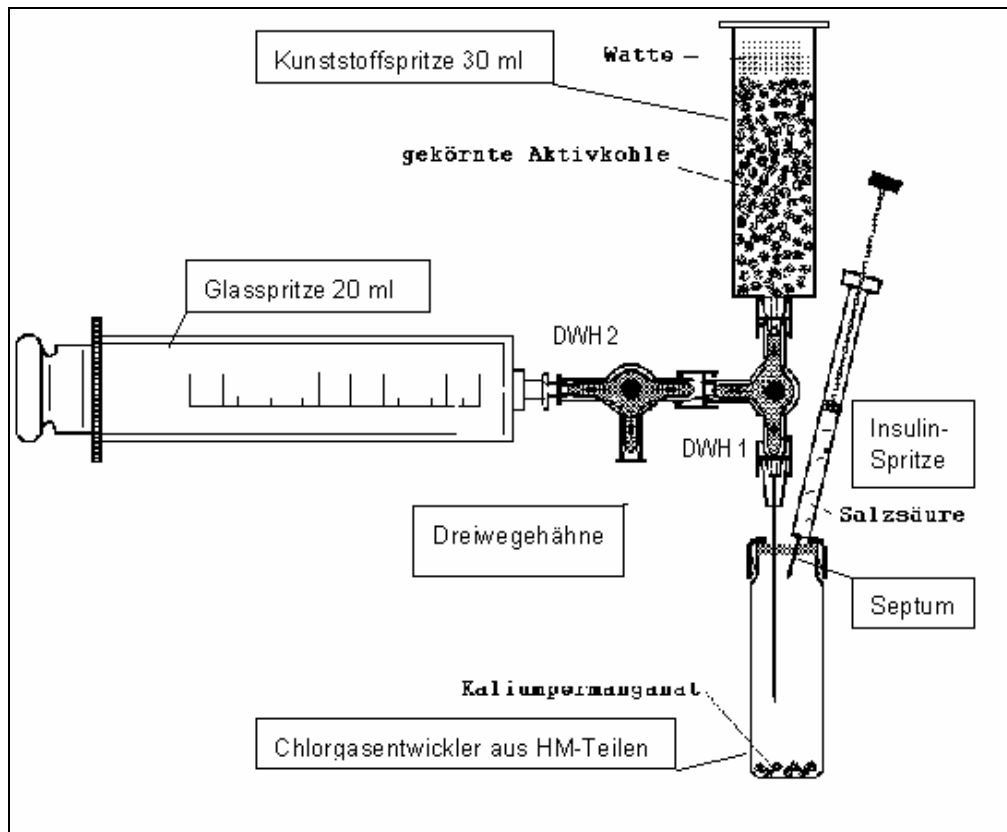


Prinzip: Durch Beleuchten mit einem Halogenstrahler (500 W) aus dem Baumarkt läßt sich ein Chlor/Methan-Gemisch zur Reaktion bringen. Dieser traditionelle Versuch nach Glaser¹⁾ im Gasometer wurde für Medizintechnik-Teile^{A)} umgearbeitet und dadurch auf Halbmikrotechnik verkleinert.



Materialliste:

<u>Geräte:</u>			
	„Photochlorierung „Platte“	2	Greifklemme
1	Einwegspritze, 20 mL	1	Halogenstrahler, ca. 500 W
1	Glasspritze, 20 mL	1	Becherglas, 50 mL
2	Dreiweghahn MT		
1	Probengläschen mit Kappe und Septum		
1	Insulinspritze, 0,5 mL		
2	Stativ		
2	Muffe		

Chemikalien:

Aktivkohle, gekörnt	
Methan (Druckdose) oder Erdgas	☠
Kaliumpermanganat	☠, ☠
Salzsäure (z.B. 18%)	☠
Dichlormethan	☠
Trichlormethan	☠-w
Tetrachlormethan (*)	☠
Universalindikatorpapier	
dest. Wasser	

(*) Tetrachlormethan darf in der Schule nur noch als Vergleichssubstanz für Chromatogramme verwendet werden.

Vorbereitung des Versuches:

Die Apparatur ist auf einer speziellen Platte mit Federklemmen aufgebaut (sie läßt sich auch mit Stativmaterial realisieren). Das Chlor wird in der kleinen Gasentwicklungsapparatur (frei nach V.Obendrauf⁷⁾) hergestellt: Die beiden Dreiweghähne werden so gestellt, dass das entstehende Gas in die Glasspritze gelangt. Man füllt etwa 0,5g Kaliumpermanganat (eine Spatelspitze) in das Probengläschen und etwa 0,5 mL der Salzsäure in die Insulinspritze und läßt Salzsäure so lange tropfen, bis sich etwa 10 mL Gas gebildet haben. Dieses Gas entleert man über den Dreiweghahn DWH1 durch die mit Aktivkohle gefüllte 30 mL Einwegspritze (ohne Kolben) und macht so das Chlor/Luft - Gemisch unschädlich. Nachdem man auf dieselbe Weise 10 mL Chlor hergestellt hat, werden über den Dreiweghahn DWH2 noch 10 mL Methan (bzw. Erdgas) in die Glasspritze gefüllt.

Vorbereitung am Computer:

Analog K04 bzw. K05

Durchführung des Versuches:

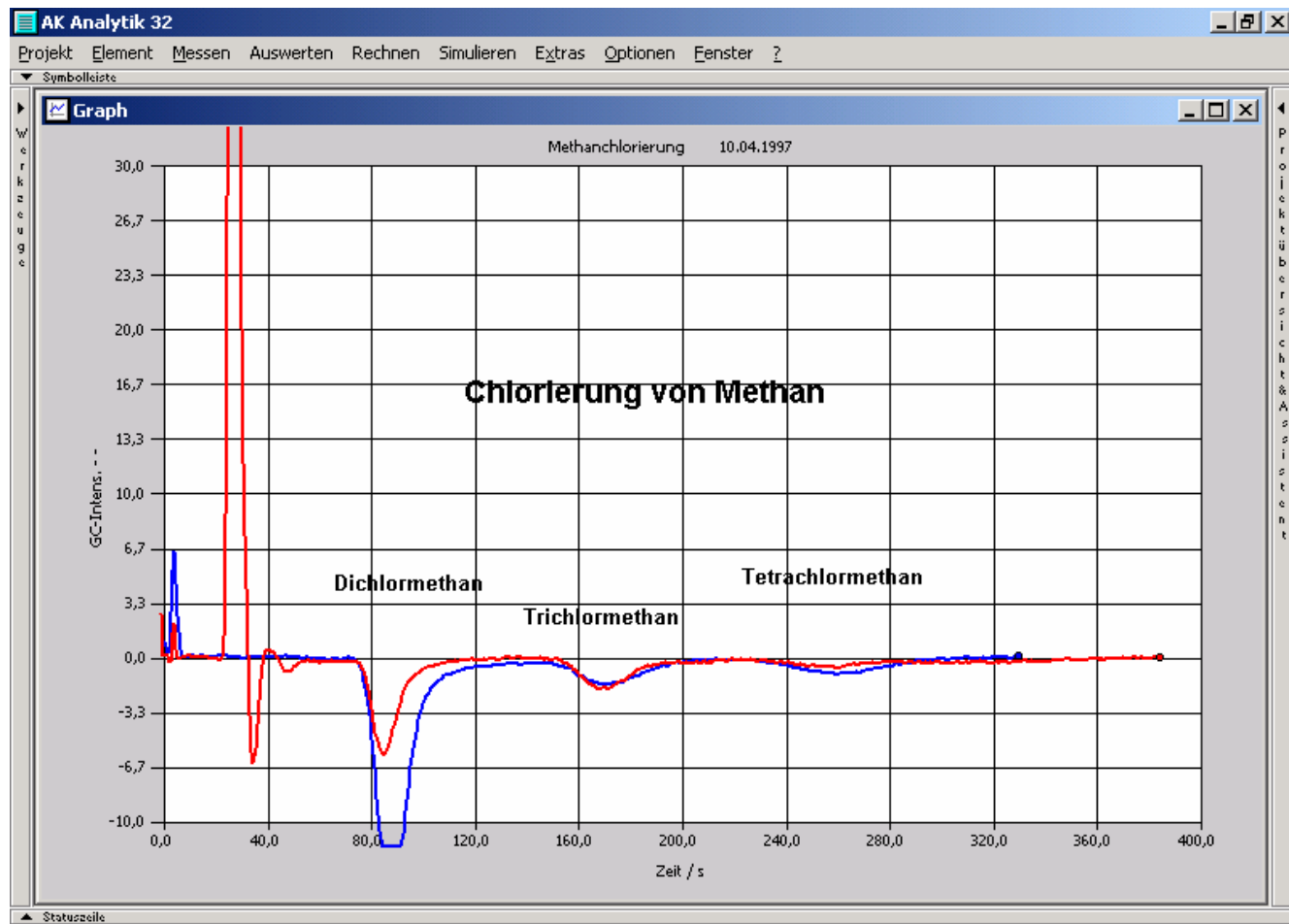
Das Gemisch wird mit dem Halogenstrahler etwa 5 Minuten lang aus ca. 10 cm Entfernung belichtet. Die Entfernung und Zeitdauer sind relativ unkritisch. Dabei verschwindet die leicht grünliche Farbe. Für eine spätere gaschromatographische Analyse kann über DWH2 mit Hilfe einer 2 mL Einmalspritze eine Probe entnommen werden. Danach nimmt man die Glasspritze mit aufgesetztem Dreivegehahn DWH2 aus der Halterung, setzt eine Kanüle auf und zieht etwa 10 mL Wasser ein. Dabei muß man den Kolben festhalten, da ein kleiner Springbrunneneffekt auftritt. Man beobachtet, wie das Gasvolumen etwa halbiert wird. Einen Tropfen der Flüssigkeit kann man auf 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.

Auswertung des Versuches:

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. Genaueren Aufschluß über die Reaktionsprodukte und damit über die Reaktion erhält man fast nur über die Gaschromatographie

Von dem restlichen Gas werden über den Dreivegehahn 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 einspritzen!)



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 halogen-substituierten 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.

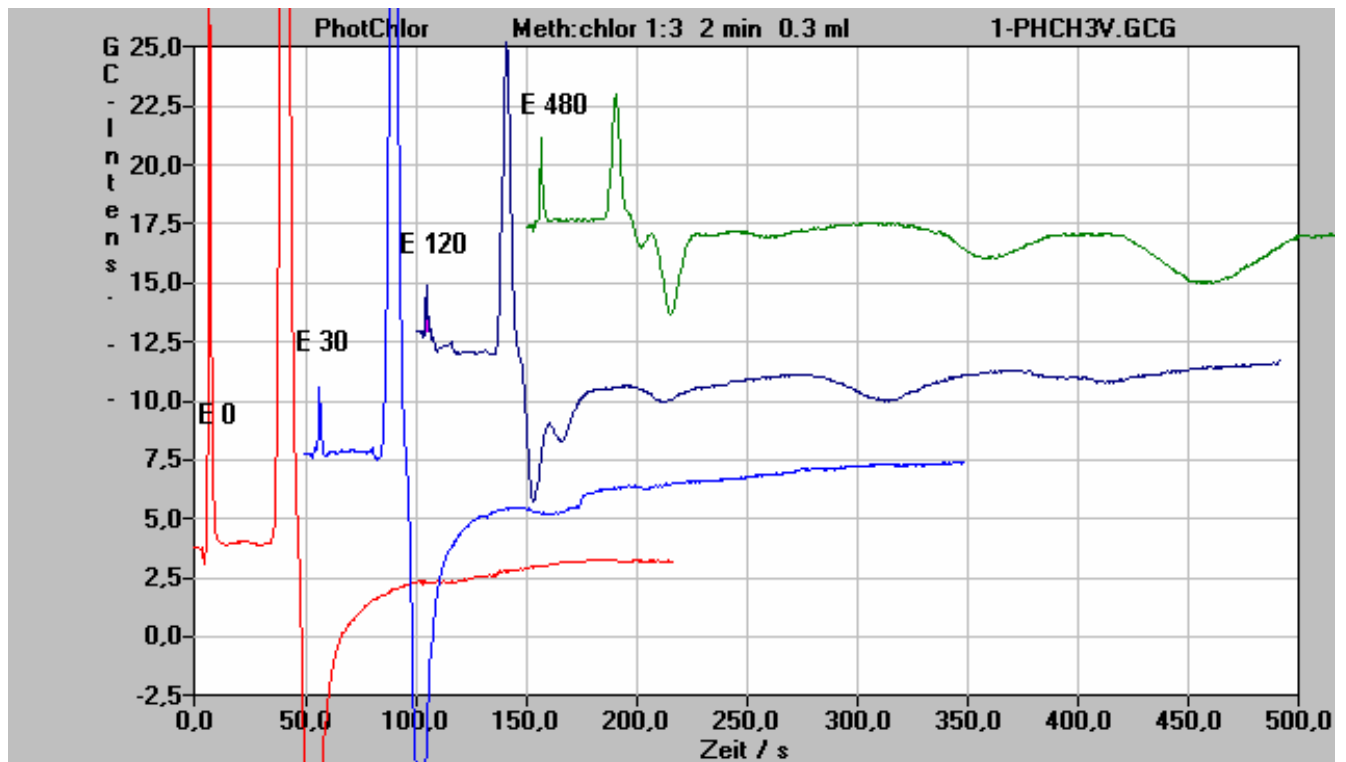
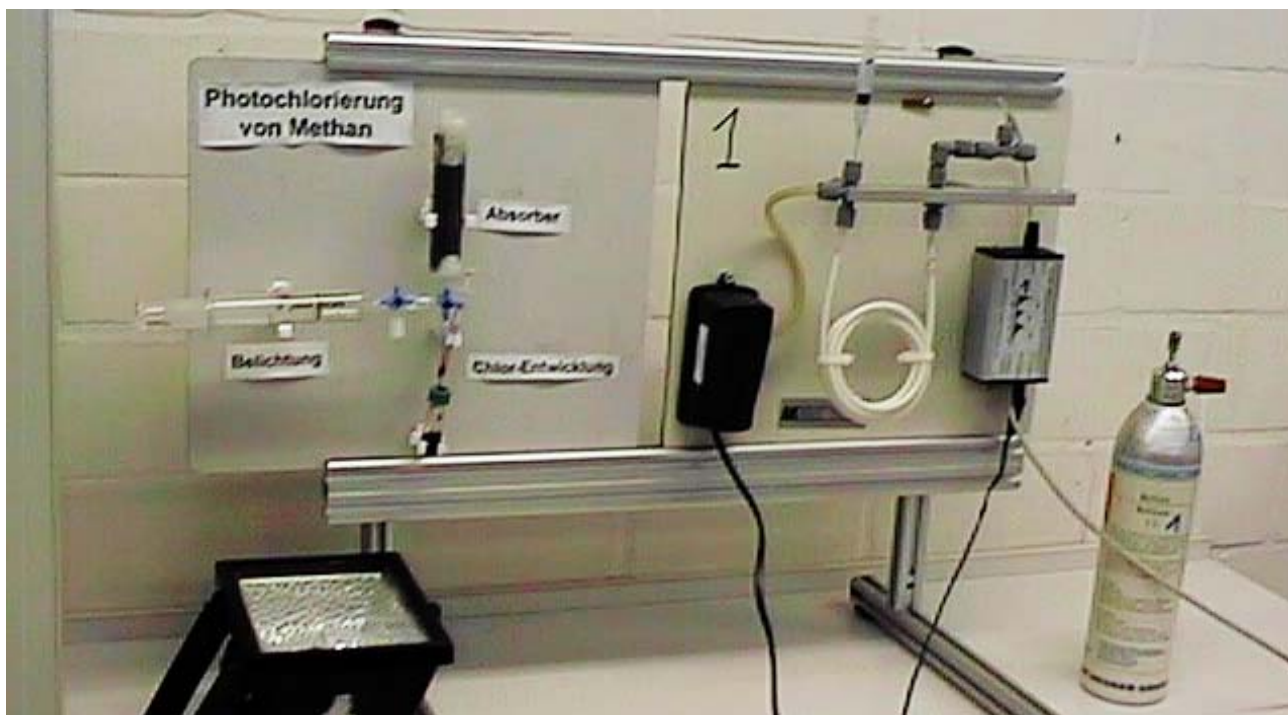


Abb. XX Chromatogramme der Photochlorierung - zu verschiedenen Zeiten aufgenommen und versetzt gezeichnet.

Auf eine quantitative Analyse wird in diesem Fall verzichtet, da sich die Zusammensetzung des Produktgases, die Belichtungsdauer und -intensität etc. relativ stark ändern kann. 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.



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