Über die Chlorierung des Methans;

von

J. Pfeifer, F. Mauthner und O. Reitlinger.

(Eingegangen am 14. Januar 1919.)

Die Einwirkung von Chlor auf Methan wurde zuerst von Berthelot¹⁾ untersucht, welcher hierbei die Bildung von Chlormethyl feststellte. Unter veränderten Versuchsbedingungen haben später andere Forscher²⁾ das Auftreten aller vier möglichen Chlorierungsprodukte des Methans beobachtet. In neuerer Zeit wurde diese Reaktion von verschiedener Seite weiter studiert behufs Verwertung der in großen Mengen in der Natur vorkommenden Erdgase. Szarvasy und Pfeifer³⁾ haben die Chlorierung bei dunkler elektrischer Entladung durchgeführt und hierbei beträchtliche Mengen von Chlormethyl erhalten. Nachher hat Walter⁴⁾ den Verlauf der Reaktion im Sonnenlicht in Quarzröhren untersucht und als Reaktionsprodukt hauptsächlich Tetrachlormethan erhalten. Tolloczko und Kling⁵⁾ untersuchten die Chlorierung eines Naphtagases bei Gegenwart von Katalysatoren und stellten insbesondere den günstigen Verlauf der Reaktion bei Anwendung von Kupferchlorür fest. Dieselben Forscher studierten auch den Reaktionsvorgang bei künstlicher Belichtung⁶⁾

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 52, 97 (1860).

²⁾ Dumas, Ann. Chem. 33, 187 (1840); Damoiseau, Jahresber. 1881, S. 376; Regnault, Ann. Chem. 33, 328 (1840).

³⁾ D.R.P. Nr. 242570.

⁴⁾ D.R.P. Nr. 222919. Vgl. auch Baskerville u. Riederer, J. Engin. Chem. 5, 5 (1913).

⁵⁾ Abh. der Krakauer Akademie der Wissenschaften, A 52, 295 (1912).

⁶⁾ Abh. der Krakauer Akademie der Wissenschaften, A 52, 307 (1912). Vgl. auch Clayton u. Bedford, Chem. Centr. 1918, I, 610.

mit der Uviollampe. Tierkohle als Katalysator untersuchte Phillips.¹⁾

Zu unseren Versuchen verwandten wir ein Erdgas, welches fast reines Methan war, gar keine Äthylenkohlenwasserstoffe enthielt und nur durch geringe Mengen Sauerstoff und Stickstoff verunreinigt war. Methan und Chlor entnahmen wir aus Stahlbomben und bestimmten ihre Menge in zwei empirisch geeichten Durchströmungsmanometern. Die Gase wurden dann zuerst durch konzentrierte Schwefelsäure und hierauf durch Chlorcalcium gut getrocknet. Als Reaktionsraum benutzten wir ein Quarzrohr, welches in einem elektrischen Ofen auf die günstigste Reaktionstemperatur von 360—400° erhitzt wurde. Die Temperatur maßen wir durch ein elektrisches Pyrometer. Die aus dem Quarzrohr entweichenden Gase passierten ein Schlangenrohr, welches von kaltem Wasser umgeben war, und traten dann in ein Schlangenrohr, welches sich in einem Dewargefäß befand und mit Alkohol-Kohlensäure auf — 35 bis — 45° gekühlt war. Die Gase wurden hierauf zur Absorption der Salzsäure durch einen Spiralwäscher mit Wasser geleitet und sodann zur Entfernung des überschüssigen Chlors durch eine mit verdünnter Natronlauge gefüllte Spiralwaschflasche. Endlich wurde das Gas in ein Schlangenrohr geführt, welches in einem Dewargefäß auf — 79° gekühlt war. Im ersten Schlangenrohr kondensierten sich die schwerer flüchtigen Produkte, wie Tetrachlormethan, Chloroform und Dichlormethan, im zweiten, welches nach Beendigung des Versuches abgeschmolzen und so gewogen wurde, das Chlormethyl. Wir untersuchten den Verlauf der Reaktion zuerst bei Gegenwart von Antimonpentachlorid als Chlorüberträger, verließen dies nach kurzer Zeit und wandten das viel praktischere wasserfreie Eisenchlorid an. Zur Ermittlung der einzelnen Bestandteile im ersten Schlangenrohr wurde dessen Inhalt zunächst mit ganz verdünnter Natronlauge, dann mit wenig Wasser gut durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und mit einer gut wirkenden langen Hempelschen Kolonne der fraktionierten Destillation unterworfen. In den einzelnen Fraktionen wurde das Chlor gravimetrisch bestimmt und aus dem Halogengehalt

¹⁾ Trans. Am. Phil. Soc. 17, III, 210.

und der Menge der Fraktion der Gehalt an den einzelnen Reaktionsprodukten berechnet. Zu den eigentlichen Versuchen wurde immer erst geschritten, nachdem die Gase das auf die richtige Temperatur erhitzte Rohr eine Stunde lang durchströmt hatten.

Bei Verwendung von Antimonpentachlorid als Chlorüberträger wurde das Chlor, bevor es ins Quarzrohr trat, durch eine mit wenig Antimonpentachlorid gefüllte Waschflasche geleitet, welche auf 150° erhitzt war. Vor dem Antimonpentachloridgefäß befand sich ein leeres Gefäß, um bei eventuellen kleinen Explosionen zur Aufnahme des ausgeschleuderten Antimonpentachlorids zu dienen. Das wasserfreie Eisenchlorid wurde im Quarzrohre selbst vorher erzeugt durch mehrstündiges Erhitzen von Eisenpulver im Chlorstrom bei beginnender Rotglut. Das Quarzrohr war außerdem bei diesen Versuchen mit kleinen Chamottstücken voll gefüllt.

I. Versuche mit Antimonpentachlorid als Chlorüberträger.

Mit Antimonpentachlorid wurde zunächst das Gasgemisch von 1 Vol. Methan und 2 Vol. Chlor untersucht. Das Material mehrerer Versuche wurde, wie oben angegeben, gereinigt und der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach den analytischen Daten berechnet tritt das Chlor wie folgt in die einzelnen Produkte ein:

CH_3Cl_2	CHCl_3	CCl_4	HCl
5,8	20,3	5,9	32 %

Das Chlor tritt demnach zu 64 % in Reaktion.

II. Versuche mit Eisenchlorid als Chlorüberträger.

Bei den Versuchen mit Eisenchlorid als Chlorüberträger und bei Verwendung von gleichen Volumen Chlor und Methan trat das Chlor zu 86,4 % in Reaktion. Dieses verteilt sich auf die einzelnen Produkte wie folgt:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	HCl
5,8	15,7	21,7	nichts	43,2 %

Wendet man ein Gasgemisch von 1 Vol. Methan und 2 Vol.

Chlor an, so tritt das Chlor zu 83,6 % in Reaktion und verteilt sich auf die einzelnen Körper in folgender Weise:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	HCl
Spuren	13,25	22,2	6,35	41,8 %

Hierauf gingen wir zu den Versuchen über, bei welchen 2 Vol. Methan auf 1 Vol. Chlor kamen. Chlormethyl entstand zu 30,1 % der theoretisch möglichem Ausbeute auf die angewandte Chlormenge berechnet. Das Chlor trat zu etwa 85 % in Reaktion. Die übrigen Produkte waren zu ungefähr gleichen Teilen Chloroform und Dichlormethan. Bei weiteren Versuchen mit noch größerem Methanüberschuß, 3 Vol. Methan auf 1 Vol. Chlor, entstand Chlormethyl zu 40 % der Theorie.

Es wurden auch Versuche angestellt, Tetrachlorkohlenstoff als Hauptprodukt zu erhalten. Dabei mußte Chlor in großem Überschuß angewandt werden. Da mit einer größeren Menge Chlor als 1 Vol. auf 1 Vol. Methan stets heftige Explosionen erfolgten — bei Methanüberschuß treten gar keine Explosionen auf —, so wurde Stickstoff als Verdünnungsmittel benutzt. Bei Verwendung von 1 Vol. Methan, 3 Vol. Chlor und 2 Vol. Stickstoff erhielten wir ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.