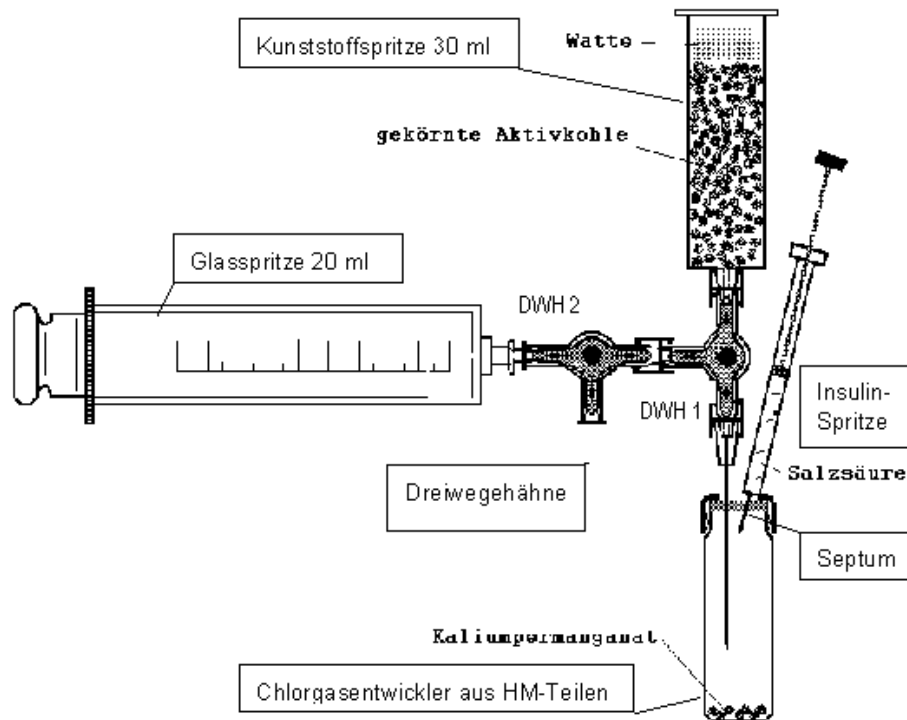


**Prinzip**

Durch Beleuchten mit einem Halogenstrahler (500 W) aus dem Baumarkt lässt sich ein Chlor/Methan-Gemisch zur Reaktion bringen. Dieser traditionelle Versuch nach Glaser<sup>1)</sup> im Gasometer wurde für Medizintechnik-Teile<sup>A)</sup> umgearbeitet und dadurch auf Halbmikrotechnik verkleinert.

**Aufbau  
und**



**Vorbereitung**

Benötigte Geräte	Verwendete Chemikalien
<input type="checkbox"/> Fotochlorierung Platte <input type="checkbox"/> Einwegspritze, 20 mL <input type="checkbox"/> Glasspritze, 20 mL <input type="checkbox"/> 2 Dreiwegehahn MT <input type="checkbox"/> Probengläschen mit Kappe u. Septum <input type="checkbox"/> Insulinspritze, 0,5 mL <input type="checkbox"/> 2 Stative <input type="checkbox"/> 2Muffen	<input type="checkbox"/> Aktivkohle, gekörnt <input type="checkbox"/> Methan /Druckdose) / Erdgas <input type="checkbox"/> Kaliumpermanganat <input type="checkbox"/> Salzsäure (z.B. 18%) <input type="checkbox"/> Dichlormethan <input type="checkbox"/> Trichlormethan <input type="checkbox"/> Tetrachlormethan <input type="checkbox"/> Universalindikator <input type="checkbox"/> dest. Wasser

**Vorbereitung des Versuchs**

- ▶ Die Apparatur ist auf einer speziellen Platte mit Federklemmen aufgebaut (sie lässt sich auch mit Stativmaterial realisieren).
- ▶ Das Chlor in der kleinen Gasentwicklungsapparatur (frei nach V.Obendrauf<sup>2)</sup> herstellen: Die beiden Dreiwegehähne so stellen, dass das entstehende Gas in die Glasspritze gelangt.
- ▶ Etwa 0,5 g Kaliumpermanganat (*eine Spatelspitze*) in das Probengläschen und etwa 0,5 mL der Salzsäure in die Insulinspritze füllen und Salzsäure so lange zutropfen lassen, bis sich etwa 10 mL Gas gebildet haben.
- ▶ Dieses Gas über den Dreiwegehahn DWH1 durch die mit Aktivkohle gefüllte 30 mL Einwegspritze (ohne Kolben) entleeren und so das Chlor/Luft - Gemisch unschädlich machen.
- ▶ Nachdem auf dieselbe Weise 10 mL Chlor hergestellt wurde, werden über den Dreiwegehahn DWH2 noch 10 mL Methan (bzw. Erdgas) in die Glasspritze gefüllt.



Vorbereitung am Computer

Analog K04

Durchführung

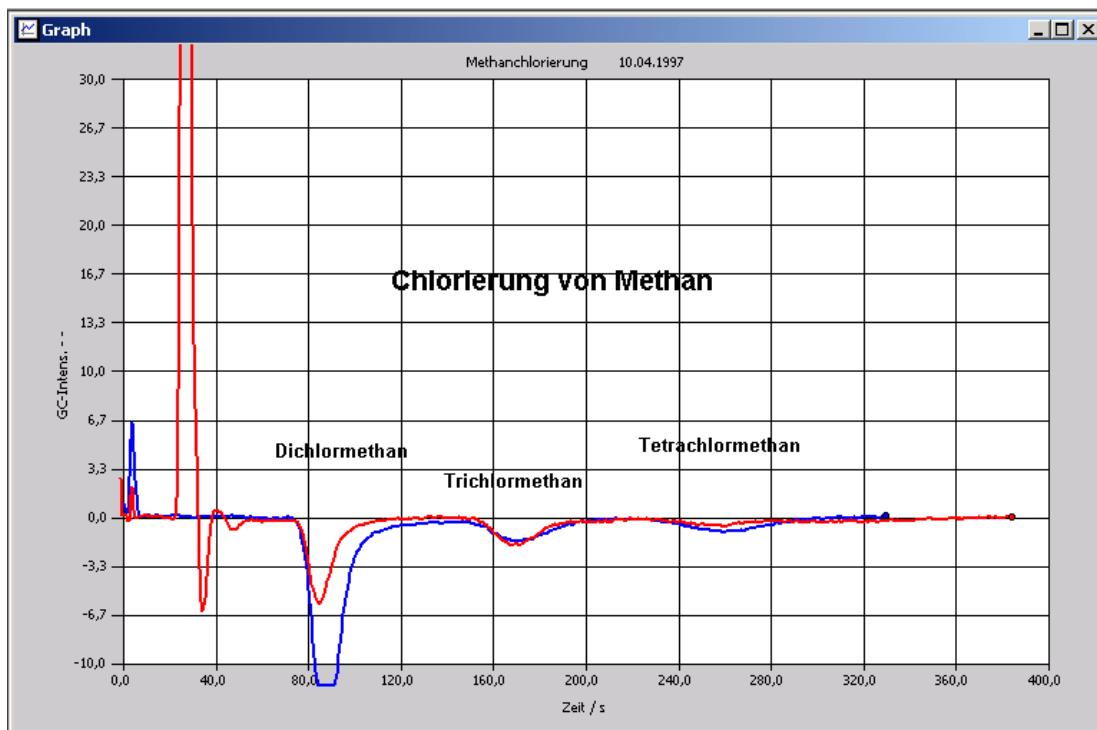
- ▶ Das Gemisch mit dem Halogenstrahler etwa 5 Minuten lang aus ca. 10 cm Entfernung belichten.
- ▶ Die Entfernung und Zeitdauer sind relativ unkritisch. Dabei verschwindet die leicht grünliche Farbe. Für eine spätere gaschromatografische Analyse kann über DWH2 mit Hilfe einer 2 mL Einmalspritze eine Probe entnommen werden.
- ▶ Danach die Glasspritze mit aufgesetztem Dreiwegehahn DWH2 aus der Halterung nehmen, eine Kanüle aufsetzen und etwa 10 mL Wasser einziehen.
- ▶ Dabei muss der Kolben festgehalten werden, da ein kleiner Springbrunneneffekt auftritt.
- ▶ Beobachten, wie das Gasvolumen etwa halbiert wird. Einen Tropfen der Flüssigkeit auf das Indikatorpapier geben und durch Rotfärbung eine Säure nachweisen.

**Achtung:** Wenn sich das Chlor nur zum Teil umgesetzt hat, kann das Indikatorpapier nach der Rotfärbung evtl. entfärbt werden.

Auf Grund der Volumenhalbierung könnte man davon ausgehen, dass bei der radikalischen Substitution von Methan mit Chlor eine vollständige Reaktion zu Monochlormethan und Chlorwasserstoff abgelaufen sein könnte. Anhaltspunkte dafür sind das Verschwinden der grünen Farbe und die Rotfärbung des Indikatorpapiers. Genauerem Aufschluss über die Reaktionsprodukte und damit über die Reaktion erhält man fast nur über die Gaschromatografie.

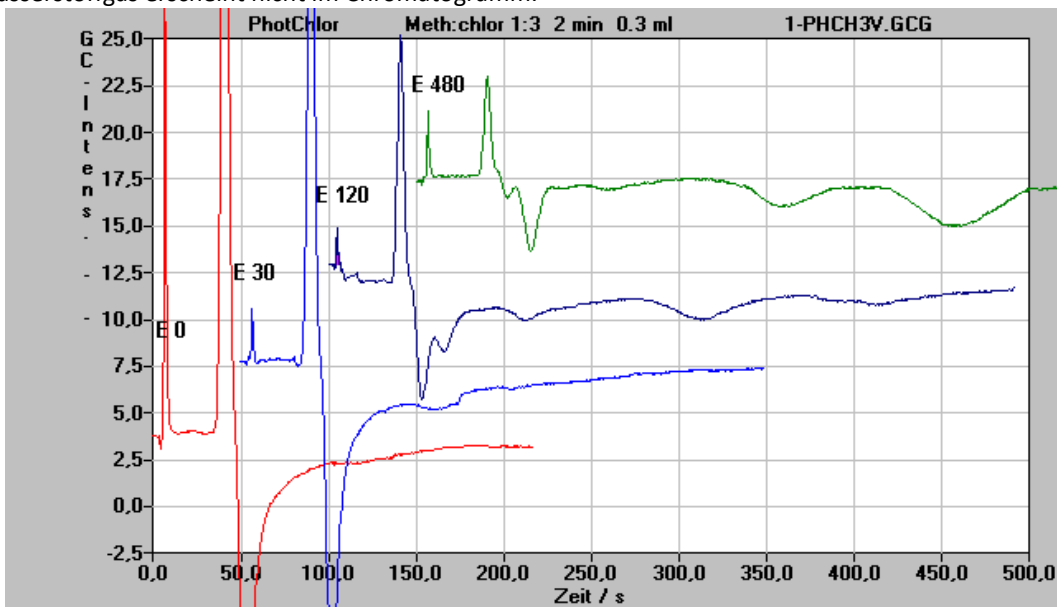
Von dem restlichen Gas werden über den Dreiwegehahn ca. 0.3 mL mit der Probenspritze abgenommen. Dabei sollte die Glasspritze schräg gehalten werden, da sich in ihr noch „Flüssigkeit“ befindet. Von der Probe wird ein Gaschromatogramm angefertigt (Man kann auch das Gas ohne die Reaktion mit Wasser (Absorption des HCl) ohne Gefahr für die Säule einspritzen!).

Auswertung



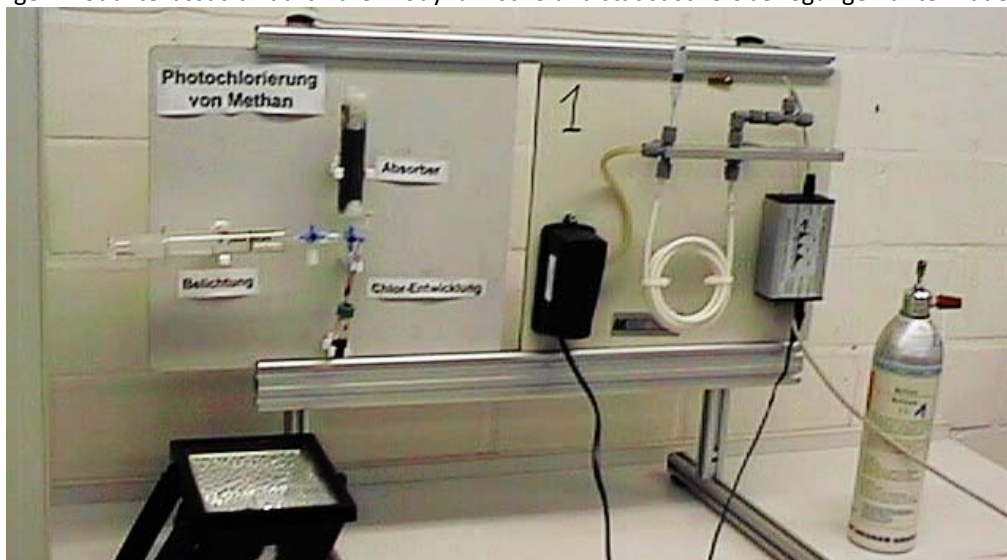
Der Nachweis des erwarteten Monochlormethans erweist sich als schwierig, da das Reingas den meisten Schulen nicht zur Verfügung steht. Es ist allerdings ein Rückschluss über die Retentionszeiten möglich, da alle halogensubstituierten Verbindungen auf (bisher noch) ungeklärte Weise „negative Peaks“ liefern. Die Proben von Di- Tri- und Tetrachlormethan werden als „headspace“ bearbeitet, das heißt, dass man einfach das Gas oberhalb der Flüssigkeit in den jeweiligen Probenflaschen entnimmt und einspritzt. Man könnte vermuten, dass

der Peak des Monochlormethan von dem Peak des nicht umgesetzten Methan überlagert ist. Eine weitere Versuchsserie bringt etwas mehr Klarheit. Man belichtet ein Gemisch aus 3 Teilen Chlor und 1 Teil Methan und nimmt Proben vorher und nach 30, 120 und 480 Sekunden. Dabei sieht man sehr deutlich, wie der Chlor- und der Methan-Peak kleiner und die Flächen der halogenierten Produkte größer werden. Das Chlorwasserstoffgas erscheint nicht im Chromatogramm.



Chromatogramme der Photochlorierung - zu verschiedenen Zeiten aufgenommen und versetzt gezeichnet.

Auf eine quantitative Analyse wird in diesem Fall verzichtet, da sich die Zusammensetzung des Produktgases, die Belichtungsdauer und -intensität etc. relativ stark ändern können. Wie aus den theoretischen Überlegungen hervorgeht, erfolgt nicht nur eine Monochlorierung, sondern es laufen weitere Reaktionen ab. Das Auftreten der jeweiligen Produkte lässt sich durch thermodynamische und statistische Überlegungen untermauern.



Beachten:



Entsorgung

Halogenierte organische Abfälle

Literatur

- 1) W.Glaser, Die Chlorierung von Methan und die chromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte, MNU, 2, 1975, S. 110
- 2) V.Obendrauf, <http://www.asn-linz.ac.at/schule/chemie/chlor1.htm>