zeigt die mit einem stündlichen Gasdurchsatz von 1,17 l Chlor und 1,17 l Acetylen erhaltenen Ergebnisse. Die Kontraktion von 34% stimmt wieder gut mit dem Chlorverbrauch von 73% überein; 65% der gebildeten Chloride sind schon Tetrachlorid und nur 35% Dichlorid. Aus dem Vergleich mit dem vorigen Versuch (Tabelle 1), der ein Verhältnis von 83%:17% ergeben hatte, ersieht man jedoch, daß bei genügend hohem Acetylenüberschuß vorwiegend Dichlorid zu gewinnen ist.

Tabelle 2.

| Versuchsdauer Minuten | Anfangsdruck p mm Hg | Druck während Belichtung p' mm | Differenz p - p' = Δp mm Hg | Kontraktion $\frac{\Delta p}{p} \cdot 100$ % |
|-----------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|--|
| 0                     | 25                   | 16,5                           | 8,5                         | 34   |
| 15                    | 25,5                 | 16,5                           | 9                           | 35   |
| 45                    | 26                   | 17,5                           | 8,5                         | 33   |
| 75                    | 26,5                 | 17,5                           | 9                           | 34   |
| 105                   | 28,5                 | 18,5                           | 10                          | 35   |
| Mittel . .            | 26,3                 | 17,3                           | 9                           | 34,2   |

Ausbeute: 3,75 cm<sup>3</sup> Chloride (spez. Gew. 1,467) = 5,5 g  
davon: 65% Acetylentetrachlorid = 3,6 g  
35% Acetylendichlorid = 1,9 g

## Bilanz.

| Einsatz:   | 1 Std. 45 Minuten  |
|--|--|
| 1,17 l Chlor/h mit je 2,95 g.  | 1,17 l Acetylen h mit je 1,065 g.                            |
| entspr. 6,05 g   | entspr. 2,18 g   |
| <b>Ausbeute:</b>   |  |
| 3,6 g C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (84,5% Cl),<br>entspr. 3,04 g Chlor, = 50% | 15,5% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 0,56 g,<br>entspr. 25% |
| 1,9 g C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (73,2% Cl),<br>entspr. 1,39 g Chlor, = 23% | 26,8% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 0,51 g,<br>entspr. 23% |
| 3,0 g SnCl <sub>4</sub> (54% Cl),<br>entspr. 1,6 g Chlor, = 26%                                |  |

## Einfluß der Belichtungsdauer und des Druckes.

Erhöht man den Anfangsdruck eines Acetylen-Chlor-Gemisches 1:1 von 26 mm wie im letzten Versuch auf 37 mm, so nimmt der im Quarzrohr während der Belichtung herrschende Druck von 17 bis auf 23 mm Hg zu (Tabelle 3). Bei Verlängerung der Gasaufenthalts- bzw. Belichtungsdauer um 30% steigt also die dem Chlorverbrauch entsprechende Kontraktion nur um 5% (Tabelle 3).

Tabelle 3.

| Versuchsdauer Minuten | Anfangsdruck p mm Hg | Druck während Belichtung p' mm | Differenz p - p' = Δp mm Hg | Kontraktion $\frac{\Delta p}{p} \cdot 100$ % |
|-----------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|--|
| 0                     | 36,5                 | 22                             | 14,5                        | 40   |
| 20                    | 36,5                 | 22                             | 14,5                        | 40   |
| 65                    | 35,5                 | 22                             | 13,5                        | 38   |
| 105                   | 37                   | 23                             | 14                          | 38   |
| Mittel . .            | 36,4                 | 22,2                           | 14,1                        | 39   |

Für verschiedene Ausgangsdrucke zwischen 4,5 und 50 mm Hg wurden noch in gleicher Weise mit strömendem Gas die diesbezüglichen Kontraktionen ermittelt, von denen die Kurven 1 und 2 in Abb. 3 diejenigen

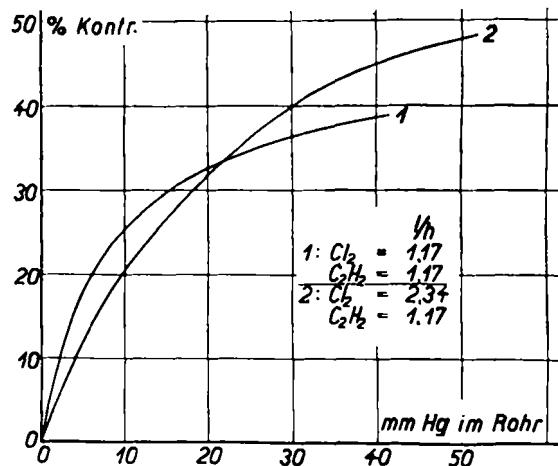


Abb. 3.

wiedergeben, welche mit Acetylen-Chlor-Gemischen 1:1 und 1:2 gemessen wurden. Man erkennt zunächst allgemein an beiden Kurven, daß die Kontraktion bei Erhöhung des Anfangsdruckes im Gebiet kleiner Drucke stärker zunimmt als im Gebiet höherer Drucke. Reaktionskinetisch auswertbar sind diese orientierenden Messungen nicht; sie wurden auch nur zu dem Zweck angestellt, den Reaktionsverlauf in unserer Apparatur in großen Zügen kennenzulernen. Es sind mehrere Umstände auf den Verlauf der Kurven von Einfluß. Gleichzeitig mit der Druckerhöhung wird nämlich nicht nur die Konzentration der Ausgangsgase, sondern auch die Aufenthaltszeit der Gase im Reaktionsraum vergrößert. Verschafft man sich einen ungefähren Überblick über die Reaktionsgeschwindigkeit, indem man bei ruhendem Gas die Druckabnahme mit der Zeit verfolgt, so sieht man, daß die Reaktion anfangs sehr schnell, aber schon nach wenigen Sekunden sehr langsam verläuft. In Tabelle 4 sind als Beispiel einige Zahlen für einen Ausgangsdruck von 32 mm und ein Acetylen-Chlor-Mischungsverhältnis 1:1 angegeben.

Tabelle 4.

| Zeit Sekunden | Druck mm Hg<br>gemessen im Quarzrohr |
|---------------|--------------------------------------|
| 0             | 32                                   |
| 5             | 21                                   |
| 15            | 19                                   |
| 30            | 18                                   |
| 60            | 17                                   |
| 90            | 16                                   |

Das verschieden starke Ansteigen der Kurven 1 und 2 erklärt sich aus dem Unterschied der Gasgeschwindigkeit einerseits und des Chlorgehaltes andererseits; so steigt Kurve 1 zu Beginn schneller als 2, weil der Gasstrom langsamer, d. h. die Belichtungsdauer länger ist. Da der Chlorgehalt aber bei 1 geringer ist, bleibt 1 später hinter 2 zurück.

Denkt man sich den Chlorierungsvorgang unter der Annahme idealisiert, daß die Durchmischung des Gases durch Diffusion und Konvektion eine untergeordnete Rolle spielt, so kann man das Gasgemisch im Rohr als eine Anzahl hintereinander hergeschobener Teilvolumina auffassen. In Abb. 4 werden diese Verhältnisse schematisch dargestellt. Auf der Abszisse sind die Rohrlänge und die bei einem Druck von 39 mm bei unseren Ver-

suchen vorhandene mittlere Aufenthaltszeit von 9 s aufgetragen, und dementsprechend ist der Rohrinhalt in neun Schichten aufgeteilt. Auf der Ordinate ist der Druck von 40 mm im Reaktionsrohr angegeben; die Horizontale I gibt die Partialdrucke der Komponenten an; die Horizontale II gibt den gemessenen Druck bei Belichtung wieder. Er stellt einen Mittelwert der Drucke dar, wie sie in den neun Schichten vorhanden wären, wenn kein Druckausgleich stattfände. Durch die statistische Druckabnahme III, die in das Diagramm mit eingezeichnet ist, werden diese Verhältnisse veranschaulicht.

Das durch II begrenzte Rechteck ist gleich der von III begrenzten Fläche, und zwar gleich dem Integral der statischen Druckabnahmekurve erstreckt über die Aufenthaltsdauer. Man sieht, daß der Unterschied zwischen der durch die Manometerablesung bestimmten Kontraktion und derjenigen, die ein ruhendes Gasgemisch bei gleich großer Belichtungsdauer erleidet, um so geringer ist, je länger die Aufenthaltsdauer der Gase im Reaktionsrohr ist.

Bei den Versuchen in Tabelle 1 und 2 ist die Aufenthaltsdauer so groß, daß diese Unterschiede innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegen. Bei den Kurven 1 und 2 (Abb. 3) wäre ferner dementsprechend im Gebiet niedriger Ausgangsdrucke ein noch steilerer Anstieg der Kurven zu verzeichnen, wenn statt der Kontraktion der Umsatz eingesetzt würde.

### c) Versuche

#### mit Stickstoff als Verdünnungsmittel.

In der Literaturübersicht ist ein Verfahren<sup>30)</sup> erwähnt worden, bei dem Explosionsgefahr bei der Acetylenchlorierung durch Beimengung inerter Gase verhindert werden soll. Zum direkten Vergleich der Ergebnisse bei vermindertem Druck mit den nach dem genannten Verfahren erzielbaren wurden bei Atmosphärendruck einem Stickstoffstrom von 56,9 l/h stündlich 1,17 l Chlor und 1,17 l Acetylen beigemischt, so daß in dem Gasgemisch die oben verwendeten Drucke von 13 mm Cl<sub>2</sub> und 13 mm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> als Partialdruck vorhanden waren. Der Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und enthielt 4,8% Sauerstoff. Nach einer Versuchsdauer von 90 min hatte sich in der Vorlage nur eine minimale Menge von Acetylenchloriden abgeschieden. Bei der Chlorknallgasreaktion ist eine Reaktionshemmung durch Sauerstoff bekannt<sup>31)</sup>, und es wurde daher geprüft, ob nicht auch hier eine ähnliche Erscheinung vorliegt. Einige statische Versuche in derselben Apparatur, die einerseits mit technischen Bombenstickstoff und andererseits mit sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt wurden, zeigten nun, daß auch bei der Acetylenchlorierung der Sauerstoff eine die Reaktion außerordentlich verzögernde Wirkung ausübt.

<sup>30)</sup> Lindholm, I. c.

<sup>31)</sup> Vgl. z. B. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, System Nr. 6, Chlor (1927), Seite 86 ff.

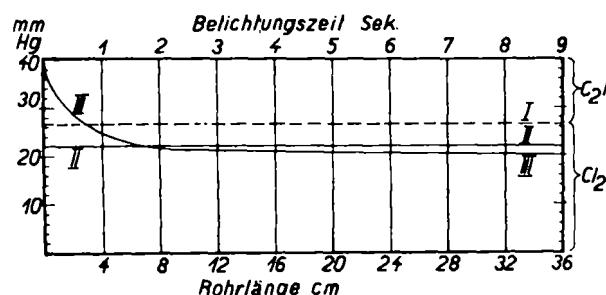


Abb. 4.

Tabelle 5.

| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub><br>mm Hg | Cl <sub>2</sub><br>mm Hg | N <sub>2</sub><br>100 %<br>mm Hg | Technischer<br>N <sub>2</sub><br>mit 4,8 % O <sub>2</sub><br>mm Hg | Kontraktion<br>nach 1 Minute<br>in mm | Kontraktion<br>nach 1 Minute<br>in % |
|--|--------------------------|----------------------------------|--|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 12                                     | 24,5                     | —                                | —  | 14,5                                  | 40                                   |
| 13                                     | 26                       | —                                | —  | 15                                    | 39                                   |
| 13                                     | 26                       | 10                               | —  | 16                                    | 41                                   |
| 14                                     | 28                       | 170                              | —  | 18                                    | 43                                   |
| 11                                     | 25                       | 15                               | —  | 15                                    | 41                                   |
| 11,5                                   | 22                       | —                                | 30   | kaum merkbar                          | 0                                    |
| 11                                     | 23                       | —                                | 60   | kaum merkbar                          | 0                                    |

Für eine technische Durchführung der Acetylenchlorierung, ausgehend von den Komponenten, ergibt sich aus diesen Zahlen, daß bei Anwendung von Stickstoff als Verdünnungsmittel die Synthese nur möglich ist, wenn er zunächst äußerst sorgfältig von Sauerstoff befreit worden ist. Demgegenüber ist der Fortfall der Herstellungskosten für den reinen Stickstoff beim Vakuumverfahren sowie der Umstand, daß dabei das Reaktionsendgas praktisch nur aus den leicht kondensierbaren bzw. adsorbierbaren Acetylenchloriden besteht, von offenbarem Vorteil.

#### d) Orientierender Versuch mit einem Acetylen-Wasserstoff-Gemisch 1:9.

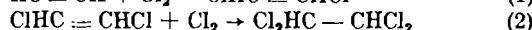
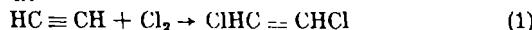
Nach Römer<sup>7)</sup> soll die Affinität von Chlor zu Acetylen ungleich größer sein als zu Wasserstoff. So stellte er bei einem Versuch fest, daß aus einer Mischung von 50% Chlor, 25% Acetylen und 25% Wasserstoff nur Acetylentetrachlorid und keine Salzsäure entstand. Im Hinblick auf den eingangs erwähnten Zweck vorliegender Untersuchung war nun noch zur prüfen, ob sich ein acetylenhaltiges Gasgemisch mit hohem Wasserstoffgehalt<sup>2)</sup>, wie es bei der elektrischen Behandlung von Koksofengas leicht erhalten werden kann, zur Darstellung von Acetylenchloriden eignet. So wurden bei einem stündlichen Durchsatz von 2,1 l eines Acetylen-Wasserstoff-Gemisches 1:9 plus 1 l bzw. 0,59 l Chlor bei 50 mm Hg im Quarzrohr nach 2 h 0,75 cm<sup>3</sup> Acetylenchloride erhalten. Im Einklang mit dem Befund von Römer konnte festgestellt werden, daß auch bei diesem großen Wasserstoffüberschluß sich Chlorwasserstoff nur in kaum nachweisbarer Menge gebildet hatte. Das elektrisch durchladene Koksofengas kann also auch offenbar direkt zur Chlorierung benutzt werden. Da die elektrische Umwandlung des Methans in Acetylen bei Unterdruck vorgenommen wird, könnte die Chlorierung im direkten Anschluß daran erfolgen, bevor die Reaktionsgase durch die Pumpe auf Atmosphärendruck gebracht werden. Es bietet sich also auf diese Weise die technische Möglichkeit, von Methan bzw. Koksofengas zu Acetylenchloriden zu gelangen.

Der relativ kleine Umsatz von 30% des angewandten Chlors bei obigem Versuch ist darauf zurückzuführen, daß infolge der starken Verdünnung mit Wasserstoff die Aufenthaltszeit des Gases im belichteten Reaktionsraum kleiner war als bei den Versuchen mit reinen Acetylen-Chlor-Gemischen. Es geht jedoch qualitativ aus unseren Beobachtungen hervor, daß die Ausbeuten bei entsprechend längerer Belichtungsdauer (oder höherem Druck) auch bei Verwendung des durchladenen Koksofengases nicht hinter den oben angeführten Ergebnissen mit reinen Gasgemischen zurückbleiben.

#### Theoretische Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die photochemische Chlorierung des Acetylen ist bisher noch von keiner Seite reaktionskinetisch untersucht worden. Es ist deshalb vielleicht nützlich, einige qualitative Beobachtungen kurz zu besprechen, durch die

gewisse Hinweise auf den Reaktionsablauf gegeben sind. Da es sich im Ergebnis um eine reine Additionsreaktion handelt, bei der eine starke Volumverminderung auftritt, kann diese als direktes Maß für den Umsatz dienen. Bei Versuchen mit strömendem Gas werden auch bei Chlorüberschüß Acetylendichlorid (1,2-Dichloräthen) und Acetylentetrachlorid (1,1',2,2'-Tetrachloräthan) nebeneinander erhalten. Die Chlorierung erfolgt stufenweise nach dem Schema:



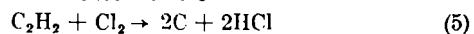
Diese beiden Vorgänge verlaufen dabei offenbar unabhängig voneinander und verschieden schnell.

Die explosiven Reaktionsvorgänge:



dagegen können bei verminderten Drucken bis etwa 70 mm Hg auch bei intensiver Bestrahlung nicht stattfinden, weil die bei niedrigeren Drucken pro Raum-

einheit bei den Reaktionen (1) und (2) frei werdende Energie nicht ausreicht, sie in Gang zu bringen. Auf diese Weise kann die bei der Explosion (bei höherem Druck) beobachtete Bruttoreaktion



nicht eintreten.

Der gesamte Reaktionsablauf weist in mancher Beziehung analoge Erscheinungen auf, wie sie bei der Chlorknallgasreaktion eingehend studiert sind<sup>1)</sup>: Ebenso wie bei dieser beobachtet man bei der Chlor-Acetylen-Reaktion (vgl. Abb. 1) bei beginnender Belichtung zunächst keine Druckänderung. Nach Ablauf dieser „Induktionsperiode“ tritt dann eine stoßweise Ausdehnung auf, eine Erscheinung, die bei der Chlorwasserstoffreaktion unter dem Namen „Draper-Effekt“ schon lange bekannt ist. Auf einen analogen Mechanismus wie bei anderen photochemischen Chlorierungsreaktionen deutet schließlich noch die starke Reaktionshemmung hin, welche durch Sauerstoff bewirkt wird. [A. 190.]

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Über die Dolchsche Feuchtigkeitsbestimmungsmethode.

Von B. RASSOW und A. RECKELER

Technologische Abteilung des Laboratoriums für Angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 27. Januar 1932.)

Die Feuchtigkeitsbestimmung von pflanzlichen Rohstoffen ist oft zum Gegenstand der Untersuchungen gemacht worden. Während die Trocknung der Substanz im Trockenschrank bei 105° bis zu Gewichtskonstanz die Gefahr der Zersetzung mit sich bringt, nimmt die Bestimmung, bei der das Material am meisten vor Änderung bewahrt bleibt — Trocknung über Phosphorpentoxid bei 60° im Exsikkator —, sehr lange Zeit in Anspruch. Eine schnelle und genaue Bestimmung ist die sogenannte „Xylolmethode“, bei der das der Substanz anhaftende Wasser mit einer größeren Menge Xylol überdestilliert und volumetrisch bestimmt wird. Aber auch diese Arbeitsweise nimmt immerhin Stunden in Anspruch.

M. Dolch<sup>1)</sup> hat im Jahre 1929 eine Schnellmethode zur exakten Wasserbestimmung in Brennstoffen veröffentlicht, nach der er den Feuchtigkeitsgehalt speziell von Braunkohlen ermittelt hat. Um die Gültigkeit dieser Methode für Zellstoffe zu prüfen, haben wir zunächst Versuche mit Zellstoffen der Mannheim Waldfabrik A.G. vorgenommen und dann die Prüfung auf Bambus und andere z. Zt. im hiesigen Laboratorium untersuchte zellstoffhaltige Materialien ausgedehnt. Zum Vergleich wurden die Substanzen im Vakuumheizsikkator bei 75° C. getrocknet.

Das Dolchsche Verfahren beruht auf der Tatsache, daß sich ein Gemisch von Alkohol und Petroleum bei einem gewissen Wassergehalt entmischt und die Entmischungstemperatur eine Funktion des Wassergehaltes des Alkohols ist.

Durchtränkt man einen in Alkohol nicht löslichen Stoff mit absolutem Alkohol, so tritt nach einiger Zeit ein Ausgleich zwischen Feuchtigkeitsgehalt und Alkohol ein unter Bildung eines Alkohol-Wassergemisches. Um die Geschwindigkeit der Durchdringung des festen Stoffes mit dem Alkohol zu beschleunigen, ist es vorteilhaft, die zu untersuchende Substanz zu zerkleinern und eventuell das Substanz-Alkoholgemisch einige Minuten bis zum Sieden zu erhitzen. Arbeitet man mit gemessenen Mengen von Substanz und Alkohol, so läßt sich aus der eingetretenen Verdünnung des Alkohols ohne weiteres die Menge des in der Substanz ursprünglich vorhanden gewesenen Wassers bestimmen. Nun sind aber die allgemein üblichen Methoden durch Ermittlung des spez. Gewichtes viel zu ungenau,

da es sich gewöhnlich nur um die Feststellung von geringen Konzentrationserniedrigungen im Alkohol handelt; an Stelle der Bestimmung des spez. Gewichtes läßt Dolch die Ermittlung des Entmischungspunktes treten, die auf folgender Überlegung fußt:

Ein Gemisch gleicher Teile absoluten Alkohols mit reinem Petroleum mischt sich bei Zimmertemperatur zu einer völlig homogenen Flüssigkeit; kühlst man dieses Gemisch ab, so tritt bei einer ganz bestimmten und jederzeit genau wieder herstellenden Temperatur Trübung infolge Entmischung ein. Voraussetzung ist natürlich, daß stets das gleiche Petroleum und der gleiche Alkohol verwendet werden. So ist es dann an Hand einer vorher vorgenommenen Eichung des Petroleum auf den angewandten absoluten Alkohol ohne weiteres möglich, die Dichte des Alkohols unmittelbar abzulesen. Aus der Eichkurve und der verwendeten Menge Alkohol einerseits und der eingewogenen Substanzmenge anderseits kann man den Wassergehalt der zu untersuchenden Substanz nach folgender Formel bestimmen:

$$\frac{\% v - \% n}{\% n} \times \frac{10000}{g \text{ Einwaage}} = \% \text{ Feuchtigkeit},$$

wobei mit % v der Prozentgehalt des Alkohols vor der Extraktion und mit % n der Prozentgehalt des Alkohols nach der Extraktion bezeichnet sein soll.

Die Genauigkeit der Dolchschen Methode im Vergleich zur Trocknungs- resp. Xylolmethode ist aus der Gegenüberstellung in folgender Tabelle ersichtlich:

| Untersuchte Substanz   | Wassergehalt der Probe, bestimmt nach der |                     |                            |
|------------------------|---|---------------------|----------------------------|
|                        | Xylol-<br>methode<br>%                    | Trock-<br>nung<br>% | Dolchschen<br>Methode<br>% |
| Edelzellstoff          | 7,2                                       | 7,0                 | 7,5                        |
| Holzzellstoff, ungebr. | 9,4                                       | 9,2                 | 9,7                        |
| Bambusmehl             | 8,8                                       | 8,9                 | 9,2                        |
| Bambuszellstoff I      | 5,5                                       | 5,6                 | 5,7                        |
| Bambuszellstoff II     | 9,4                                       | 9,1                 | 9,6                        |
| Baumwolle              | —   | 6,2                 | 6,5                        |
| Roggenstrohzellstoff   | —   | 7,8                 | 8,4                        |
| Braunkohle             | 13,2                                      | 13,3                | 13,8                       |
| Steinkohle             | —   | 10,2                | 10,5                       |

M. Dolch erklärt die Tatsache, daß bei seiner Methode stets ein Ansteigen des Wasserwertes über den mittels der Xylol- und Trocknungsmethode beobachtet wird, damit, daß „infolge adsorptiver Bindungen“ die

<sup>1)</sup> M. Dolch u. E. Strube, Ztschr. d. Oberschl. Berg- u. Hüttenmänn. Vereins zu Kattowitz 1929. — Das Verfahren ist der Firma Franz Hugershoff G. m. b. H., Leipzig, durch Reichspatent geschützt. Die gleiche Firma liefert den abgebildeten Apparat.