

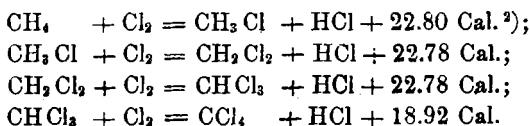
407. Arthur Schleede und Curt Luckow: Über die Chlorierung des Methans.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1922.)

Die Chlorierung des Methans ist ein bereits häufig nach verschiedenen Richtungen hin untersuchtes Problem. Die Ursache dafür ist mit bezug auf die praktische Seite in dem häufigen Vorkommen des Methans (Näurgas, Leuchtgas, synthetisch aus Wassergas¹⁾), nach der theoretischen Seite in der Stabilität und Reaktionsträgheit dieses niedrigsten, gesättigten Kohlenwasserstoffs zu suchen. Das nächstliegende Einwirkungsmittel ist das Halogen, da es das einzige Reaktionsmittel ist, das mit Methan leicht in Reaktion zu bringen ist, ohne — unter geeigneten Versuchsbedingungen — gleichzeitig alle vier Wasserstoff-Bindungen des zentralen Kohlenstoff-Atoms anzugreifen und das Methan-Molekül zu zerstören. Als reichlich vorhandenes technisches Nebenprodukt kommt speziell das Chlor in Betracht.

Chlor kann mit Methan in bekannter Weise nach folgenden vier Gleichungen in Reaktion treten:



Die zahlreich angestellten Versuche zeigen, daß bei der Chlorierung des Methans sich stets alle möglichen Produkte bilden, und zwar je nach den gewählten Ausgangskonzentrationen und Versuchsbedingungen in wechselndem Verhältnis zueinander. Das Bestreben vieler Untersuchungen war darauf gerichtet, einheitliche Produkte zu erzielen, und die Reaktion auf einer bestimmten Stufe zum Stehen zu bringen, doch scheinen die energetischen Verhältnisse beim Chlor so zu liegen, daß dies nicht möglich ist. Jeden-

¹⁾ Elworthy und Williamson, D.R.P. 190201 [1905]; Elworthy, D.R.P. 191028 [1905].

²⁾ Die Wärmeförderungen wurden aus den von Thomson ermittelten Werten für die Bildungswärmen von CH_4 , CH_3Cl , CHCl_3 , CCl_4 abgeleitet. Der Wert für CH_2Cl_2 wurde von Thomson nicht bestimmt, doch ergibt die Berechnung $\text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{Cl}_2$ eine Wärmeförderung von 45.56 Cal.. Dividiert man diesen Wert durch 2, so erhält man dieselbe Wärmeförderung wie für die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$. Die Wärmeförderungen der 4 Folgereaktionen sind also nahezu gleich groß.

falls geben die vielen Veröffentlichungen und Patente das widersprechendste Bild¹⁾.

Für die Diskussion der veröffentlichten Experimentaluntersuchungen ist es notwendig, die Methoden zur Aktivierung der Reaktion und die Methoden zur Feststellung der Reaktionsprodukte getrennt zu betrachten. Zur Aktivierung wurden drei Methoden in Anwendung gebracht: Aktivierung durch dunkle elektrische Entladung²⁾, durch Licht³⁾, durch Temperaturerhöhung mit⁴⁾ und ohne⁵⁾ Katalysator. Mit Bezug auf die Verfolgung des Reaktionsmechanismus liegen die Verhältnisse bei der dunklen elektrischen Entladung und bei der Einwirkung des Lichts komplizierter als bei der Einwirkung erhöhter Temperatur. Bei der dunklen elektrischen Entladung lassen sich Spannung, Intensität und Einwirkungsdauer variieren, bei der Einwirkung des Lichts Wellenlänge, Intensität und Einwirkungsdauer, bei der Einwirkung erhöhter Temperatur dagegen nur deren Höhe und Einwirkungsdauer. Entsprechend ergeben auch die ersten beiden Aktivierungsmethoden Resultate, die Gesetzmäßigkeiten kaum erkennen lassen. Mit Sicherheit läßt sich nur — nach den Literaturangaben, die wir nach Möglichkeit nachprüften — sagen, daß durch beide Aktivierungsmethoden keinerlei bevorzugte Bildung bestimmter Chlorierungsprodukte stattfindet.

¹⁾ Nach der von Herzfelder, B. 26, 2432 [1898], erkannten Gesetzmäßigkeit, daß bei der Bromierung von höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen mit unverzweigter Kette die Brom-Atome nacheinander an benachbarte Kohlenstoff-Atome treten, bei der Chlorierung dagegen die Chlor-Atome häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoff-Atom, läßt sich vermuten, daß eine Bromierung von Methan leichter zum Brommethyl führen müßte, wie eine Chlorierung zum Chlormethyl. Dies scheint nach Schroeter (D. R. P. 330642 [1917]) auch tatsächlich der Fall zu sein.

²⁾ Baskerville und Riederer, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5, 5 [1913]; Pfeifer und Szarvassy, D. R. P. 242570 [1910]; Szarvassy, D. R. P. 336205 [1918].

³⁾ Walter, D. R. P. 222919 [1909]; Baskerville und Riederer, I. c.; Tolloczko, Abh. Krak. Akad. d. Wiss. 1912, A 52, 307—316 (C. 1913, II 99); Whiston, Soc. 117, 183—190 [1920]; Bedford, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 1090—1094 [1916]; Adam, Dissert. Freiburg i. Br. [1919].

⁴⁾ Pfeifer, Mauthner und Reitlinger, J. pr. [2] 99, 239 [1919]; Pfeifer und Mauthner, Ung. Pat. 73675 [1919]; Engl. Pat. 157253; Phillips, Trans. Am. Phil. Soc. 17, III 210 [1893]; Tolloczko und Kling, Abh. Krak. Akad. d. Wiss. 1912, A 52, 295—306 (C. 1913, II 98).

⁵⁾ Letzteres wahrscheinlich bei gewissen technischen Verfahren.

Um vergleichbarere Resultate zu erhalten, ist es notwendig, bei bestimmten Ausgangs-Gasmischungen die Reaktion stets bis zu demselben Punkt durchzuführen. Dies ist aber nur möglich, wenn man die Reaktion prinzipiell bis zum quantitativen Verbrauch des Chlors durchführt, d. h. Entladungsintensität, Lichtstärke oder Temperaturhöhe so lange steigert, bis das Reaktions-Gasmisch kein freies Chlor mehr enthält. Dieses Prinzip ist bei keiner der bisher vorliegenden Experimentaluntersuchungen strikte durchgeführt, wodurch die Vergleichbarkeit der angegebenen Resultate sehr erschwert wird. In früheren Arbeiten wird im Gegensatz dazu der Chlorverbrauch angegeben und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, in Arbeiten mit großem Methan-Überschuß sogar nur der Chlorverbrauch unter der Annahme, daß das Reaktionsprodukt ausschließlich Methylchlorid ist¹⁾. Ein quantitativer Chlorverbrauch wird sich bei der Temperaturreaktion am leichtesten erzielen lassen, da dieser lediglich durch Temperaturerhöhung erreichbar ist.

Den schwierigsten Teil der experimentellen Verfolgung des Chlorierungsproblems bildet die Trennung und Erkennung der Reaktionsprodukte. In dem Reaktions-Gasmisch sind nebeneinander enthalten: Chlor-methane, Chlorwasserstoff, überschüssiges Methan, event. überschüssiges Chlor. Eine einfache Betrachtung der Siedepunkte zeigt bereits, daß vor der Kondensation der Chlor-methane nach Möglichkeit Chlorwasserstoff und event. überschüssiges Chlor aus den Reaktionsgasen durch Absorptionsmittel herausgenommen werden müssen. In der bisher ausführlichsten Arbeit von Pfeifer, Mauthner und Reitlinger²⁾ werden angegeben: Wasser zur Absorption von Chlorwasserstoff und verd. Natronlauge zur Absorption von Chlor. Die Gase werden darauf nach Passieren der Absorptionsgefäß auf ca. —70° abgekühlt, um die Chlor-methane zu kondensieren.

Um uns über die Möglichkeit dieser Absorptionsmittel zu orientieren, untersuchten wir die Löslichkeit von Methylchlorid in Wasser, verd. Natronlauge und konz. (33-proz.) Kalilauge. Wir fanden bei Zimmertemperatur folgende Zahlen:

1 Vol. H ₂ O	löst 2.2 Vol. CH ₃ Cl (gasf.) ³⁾
1 » NaOH (15-proz.) »	0.36 » »
1 » KOH (33-proz.) »	0.24 » » .

¹⁾ Adam, l. c. ²⁾ l. c.

³⁾ Nach Dumas, Peligot, A. 15, 17 [1835], löst bei 16° und 765 mm Druck: 1 Vol. H₂O 2.8 Vol. CH₃Cl. Nach Berthelot, A. ch. [3] 52, 100 [1865], löst: 1 Vol. H₂O 4 Vol. CH₃Cl.

Wasser scheidet daher unseres Erachtens als Absorptionsmittel vollkommen aus. Wir benutzten hauptsächlich konz. Kalilauge.

Wendet man nun die Absorptionsmittel bei Zimmertemperatur an, so kann es passieren, daß ein Teil der Chlorierungsprodukte vom Methylchlorid an aufwärts sich in dem Absorptionsmittel kondensiert, wenngleich dies bei der meist ausreichenden Verdünnung durch Methan und dem dadurch bedingten geringen Partialdruck der Chlorierungsprodukte nicht wahrscheinlich ist. Um einem möglichen Verlust an Reaktionsprodukten vorzubeugen, entschlossen wir uns daher, das Absorptionsmittel in warmem Zustande anzuwenden. (Daß die dabei stattfindende Verseifung sehr gering ist, stellten wir dadurch fest, daß wir eine bestimmte Menge jeden Chlor-methans mit Hilfe eines Methan-Stroms durch zwei entsprechende Absorptionstürme hindurchtransportierten.)

Für die Diskussion der Kondensations- und Fraktionierungsmöglichkeiten ist es zunächst notwendig, die Dampfdrucke der einzelnen Reaktionsteilnehmer für alle in Frage kommenden Temperaturen zu kennen. Sie sind bekannt vom CO (Olszewski¹⁾, Baly und Donnan²⁾), CH₄ (Olszewski³⁾), HCl (Steele und Mc. Intosh⁴⁾), Cl₂ (Knietsch⁵⁾, Johnson und Mc Intosh⁶⁾), CH₃Cl (Regnault⁷⁾), CH₂Cl₂ (Rex⁸⁾), CHCl₃ (Regnault⁹⁾, Rex⁸⁾), CCl₄ (Young¹⁰⁾, Rex⁸⁾). Unbekannt sind unseres Wissens bisher die Dampfdrucke von Methylchlorid unterhalb —30°, Methylenchlorid und Chloroform unterhalb 0°, Tetrachlorkohlenstoff unterhalb —20°. Die fehlenden Dampfdrucke wurden von uns neu bestimmt. Der Übersichtlichkeit halber geben wir eine vergleichende Darstellung der Dampfdruckkurven (Fig. 1). Aus dieser Darstellung geht nun hervor, daß, wenn man alle Chlor-methane aus dem Gasstrom kondensieren will, mit der Temperatur bis mindestens —110° heruntergegangen werden muß. Wenn man damit die Kondensationstemperatur der Arbeit von Pfeifer, Mauthner und Reitlinger¹¹⁾ von —79° vergleicht, erkennt

¹⁾ Olszewski, C. r. 99, 706 [1884].

²⁾ Baly und Donnan, Soc. 81, 902 [1902].

³⁾ Olszewski, C. r. 100, 940 [1885].

⁴⁾ Steele und Mc Intosh, Ph. Ch. 55, 136 [1906].

⁵⁾ Knietsch, Wied. Ann. 259, 124 [1890].

⁶⁾ Johnson und Mc Intosh, Am. Soc. 31, 1138 [1909].

⁷⁾ Regnault, Mem. de l'Acad. 26, 535 [1862].

⁸⁾ Rex, Ph. Ch. 55, 358 [1906].

⁹⁾ Regnault, Mem. de l'Acad. 26, 339 [1862].

¹⁰⁾ Young, Soc. 59, 911 [1891]. ¹¹⁾ l. c.

man, daß die Resultate dieser Arbeit mit Bezug auf die Methylchlorid-Ausbeute zu gering gefunden sein müssen.

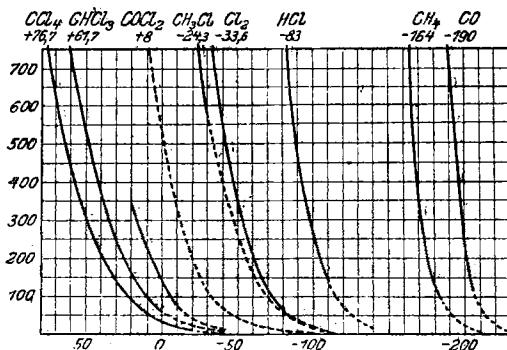


Fig. 1.

Auf diesem Wege kamen wir zu einer Versuchsanordnung, deren Brauchbarkeit wir dadurch prüften, daß wir Gemische der Chlörerungsprodukte (inkl. Methylchlorid) in verschiedensten Mengenverhältnissen zueinander mit Hilfe eines Methan-Stromes durch die Absorptionstürme hindurchtransportieren und in einem auf -110° abgekühlten Kondensationsgefäß wieder quantitativ kondensieren konnten.

Versuchsanordnung (Fig. 2): Die beiden Gase wurden aus Bomben entnommen, das Methan¹⁾ zuletzt nur aus einem Gasometer. Nach hinreichender Trocknung passierten sie Riesenfeldsche Strömungsmamometer S und traten nach dem Vermischen in das Reaktionsrohr R. Von hier aus nahmen die Reaktionsgase ihren Weg durch das Prüfungsrohr P, in dem mit Hilfe von Methylorange auf An- oder Abwesenheit von Chlor geprüft werden konnte. Darauf traten die Gase in die durch Dampfschlangen geheizten Absorptionstürme A. Es ist notwendig, an der Eintritts-

¹⁾ Das zur Verwendung kommende Methan wurde bis auf wenig aushilfswise aus Aluminiumcarbid hergestelltes Methan in Bomben bezogen. Das von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlich zur Verfügung gestellte Methan war sehr rein und enthieilt neben 97.4% Methan nur 2.2% Kohlenoxyd und Spuren Kohlensäure und Sauerstoff, also nur geringfügige Beimengungen, die bei den Versuchen nicht störend hervortreten konnten. Zur Kontrolle der Reinheit wurde noch eine Bestimmung des spezifischen Gewichts vorgenommen. Synthetisches Methan, wie es zurzeit im Handel erhältlich ist (Fa. Hamm, Düsseldorf), konnte nicht direkt in Anwendung gebracht werden, da es eine Zusammensetzung von 71.7% Methan, 16.3% Wasserstoff, 7.7% Stickstoff, 0.7% Sauerstoff und 3.65% Kohlendioxyd aufwies. Letzteres wurde daher zunächst mit flüssiger Luft kondensiert, darauf wieder zum Verdampfen gebracht und in einem Gasometer aufgelangen.

stelle in den Absorptionssturm eine Ausspülvorrichtung anzubringen, da die sich bildenden Salze leicht den Gasweg versperren. Nachdem die

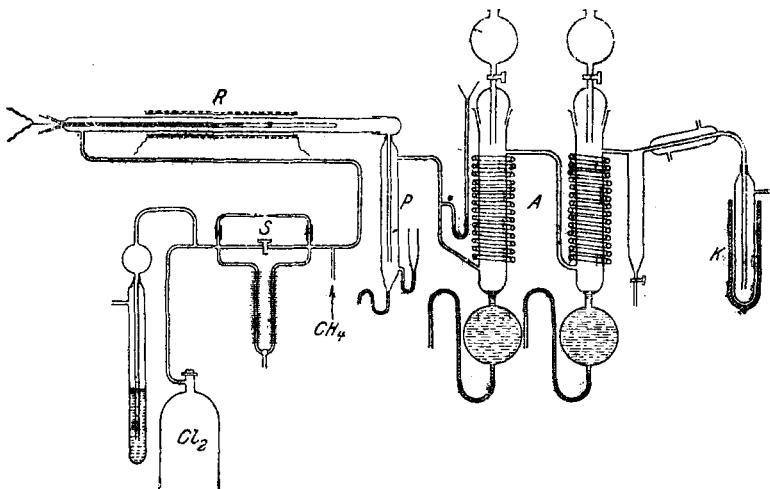


Fig. 2.

Gase die Absorptionstürme verlassen haben, passieren sie zunächst einen kurzen Kühlern, in dem sich die geringen mittransportierten Wassermengen und ein Teil der höheren Chlorierungsprodukte kondensieren und in einem kleinen Ansatzgefäß ansammeln. Aus dem Ansatzgefäß können die Chlorierungsprodukte wie aus einem Scheidetrichter abgelassen werden, während das Wasser zurückbleibt. Nach dem Verlassen des Wasserkühlers treten die Gase in das Kondensationsgefäß K, in dem sie auf -110° abgekühlt werden.

Am schwierigsten ist die Trennung der einzelnen Chlor-methane voneinander. In den über die Methan-Chlorierung vorliegenden Arbeiten finden sich darüber wenig stichhaltige Angaben. Das Nächstliegende ist es, in diesem Fall die Stock-sche Methode der fraktionierten Destillation¹⁾ im Hochvakuum anzuwenden. Wir konstruierten uns nach den Stock-schen Angaben einen entsprechenden Destillationsapparat, mit dem sich auch eine sehr gute Trennung des Methylchlorids von den folgenden Chlorierungsprodukten bewerkstelligen ließ, während die Trennung des Methylenchlorids, Chlороforms und Tetra-chlorkohlenstoffs voneinander weniger gute Resultate ergab und auch ergeben konnte, wie aus der vergleichenden Zusammensetzung der Dampfdruckkurven ersichtlich ist. Da sich auch bei

¹⁾ Stock, B. 53, 751-758 [1920], (dort auch frühere Veröffentlichungen).

Atmosphärendruck eine ausreichende Trennung des Methylchlorids vom Methylenchlorid erzielen ließ, und der Verbrauch an flüssiger Luft durch die Hochvakuum-Destillation sehr gesteigert wird, entschlossen wir uns, uns mit einer Destillation bei Atmosphärendruck zu begnügen, und eine Methode in Anwendung zu bringen, wie sie ähnlich in der Erdöl-Industrie¹⁾ gebräuchlich ist, und die eine angenäherte Schätzung der einzelnen Komponenten zuläßt, wobei natürlich eine Bestimmung etwa gebildeter Chloräthane usw. nicht möglich ist. Wir verfuhren dabei so, daß wir uns Mischungen aller Chlorierungsprodukte in verschiedenen Zusammensetzungen herstellten, aus stets dem gleichen Gefäß abdestillierten und für die verschiedensten Zusammensetzungen die Temperaturgrenzen festlegten. Wir bekamen so ein Bild über die Temperaturverhältnisse zur angenäherten Wiedererkennung der Komponenten Methylchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Nachdem wir bereits mit unseren Untersuchungen begonnen hatten, kam die interessante theoretische Arbeit von Martin und Fuchs²⁾ heraus. Diese Forscher gehen von den nahezu gleichen Bildungswärmen des Methans und seines Chlorierungsprodukte aus, wie sie von Thomson³⁾ bestimmt wurden. Sie berechnen daraus auf Grund der Sublimationswärme des Kohlenstoffs (Fajans⁴⁾, Kohn⁵⁾), der Bildungswärme einer H-H-Bindung (Franck, Knipping, Krüger⁶⁾) und der Bildungswärme einer Cl-Cl-Bindung (Nernst⁷⁾) die Bildungswärme einer C-Cl-Bindung in den Chlor-methanen und kommen zu dem Schluß, daß die Bildungswärmen numerisch alle nahezu gleich sind. Auf Grund dieser Feststellung verfolgten Martin und Fuchs die Chlorierung des Methans rechnerisch durch alle vier Stufen. Mit Hilfe der Betrachtung, daß die Chlorierung jeder höheren Stufe von Stufe zu Stufe weniger wahrscheinlich und daher unter geeigneten Versuchsbedingungen voraussichtlich ein Geschwindigkeitskonstanten-Verhältnis von 4:3:2:1 vorliegt, stellen Martin und Fuchs bei vollkommenem Chlorverbrauch die Formeln auf S. 3717 für die Endkonzentrationen auf, wenn A und B die Anfangskonzentrationen sind.

Es wurde ferner von Martin und Fuchs das Verhältnis der verschiedenen Reaktionsteilnehmer zueinander während des Reaktionsablaufs für beliebige Geschwindigkeitskonstanten-Verhältnisse rechnerisch ermittelt, und die verschiedenen in der Literatur verzeichneten experimentellen Ergebnisse diskutiert.

¹⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I und Bd. IV, Leipzig 1916.

²⁾ Martin und Fuchs, Z. El. Ch. 27, 150 [1921].

³⁾ Thomson (J. Thomson - Traube, Thermochemische Untersuchungen 1906, 292).

⁴⁾ Fajans, B. 53, 657 [1920].

⁵⁾ Kohn, Ztschr. f. Phys. 3, 143 [1920].

⁶⁾ Franck, Knipping, Krüger, Verh. d. D. phys. Ges. 21, 729 [1919].

⁷⁾ Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes 1918, 122.

$$\begin{aligned} [\text{CH}_4] &= \frac{1}{256 \text{ A}^3} (4\text{A}-\text{B})^4 \\ [\text{CH}_3\text{Cl}] &= \frac{\text{B}}{64 \text{ A}^3} (4\text{A}-\text{B})^3 \\ [\text{CH}_2\text{Cl}_2] &= \frac{3\text{B}^2}{128 \text{ A}^3} (4\text{A}-\text{B})^2 \\ [\text{CHCl}_3] &= \frac{\text{B}^3}{64 \text{ A}^3} (4\text{A}-\text{B}) \\ [\text{CCl}_4] &= \frac{\text{B}^4}{256 \text{ A}^3} \end{aligned}$$

Wie bereits oben erwähnt, traten wir nach Festlegung unserer Versuchsanordnung zunächst in eine Nachprüfung der Chlorierungsverfahren ein, wobei wir bestätigt fanden, daß bei der Aktivierung durch dunkle elektrische Entladung und durch Licht keinerlei bevorzugte Bildung bestimmter Chlorierungsprodukte eintritt. Als auffällig muß vielleicht eine reichliche Bildung von Hexachlor-äthan im Fall der dunklen elektrischen Entladung erwähnt werden. Wir fanden ferner unsere Vermutung bestätigt, daß die Verhältnisse bei der Einwirkung erhöhter Temperatur noch am relativ einfachsten liegen, besonders da sich die Reaktion leicht bis zum quantitativen Chloraufbrauch durchführen läßt. Über die Temperaturreaktion stellten wir infolgedessen eine sehr große Anzahl von Versuchen an.

Das Günstigste wird sein, wenn wir zunächst über die Versuchsbedingungen sprechen:

Für die reine Temperaturreaktion verwandten wir elektrisch heizbare Glas- oder Quarzrohre von der Form in Fig. 3. Zur Herstellung verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten pro Querschnitt wurde, um die Kondensationsbedingungen konstant zu halten, nicht die Geschwindigkeit des Gasstromes, sondern der Durchmesser der Reaktionsrohre variiert. Ferner wurde die Länge der Heizzone variiert. Wenn sich feste, nicht verdampfbare Körper im Reaktionsraum befanden, wurde die Dimensionierung, um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, so getroffen, daß die Strömungsgeschwindigkeit pro freien Querschnitt im leeren und gefüllten Rohr die gleichen waren.



Fig. 3.

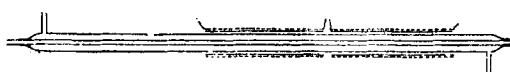


Fig. 4

Für Reaktionen mit solchen Katalysatoren, die bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei den in Frage kommenden Reaktionstemperaturen aber gasförmig sind, wie Ferrichlorid oder Molybdänpentachlorid, empfehlen sich Reaktionsrohre nach Fig. 4. Ferrichlorid: Sublimat.-Pkt. 298°, Molybdänpentachlorid: Schmp. 194°, Sdp. 264°. Im ersten Teil des Rohres wird die Temperatur so hoch gebracht, daß ständig geringe Mengen des Katalysators verdampfen und vom Gasstrom in die eigentliche Reaktionszone mitgenommen werden. Im zweiten Teil des Rohres kondensiert sich der Katalysator wieder, während die Reaktionsgase weitergehen. Ist der Katalysator aufgebraucht, so ist nur der Gasstrom umzukehren und die Heizung zu verlegen. In unserem Fall waren die Reaktionsrohre mit Glaswolle gefüllt, und die angeführten Katalysatoren wurden in der Weise hergestellt, daß eine geringe Menge Eisen- oder Molybdän-Pulver in das Rohr gegeben und unter Überleiten eines Chlor-Stromes erwärmt wurde. Bei Anwendung eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Katalysators wie Antimonpentachlorid muß die Versuchsanordnung unter Anbringung eines Verdampfungsgefäßes und einer Rückflußeinrichtung entsprechend umgestaltet werden.

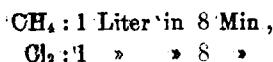


Fig. 5.

Die Berechnung der Resultate wurde in der Weise ausgeführt, daß zunächst der Chlor-Gehalt in den Kondensaten berechnet, zum Teil durch Aufschluß bestätigt wurde. Das Chlor muß nun ungefähr zur Hälfte in den Chlorierungsprodukten wiederkkehren. Fehlendes Chlor wurde daher auf höhere Chlorierungsprodukte (im Durchschnitt C_2Cl_6) berechnet. Dann lassen sich leicht die erhaltenen Reaktionsprodukte in Vol-Proz. des verbrauchten Methans ausdrücken. (Zur Bestätigung wurden mehrfach die Abgase analysiert.)

Mit Bezug auf die in Betracht kommenden Gasmischungsverhältnisse wurde nun im leeren Temperaturrohr die Feststellung gemacht, daß bei einem Vol.-Verhältnis $CH_4:Cl_2 = 1:1$ fast stets Entflammung eintrat. Die Entflammung lief dabei dem Gasstrom entgegen bis zu einer Stelle, an der sich Glaswolle befand und blieb dort stehen, wie eine Gasflamme oberhalb eines Drahtnetzes. Beim Mischungsverhältnis $CH_4:Cl_2 = 1:1$ verlischt die Flamme allmählich, bei geringem Chlor-Überschuß bleibt die Flamme bestehen, ohne daß es nötig ist, von außen Wärme hinzuzufügen. Ein einfacher Apparat zur Demonstration ist in Fig. 5 dargestellt. Man schiebt das enge Rohr, dessen Ende mit Glaswolle gefüllt ist, in dem weiten Rohr nach vorn und entzündet das aus dem engen Rohr austretende Methan. Jetzt erst mischt man allmählich Chlor hinzu, zieht das enge Rohr wieder zurück und verschließt die Öffnung des weiten Rohres mit einem Stopfen. Die Flamme geht dabei zunächst in eine stark rüttende, dann in eine kaum sichtbare, weißgraue Nebel bil-

dende Flamme über. Die Resultate sind im Mittel aus drei Bestimmungen in Vol.-Proz. des verbrauchten Methans bei Strömungsverhältnissen von:

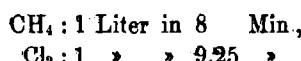


stehende Entflammung:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	höh. Prod.
28	11	12	6	43

Bleibt man mit der Chlormenge unterhalb der des Methans, so tritt keine Entflammung ein. Dabei zeigte sich nun zunächst, daß bei gegebenem Gasmischungsverhältnis und gegebener Strömungsgeschwindigkeit immer bis zu einer bestimmten Mindesttemperatur gegangen werden muß, damit die Reaktion quantitativen Chlorverbrauch zeigt. Dieselbe liegt bei geringer Strömungsgeschwindigkeit niedriger als bei größerer. Die Anwendung von Katalysatoren ändert das Bild nicht wesentlich. Auch ein Überschreiten der quantitativen Temperatur um ca. 100° bringt keine erheblichen Unterschiede hervor. Nach Erreichung der quantitativen Temperatur stellt sich meist im ersten Drittel des geheizten Reaktionsrohres ein Temperaturmaximum ein. Die Länge des geheizten Rohres ändert an der Höhe der quantitativen Temperatur nichts. Die Reaktion spielt sich offenbar vollkommen in der kurzen Zone ab, in der sich die maximale Temperatur einstellt.

Bei unseren Versuchen wurde nun in erster Linie eine Ausgangsgasmischung in Anwendung gebracht, bei der eben keine Entflammung mehr eintritt:



Es wurden drei Versuchsreihen gebildet für drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten pro qcm des Reaktionsrohr-Querschnitts und zwar betrag die Strömungsgeschwindigkeit für den freien Querschnitt in der ersten Reihe: $11/\text{qcm} \cdot \text{CH}_4$ in 4.3 Min., in der zweiten Reihe: $11/\text{qcm} \cdot \text{CH}_4$ in 27.3 Min., in der dritten Reihe: $11/\text{qcm} \cdot \text{CH}_4$ in 226.4 Min. Die verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten wurden, wie bereits erwähnt, durch verschieden dimensionierte Reaktionsrohre hervorgebracht. Für die leeren Reaktionsrohre waren die Resultate im Durchschnitt:

	Temp.	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	höh. Prod.
Enges Temperaturrohr (leer)	440°	44	18	17	6	16
Weites	400°	46	18	27	5	2
Weites Rohr (leer)	390°	26	15	38	16	5
Stufenwerte	—	64	30	4	—	—

Wie ersichtlich weisen die Resultate erhebliche Unterschiede auf. Im engen Temperaturrohr bilden sich viel höhere Produkte und wenig Chloroform. Im weiten Temperaturrohr bilden sich nur geringe Mengen höherer Produkte unter vermehrter Bildung von Chloroform, während sich die Mengen von Methylchlorid, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff kaum ändern. Im sehr weiten Temperaturrohr endlich tritt eine Abnahme von Methylchlorid und Methylenchlorid ein unter vermehrter Bildung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff oder Produkten von ähnlichen Siedepunkten, während die Menge höherer Produkte keine wesentliche Änderung erfährt.

Anders liegen die Verhältnisse bei den mit Glaswolle oder gekörntem Quarz gefüllten Reaktionsröhren. Dafür erhielten wir im Durchschnitt:

	Temp.	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	höh. Prod.
Enges Glaswollrohr	430°	46	22	27	4	2
Weites	380°	43	23	26	5	2

Wie man sieht, stimmen hier die Resultate ziemlich überein und decken sich auffallender Weise mit den Resultaten im weiten Temperaturrohr (leer). Im engen Temperaturrohr tritt auch eine geringe Teer- und Ruß-Bildung ein, was in den andern Fällen nicht stattfindet. Eine plausible Erklärung dafür, daß die Reaktion im engen Temperaturrohr so anders verläuft wie im weiten Temperaturrohr, ist nicht zu finden. Oberflächenwirkung kommt wahrscheinlich nicht in Frage, da bei Annahme gleich langer Reaktionszonen die Zeit, während der das Gas pro Volumeneinheit mit der heizenden Oberfläche pro Flächeneinheit in Berührung ist, in beiden Fällen die gleiche ist. Die Temperatur kann auch nicht direkt verantwortlich gemacht werden, da im weiten Temperaturrohr bei 430° die gleichen Resultate erzielt werden konnten wie bei 370° und 400°. Nur ist die Zeitspanne, bis das Reaktionsgasgemisch die quantitative Temperatur erreicht, entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit im engen Temperaturrohr bedeutend (ca. 7-mal) kleiner als im weiten Rohr, so daß im engen Rohr mit örtlichen Überhitzungen gerechnet werden muß, die der unmittelbaren Beobachtung schwer zugänglich sind. Daß in dem sehr weiten Rohr eine vermehrte Bildung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff eintritt, ist wahrscheinlich auf ähnliche Ursachen zurückzuführen, wie allgemein die Abweichung von den Stufenwerten, worauf zum Schluß noch näher eingegangen werden soll.

Die heizende (katalysierende) Oberfläche pro Flächeneinheit, mit der das Gas pro Volumeneinheit in der Zeiteinheit in Berührung kommt, ist unter der Annahme gleich langer Reaktionszonen in den Glaswollrohren bedeutend größer und untereinander gleich groß. Jedoch ergibt das weite Glaswollrohr keine Resultate, die eine bessere Annäherung an die Stufenwerte zeigen, im Gegenteil eine geringe Verschlechterung, die aber auch auf andere Fehlerquellen zurückzuführen sein könnte. Daher kann auch eine noch weitere Vergrößerung des Durchmessers des Reaktionsrohres keine größere Bildung von Methylchlorid hervorbringen. Die Zeitdauer, bis das Reaktionsgasgemisch die quantitative Temperatur erreicht, ist in den Glaswollrohren die gleiche wie in den entsprechenden leeren Temperaturrohren. Ein Unterschied besteht insofern, als daß die bedeutende Vergrößerung der heizenden (katalysierenden) Oberfläche in den Glaswollrohren einen besseren Wärmeaustausch ermöglicht, wodurch örtliche Überhitzungen weniger wahrscheinlich werden.

Spezifische Chlor-Katalysatoren wie Ferrichlorid und Molybdänpentachlorid ändern das Resultat unwesentlich, dagegen begünstigt aktive Kohle besonders die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff und höheren Produkten. Die erhaltenen Resultate sind im Durchschnitt:

	Temp.	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	höh. Prod.
Enges Glaswollrohr mit FeCl_3	440°	48	25	22	2	2
Weites "	400°	44	22	29	4	2
" " MoCl_5	350°	42	19	31	4	4
Enges Rohr für akt. Kohle	420°	31	15	20	17	17

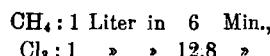
Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß wir auch noch eine größere Anzahl von Versuchen anstellten, um die Reaktion bei erheblich niedrigeren Temperaturen durchzuführen. Wir benutzten zunächst Antimonpentachlorid, erhielten aber trotz langsamer Strömungsgeschwindigkeit und trotz sehr langer und großer Reaktionsräume bei niederen Temperaturen bis zu 300° keinen quantitativen Chlorverbrauch und ganz geringe Mengen eines kondensierbaren Produktes, das keineswegs vorzugsweise aus Methylchlorid zusammengesetzt war. Ferner brachten wir noch eine Methode von Neumann¹⁾ (Patent von Hoppe²⁾) zur An-

¹⁾ Neumann, Z. a. Ch. 34. 613 [1921].

²⁾ Hoppe, D. R. P. 166 598 [1903].

wendung, nach der sich Chlor und Wasserstoff bei Gegenwart heißer wässriger Lösungen von Aluminium-, Zink-, Magnesiumchlorid bei Temperaturen von 130° bis zu 70% zur Reaktion bringen lassen. Bei sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten und sehr großen Versuchsdauern konnten wir zwischen Chlor und Methan keinerlei Einwirkung aufeinander erzielen.

Bleibt man bei der Ausgangs-Gasmischung mit der Chlormenge erheblich unterhalb der des Methans, so findet eine vermehrte Bildung niedrig siedender Chlor-methane statt. Wir untersuchten folgende Ausgangs-Gasmischungen:



das Vol.-Verhältnis ist also ungefähr: $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 2 : 1$. Wir erhielten im engen Glaswollrohr folgende Resultate:

	Temp.	CH_4Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	höh. Prod.
Enges Glaswollrohr	380°	56	19	23	2	—
Stufenwerte		81	17	2	—	—

Also auch hier werden die Stufenwerte nicht erreicht.

Das Ergebnis können wir danach folgendermaßen zusammenfassen:

Übersteigt die Strömungsgeschwindigkeit pro Flächeneinheit einen gewissen Schwellenwert (der beim Gasmischungsverhältnis von 1 Vol. Methan und 0.8 Vol. Chlor im leeren Rohr ungefähr bei 1 l/qcm CH_4 in ca. 30 Min. liegt), ohne daß gleichzeitig eine starke Vergrößerung der heizenden (katalysierenden) Oberfläche vorgenommen wird, so geht die Reaktion mehr und mehr in eine stehende Entflammung über, und es findet eine vermehrte Bildung höherer Produkte besonders auf Kosten des Chloroforms statt. Je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist, umso größer muß die heizende (katalysierende) Oberfläche sein. Bleibt man mit der Strömungsgeschwindigkeit unterhalb des Schwellenwertes oder sorgt man für eine hinreichende Vergrößerung der heizenden (katalysierenden) Oberfläche, so bilden sich keine nennenswerten Mengen höherer Produkte, jedoch ist das Mengenverhältnis der einzelnen Chlor-methane zueinander nicht das nach der Stufenreaktion zu erwartende. Hat man eine Geschwindigkeit unterhalb des Schwellenwertes, so ergibt nur eine außerordentliche Vergrößerung der heizenden (katalysierenden) Oberfläche, wie z. B. aktive Kohle, wesentliche Veränderungen unter vermehrter Bil-

dung von Tetrachlorkohlenstoff und höheren Produkten. Das Resultat ändert sich unwesentlich durch Überschreiten der quantitativen Temperatur bis zu 100°, durch Verlängerung oder Verkürzung der Heizzone, durch Katalysatoren wie Ferrichlorid, Molybdänpentachlorid, Antimonpentachlorid. Dagegen entsprechen die erhaltenen Resultate nicht den nach den Martinschen Formeln berechneten Werten. Bleibt man mit der Schmelzungsgeschwindigkeit erheblich unterhalb des Schwellenwertes, so tritt eine vermehrte Bildung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff oder Produkten mit ähnlich liegenden Siedepunkten auf Kosten des Methylchlorids und Methylenchlorids ein, was auf Ursachen zurückzuführen sein wird, auf die im Folgenden noch näher eingegangen werden soll.

Der experimentelle Teil der Arbeit hat damit zunächst seinen Abschluß gefunden. Im Folgenden möchten wir nur noch kurz auf die Möglichkeiten einer Erklärung der Abweichung von den Stufenwerten eingehen¹⁾.

Die Dissoziation des Methans wurde von v. Wartenberg²⁾ näher untersucht. Bei einer Temperatur von 400°C bestehen 86% Methan und 14% Wasserstoff. Bei 800° ist die Dissoziation nahezu vollkommen. In welcher Weise nun diese Dissoziation vor sich geht, weiß man natürlich nicht. Tatsache ist jedenfalls, daß nach den Berechnungen der Sublimationswärme des Kohlenstoffs von Kohn³⁾ der Bildungswert einer C-H-Bindung zu 87 Cal. ungefähr dem Bildungswert einer H-H-Bindung zu 81 ± 6 Cal.⁴⁾ gleich ist. Die Methan-Dissoziation kann also in der Weise zustandekommen, daß sich 2 Methan-Moleküle mit je 1, 2 oder 3 Wasserstoff-Atomen nähern und die Wasserstoff-Atome zu Wasserstoff-Molekülen zusammentreten. Die Wahrscheinlichkeit ist am größten, daß sich 2 Tetraederflächen aneinanderlagern und durch die Bildung von 3 neuen Molekülen die beiden C-H-Reste nicht sofort zusammentreten können und sich daher für einen kurzen Moment frei im Reaktionsraum befinden. Wenn sich nun außer Methan auch noch Chlor im Reaktionsraum befindet, so kann Methan direkt mit diesem nach der Stufenreaktion reagieren; sind aber freie C-H-Reste vorhanden, so wird das Chlor einfach addiert, und somit wäre eine vermehrte Bildung von Chloroform denkbar.

¹⁾ vergl. hierzu auch Wegscheider, Z. El. Ch. **28**, 99 [1922].

²⁾ v. Wartenberg, Z. a. Ch. **52**, 310 [1907]; Ph. Ch. **61**, 366 [1907].

³⁾ l. c.

⁴⁾ Franck, Knipping, Krüger, l. c.

Eine andere Möglichkeit der Erklärung ist in den 13 möglichen Reaktionen von Methan mit den Chlor-methanen und der Chlor-methane untereinander zu Äthan und Chlor-äthanen zu suchen. Sämtliche Reaktionen verlaufen mit positiven Wärmetönungen von 6—12 Cal. Wenn nun die Reaktion nach der Stufenreaktion verlief, so müßten sich bilden bei einer Ausgangs-Gasmischung von 1 Vol. Methan und 0.8 Vol. Chlor:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
ca. 60	30	10	—

Am wahrscheinlichsten ist mit Bezug auf die dadurch gegebene Konzentration die Reaktion (abgesehen von der sterischen Konfiguration):



Äthan hat einen Sdp. von —89°, würde uns also bei der Kondensation verloren gehen. Die Reaktion ist ziemlich temperatur-empfindlich, da die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{\text{PCH}_3\text{Cl} \cdot \text{PCH}_4}{\text{PC}_2\text{H}_6 \cdot \text{PHCl}} \text{ bei } 327^\circ \text{ C ca. } \frac{1}{100},$$

$$\quad \quad \quad \rightarrow \quad 527^\circ \text{ } \rightarrow \text{ } \frac{1}{20},$$

$$\quad \quad \quad \rightarrow \quad 727^\circ \text{ } \rightarrow \text{ } \frac{1}{10} \text{ beträgt.}$$

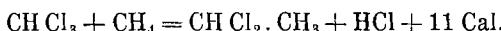
Durch viel Chlorwasserstoff wird die Reaktion stark nach der entgegengesetzten Seite beeinflußt.

Die Reaktion:



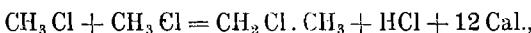
ergibt Äthylchlorid vom Sdp. +12°. Der Sdp. liegt also zwischen denen von CH_3Cl und CH_2Cl_2 , der Unterschied wird also bei unserer Trennungsmethode unwesentlich sein.

Die weniger wahrscheinliche Reaktion:



ergibt Äthylidenchlorid vom Sdp. 58°; dieses wird also wieder im Chloroform-Kondensat enthalten sein.

Sehr wahrscheinlich ist auch noch die Reaktion:



wodurch wieder, trotz des Sdp. von Äthylchlorid zu 12° ein scheinbarer Verlust (2 Mol. gleich 1 Mol.) bedingt würde.

Endlich auch noch sehr wahrscheinlich ist die Reaktion: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (oder $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_3$) + $\text{HCl} + 11 \text{ Cal.}$, die auch wieder Äthylidenchlorid und dadurch die Bildung von Chloroform vortäuschen könnte.

Zu bemerken ist, daß Chlor-äthane unter Abspaltung von Chlorwasserstoff gern in Chlor-äthylene und schließlich in Acetylen übergehen, welch letzteres sich wieder zu Benzol polymerisieren kann, was bei der Reaktionstemperatur von 700—800° auch tatsächlich von uns beobachtet werden konnte.

Davon, daß die Reaktionsgase, besonders nach Herausnehmen des Chlorwasserstoffs, durch erneutes Erwärmen (wobei die neue Temperatur nicht viel höher zu sein braucht) erneut miteinander reagieren, haben wir uns durch einen entsprechenden Versuch überzeugt.

Eine weitere theoretische Auswertung unserer experimentellen Feststellungen wird sich erst ermöglichen, wenn es gelingt, die Dissoziation des Methans, besonders aber der Chlor-methane, ferner die Reaktionen des Methans mit den Chlor-methanen und schließlich die Reaktionen der Chlor-methane untereinander experimentell zu verfolgen.

Anhang.

Über die Chlorierung des Methans mit Hilfe von Phosgen.

In einem Patent von Hochstetter¹⁾ wird die Angabe gemacht, daß eine Chlorierung von Methan mit Hilfe von Phosgen nur bis zum Methylchlorid gehen soll. Hochstetter gibt in der Beschreibung folgendes Beispiel:

»Man mischt Methan und Phosgen im Raumverhältnis 3:2 und leitet dieses Gemisch in einem Porzellanrohr bei 400° über zerkleinerte Holzkohle. Der nach Verlassen des Katalysators zunächst entsprechend abgekühlte Gasstrom wird zunächst durch Wasser geleitet und dann mit einer Kompressionspumpe unter gleichzeitiger Abkühlung auf mehrere Atmosphären komprimiert, wobei sich das Methylchlorid in flüssigem Zustande abscheidet.«

Trotz der wenig günstig liegenden thermischen Daten (die Bildung von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur mit einer höheren Wärmetönung verbunden als die Chlorierung des Methans in den einzelnen Stufen) prüften wir die Angaben in einer größeren Anzahl von Versuchen nach. Wir führten Versuche aus mit Gasmischungen gleicher Volumenteile Methan und Phosgen und aktiver Kohle (von den Elberfelder Farbwerken) im Reaktionsrohr. Die Strömungsgeschwin-

¹⁾ Hochstetter, D.R.P. 292089 [1914].

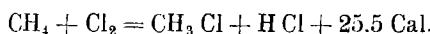
digkeit betrug bei relativ großem Reaktionsraum (ca. 40 ccm abzgl. Katalysator): 1 l/qcm CH₄ in ca. 50 Min.

Bei Versuchsdauern von je 2 Stdn. waren die Versuchsergebnisse im Durchschnitt:

Temp.	Gesamt-Kondensation	Zusammensetzung der Abgase	COCl ₂ , beim Verlassen des Reaktionsraumes
350°	0.5 ccm	—	vorhanden
450°	0.75 "	80% CH ₄ , 20% CO	"
550°	2 "	50% CH ₄ , 50% CO	"
750°	Spur	30% CH ₄ , 70% CO	nicht vorhanden
950°	"	30% CH ₄ , 70% CO	"

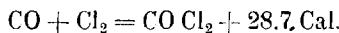
Die Kondensate wurden nach dem Stockschen¹⁾ Vakuumverfahren fraktioniert und bestehen bei 350° und 450° zum großen Teil aus Methylchlorid, bei 550° zum größten Teil aus höheren Produkten.

Die erhaltenen Resultate sind leicht zu diskutieren: Methan reagiert mit Chlor auf der ersten Stufe nach der Gleichung:



Berechnet man mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel die Gleichgewichtskonstante $\frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{CH}_3\text{Cl}} \cdot p_{\text{HCl}}}$, so erhält man für diese noch bei einer Temperatur von 527° $1.6 \cdot 10^{-7}$. Das Gleichgewicht liegt also sehr stark auf der Bildungsseite von Methylchlorid und Salzsäure.

Anders liegen die Verhältnisse beim Phosgen. Phosgen bildet sich aus Kohlenoxyd und Chlor nach der Gleichung:



Zwischen 427° und 527° wird die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion $\frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}}$ gleich 1, d.h. das Produkt aus den Partialdrucken von Kohlenoxyd und Chlor ist gleich dem des Phosgens. Bei einer Temperatur von 427° ist $K = \frac{1}{2}$. Die Wirkung kann daher auch theoretisch höchstens die eines sehr verdünnten Chlors sein.

¹⁾ Stock, B. 53, 751-758 [1920], (dort auch frühere Veröffentlichungen).