

Zur Chlorierung der Alkane. IV

Von E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE, E. SCHMIDT u. C. SCHUHLER

Mit 4 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Nachdem in früheren Arbeiten über die Chlorierung des Hexakontans berichtet wurde¹⁾, wobei die Auswertung der analytischen Trennung in Mono-, Di- und Polychloralkane durch eine allgemeine gültige Differentialgleichung²⁾ Rückschlüsse auf die Chlorverteilung bei der thermischen Chlorierung von Alkanen im Bereich C_3 bis C_{27} zu ziehen gestattet, wird im folgenden über die Messung der Enthalpie dieser Reaktion berichtet.

Für die Gestaltung von Reaktoren ist die Kenntnis der Reaktionsenthalpie wichtig, weil je nach ihrer Größe die Wärmeaustauscher dimensioniert werden. So konnte von HEINZE³⁾ am Beispiel der Alkanooxydation zu Carbonsäuren gezeigt werden, daß Reaktionsenthalpien langsam verlaufender Reaktionen in einem isothermen Reaktor, der als Calorimeter gebaut ist, in Abhängigkeit vom Umsatz sehr genau gemessen werden können.

Für unsere Messungen wurde also ein analoges Prinzip verwandt.

Wird der Luftthermostat (Abb. 1) auf eine bestimmte Temperatur T_0 ($= 100^\circ C$) gebracht, so hat sich nach einer gewissen Zeit auch das eingebaute Reaktionsgefäß, das mit einer vor Wärmeverlusten schützenden Iso-

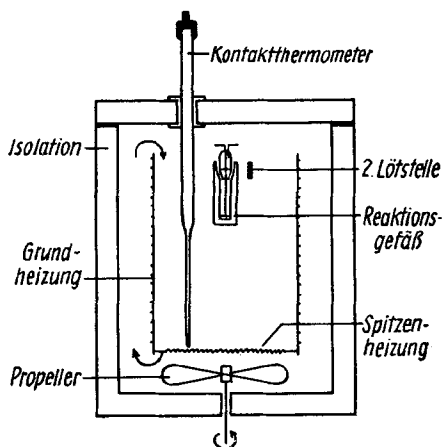


Abb. 1. Schema des Luftthermostaten

¹⁾ H.-G. KÖNNECKE u. P. HAHN, J. prakt. Chem. im Druck.

²⁾ C. SCHUHLER, Z. physik. Chem. im Druck.

³⁾ G. HEINZE, Dissertation Karl-Marx-Universität Leipzig, 1955.

lierung umgeben ist, auf die Temperatur T_0 erwärmt. Läßt man in diesem Reaktionsgefäß einen chemischen Vorgang ablaufen, durch den eine bestimmte Wärmemenge Q' frei wird, so wird die Temperatur des Reaktionsgefäßes infolge der Wärmeisolation auf T steigen, so daß zwischen Reaktionsgefäß und umgebendem Luftbad ein Temperaturgefälle $\Delta T = (T - T_0)$ entsteht, das mit Hilfe von Thermoelementen von einem Kompensationsschreiber registriert wird.

Die Wärmeisolation ist jedoch nicht so groß, daß die gesamte hervorgebrachte Wärmemenge Q' im Reaktionsgefäß gespeichert wird. Vielmehr wird auf Grund der Temperaturdifferenz $(T - T_0)$ pro Zeiteinheit auch eine gewisse Wärmemenge q' vom Reaktionsgefäß an die kältere Umgebung abgegeben. Es gilt also:

$$Q' = q' + E'. \quad (1)$$

Die von innen nach außen abfließende Wärmemenge q' ist eine Funktion der Oberfläche des Reaktionsgefäßes, seines Wärmeleitwiderstandes, den die Isolation erzeugt und anderer Konstanten, die der Form und Beschaffenheit des Reaktionsgefäßes Rechnung tragen; außerdem ist sie abhängig von der Temperatur T , die im Reaktionsgefäß herrscht, und der Temperatur T_0 des Luftthermostaten:

$$q' = k \cdot \Delta T \quad (2)$$

(k = Apparaturkonstante).

Der andere Teil der Wärmemenge Q' , der zu einer Erhöhung des Energieinhalts des Reaktionsgefäßes führt, ist nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik einerseits von der spezifischen Wärme c_p und der Masse des Reaktionsgefäßes und des darin enthaltenen Reaktionsgemisches abhängig, andererseits auch der Temperatur proportional. Demgemäß muß man setzen:

$$E = c_p \cdot M \cdot T. \quad (3a)$$

Werden c_p und M als Konstante des Einsatzmaterials zusammengefaßt, so folgt:

$$E = z \cdot T. \quad (3b)$$

Da dieser Energie- bzw. Enthalpiebetrag eine differentiale Änderung bewirkt, ergibt sich:

$$E' = z \cdot T'. \quad (4)$$

Setzt man Gl. (2) und Gl. (4) in Gl. (1) ein, so erhält man eine Differentialgleichung, die die Beziehungen, die zwischen der auftretenden Wärmetönung Q' und den auf dem Schreiber gezeichneten ΔT -Kurven bestehen.

$$\boxed{Q' = k \cdot \Delta T + z \cdot T'.} \quad (5)$$

In das Reaktionsgefäß werden — wie später auch bei den Ansätzen zur Messung der Reaktionsenthalpie bei der Chlorierung — 15,000 g n-Hexakontan analytisch eingewogen und zusätzlich der Heizkörper eingesetzt, so daß dessen Heizspirale völlig vom Reaktionsgut umgeben ist, das durch einen Stickstoffstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h gerührt wird. Die Drahtzuleitungen wurden durch die Abgasöffnung gelegt. Im Luftthermostaten wird das Reaktionsgefäß auf 100° temperiert.

Die im gesamten Leiterkreis hervorgebrachte Stromleistung N_{ges} , setzt sich also aus der Leistung N_{H} des Heizkörpers, die im Reaktionsgefäß wirksam wird, und der Leistung N_{R} des Präzisionswiderstandes von 1 Ohm im Stromkreis zusammen:

$$N_{\text{ges}} = N_{\text{H}} + N_{\text{R}}$$

Da sich die Leistung des elektrischen Stromes als Produkt aus der angelegten Spannung und dem fließenden Strom ergibt, so folgt für N_{H} :

$$\begin{aligned} N_{\text{H}} &= N_{\text{ges}} - N_{\text{R}} \\ &= (U \cdot I) - J^2 \\ &= J(U - J), \end{aligned}$$

da $N_{\text{R}} = U \cdot J$ bzw. $= R \cdot J^2$ ist, und R die Größe 1 Ω hat. Man erhält so die Leistung der Eichheizung in Watt. Zur Umrechnung in kalorisches Maß dient die Beziehung

$$\begin{aligned} 1 \text{ W} &= 0,239 \text{ cal/sec} \triangleq 14,34 \text{ cal/min} \\ &(\text{= elektrisches Wärmeäquivalent}). \end{aligned}$$

Als Eichwerte wurden ermittelt:

1. $U = 5,919 \text{ V}$
 $J = 0,0865 \text{ A}$
 $N_{\text{H}} = 0,5045 \text{ W} \triangleq 7,235 \text{ cal/min } \Delta T = 5,87 \text{ }^\circ\text{C}$
2. $U = 7,873 \text{ V}$
 $J = 0,1155 \text{ A}$
 $N_{\text{H}} = 0,8961 \text{ W} \triangleq 12,850 \text{ cal/min } \Delta T = 10,63 \text{ }^\circ\text{C}$
3. $U = 10,211 \text{ V}$
 $J = 0,1463 \text{ A}$
 $N_{\text{H}} = 1,4725 \text{ W} \triangleq 21,115 \text{ cal/min } \Delta T = 17,99 \text{ }^\circ\text{C}$
4. $U = 12,262 \text{ V}$
 $J = 0,1763 \text{ A}$
 $N_{\text{H}} = 2,1319 \text{ W} \triangleq 30,571 \text{ cal/min } \Delta T = 25,78 \text{ }^\circ\text{C}$

Als Apparatekonstante K ergab sich der Wert von 1,19 ($\text{cal} \cdot \text{min}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) und die Materialkonstante x als Mittelwert aus über 40 Einzelmessungen $15,2 \pm 0,2$ ($\text{cal} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)⁴.

4) E. SCHMIDT, Diplomarbeit Karl-Marx-Universität Leipzig, 1961.

Diese Werte in Gl. (5) eingesetzt, ergeben:

$$Q' = 1,19 \cdot \Delta T + 15,2 \cdot T', \quad (6)$$

woraus sich nun die bei der Hexakontanchlorierung auftretende Reaktionsenthalpie aus den ΔT -Kurven errechnet.

Bis zum Temperaturanstieg des Reaktionsgefäßes auf die Temperatur des Luftthermostaten wird mit N_2 gespült. Beim Umschalten auf den Cl_2 -Strom steigt dann spontan die Temperatur im Reaktionsgefäß an. Eine solche Messung ist in Abb. 2 gegeben.

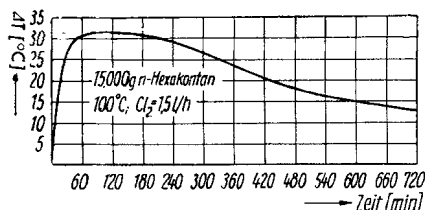


Abb. 2. ΔT -Messung bei der Paraffinchlorierung

In das Reaktionsgefäß werden 15,000 g n-Hexakontan eingewogen. Um später die Gewichtszunahme bei der Chlorierung festzustellen, wird das Gesamtgewicht des mit Paraffin gefüllten Reaktionsgefäßes ebenfalls analytisch genau bestimmt (Tab. 1).

Eine solche ΔT -Kurve ist jedoch abhängig von der pro Zeiteinheit eingeleiteten Chlormenge. Werden mehr als 1,5 l/h zugegeben, so liegt das Maximum wesentlich höher, dafür sinkt die Kurve aber rascher und steiler ab. Werden weniger als 1,5 l/h Chlor eingeleitet, so ist die maximale Temperaturdifferenz geringer, und die Kurve verläuft flacher. Aber auch bei Angabe der Reaktionsbedingungen, unter denen eine ΔT -Kurve erhalten wurde, ist es noch nicht möglich, aus dem Kurvenverlauf exakte Rückschlüsse auf den chemischen Reaktionsablauf zu ziehen. Man kann zwar mit Gl. (6) aus den ΔT -Werten die in einem entsprechenden Zeitraum frei werdende Wärmemenge Q' errechnen, da aber von der mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit eingeleiteten Chlormenge immer nur ein Teil reagiert, der mit wachsender Reaktionszeit immer kleiner wird, kennt man noch nicht den chemischen Mengenumsatz, auf den man die errechnete Wärmetönung beziehen muß.

Die Chlorierung wurde in zeitlich wachsenden Abschnitten ausgeführt. Da die Reproduzierbarkeit der ΔT -Messungen bei der Paraffinchlorierung in der Meßanlage gut war, wurden unter konstanten Reaktionsbedingungen 18 Chlorierungen mit folgenden Reaktionszeiten durchgeführt:

10 min	40 min	90 min	210 min	360 min	540 min
20 min	50 min	120 min	240 min	420 min	600 min
30 min	60 min	180 min	300 min	480 min	720 min.

Die analytische Untersuchung des Chlorprodukts und des Abgases der jeweiligen Endzustände liefert Meßwerte, aus denen der bis zu diesem Zeitpunkt erfolgte chemische Umsatz als Teilergebnis des gesamten Reaktionsablaufs hervorgeht.

Tabelle I
Analytische Ergebnisse der thermischen Chlorierung von n-Hexakontan

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
1	10	2,35	0,0102	15,3500	15,3470	+ 3,0	0,02054	0,01016	0,01038	0,00022	1,4324
2	20	4,58	0,0204	15,6980	15,7577	- 59,7	0,04108	0,02026	0,02082	0,00055	1,4345
3	30	6,69	0,0305	16,0428	16,0922	- 49,4	0,06162	0,03027	0,03135	0,00108	1,4367
4	40	8,72	0,0406	16,3890	16,4142	- 25,2	0,08218	0,04032	0,04186	0,00154	1,4391
5	50	10,70	0,0509	16,7397	16,7928	- 53,1	0,10272	0,05050	0,05222	0,00171	1,4409
6	60	12,57	0,0611	17,0865	17,1309	+ 44,4	0,12326	0,06057	0,06269	0,00213	1,4434
7	90	17,76	0,0915	18,1280	18,1730	- 45,0	0,18488	0,09080	0,09408	0,00327	1,4497
8	120	22,39	0,1220	19,1690	19,1206	+ 48,4	0,24652	0,12102	0,12550	0,00447	1,4568
9	150	26,56	0,1527	20,2173	20,3704	- 153,1	0,30814	0,15145	0,15669	0,00523	1,4610
10	180	30,26	0,1827	21,2453	21,3064	- 61,1	0,36978	0,18129	0,18849	0,00720	1,4677
11	210	33,61	0,2128	22,2729	22,3811	- 108,2	0,43143	0,21112	0,22031	0,00918	1,4728
12	240	36,60	0,2422	23,2785	23,3527	- 73,2	0,49304	0,24031	0,25273	0,01241	1,4775
13	300	41,71	0,2991	25,2213	25,1933	+ 28,0	0,61680	0,29671	0,31959	0,02288	1,4859
14	360	45,92	0,3535	27,0809	26,9931	+ 87,8	0,73956	0,35069	0,38887	0,03817	1,4930
15	420	49,18	0,4017	28,7279	28,6169	+ 111,0	0,86282	0,39850	0,46432	0,06582	1,4986
16	480	52,12	0,4503	30,3887	30,2745	+ 114,2	0,98608	0,44671	0,53937	0,09266	1,5042
17	600	56,09	0,5256	32,9620	32,7531	+ 208,9	1,23260	0,52141	0,71120	0,18979	1,5136
18	720	58,96	0,5886	35,1155	34,9465	+ 169,0	1,47912	0,58392	0,89520	0,31128	1,5202

I. = Nummer des Chlorierungsansatzes; II. = Chlorierungszeit in Minuten; III. = Chlorgehalt des chlorierten Produkts in %; IV. = Durch Chlor substituierter Wasserstoff in g; V. = Gewicht des chlorierten Produkts in g (errechnet); VI. = Gewicht des chlorierten Produkts in g (exp. Werte); VII. = Differenz aus VI. und VII. in mg; VIII. = Eingeleitetes Chlor in Molen Cl; IX. = Aufgenommenes Chlor in Molen Cl; X. = Gesamtchlor im Abgas in Molen Cl; XI. = Freies Chlor im Abgas in Molen Cl; XII. = Brechungsindex n_D^{20} des Chlorprodukts

Aus den Temperaturdifferenzen, die der Kompensationsschreiber während der Chlorierung des Paraffins aufzeichnet, ist es möglich, mit Gl. (6) die Enthalpie dieser Reaktion in cal/min bzw. kcal/min zu errechnen. Die sich hieraus ergebende zeitliche Änderung der auftretenden Wärmetönung dQ/dt ist jedoch abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, mit der das Chlor in das Paraffin eingeleitet wird, bzw. von der Chlormenge, die sich in einer bestimmten Reaktionszeit mit Paraffin zu Chlorparaffin umgesetzt hat.

Bei der vergleichenden Betrachtung der Veränderung der energetischen Verhältnisse von Chlorierungen verschiedener Paraffine, ist es unzweckmäßig, als Bezugsgröße die Zeit, an die bestimmte Reaktionsbedingungen, wie z. B. die Chlorströmungsgeschwindigkeit, geknüpft sind, zu verwenden, da unter diesen Umständen alle Chlorierungsansätze unter den gleichen Reaktionsbedingungen ausgeführt werden müssen, was experimentell oftmals kaum möglich sein wird, und die Aussagemöglichkeiten der dabei gewonnenen Erkenntnisse auf den speziellen Fall der vorgegebenen zeitlichen Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes beschränkt bleiben. Berücksichtigt man jedoch diese zeitliche Abhängigkeit der Chlormenge, die in das Paraffin eingeleitet wird und bezieht die dabei auftretende Reaktionswärme auf den zugrunde liegenden chemischen Umsatz, der sich als Quotient der Mole Chlor, die tatsächlich mit Paraffin reagiert haben, und der Mole Paraffin, die eingesetzt wurden, ergibt, was ohne weiteres erfolgen kann, da die Reaktionsgeschwindigkeit des Umsatzes zwischen Paraffin und Chlor fast unendlich groß ist, so hebt sich die Reaktionszeit, in der beim experimentellen Arbeiten ein bestimmter Mengenumsatz erfolgt, heraus.

Mathematisch kann man diese Betrachtungsweise durch folgende Abhängigkeit zum Ausdruck bringen:

$$Q' = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dCl} \cdot \frac{dCl}{dt} \quad (7)$$

Es muß also das Differential dQ/dCl ermittelt werden, wozu nach Gl. (7) die Kenntnis der zeitlichen Abhängigkeit der Chlormenge dCl/dt , die tatsächlich zur Reaktion geführt hat, erforderlich ist. Aus den analytischen Untersuchungen des Abgases der einzelnen Chlorierungsansätze weiß man, daß nicht das gesamte eingeleitete Chlor wirksam wird, sondern stets ein Teil davon als freies Chlor im Abgas wieder erscheint, der mit der Chlorierungszeit zunimmt.

Für den Endzustand eines jeden der 18 Chlorierungsansätze ergibt sich das wirksame Chlor aus der Differenz zwischen der in der entsprechenden Zeitspanne eingeleiteten Chlormenge und der Chlormenge, die,

ohne reagiert zu haben, im Abgas als freies Chlor wieder auftritt. Die zeitliche Abhängigkeit dieses wirksamen Chlores während des gesamten Reaktionsablaufes wird dann analog durch die Differenz aus dem Differential dCl/dt der eingeleiteten Chlormenge, das mit V bezeichnet wird, und dem Differential dCl/dt des freien Chlores, das V^* genannt wird, wiedergegeben. Es gilt also:

$$\frac{dCl}{dt} = V - V^*, \quad (8)$$

woraus folgt:

$$Q' = \frac{dQ}{dCl} \cdot (V - V^*) \text{ bzw.} \quad (9)$$

$$\frac{dQ}{dCl} = \frac{Q'}{V - V^*}.$$

In dieser Gleichung tritt die Reaktionszeit nicht mehr auf; aus ihr kann man unmittelbar entnehmen, wie sich die Reaktionsenthalpie, bezogen auf einen Molumsatz, ändert, wenn 1, 2, 3 . . . Chloratome in ein Paraffinmolekül eintreten.

In Tab. 2 sind die Reaktionsenthalpien (Q') angegeben, die man nach Gl. (6) aus den ΔT -Werten in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad errechnet. Die dafür notwendigen T' -Werte erhält man aus der Neigung der Tangente der ΔT -Kurve (Abb. 2) bei den jeweiligen Reaktionszeiten.

Wie aus Gl. (8) hervorgeht, ergibt sich die zeitliche Abhängigkeit des wirksamen Chlores während der gesamten Chlorierungsreaktion als Differenz zweier Differentiale:

$$\frac{dCl}{dt} = V - V^*.$$

V ist die eingeleitete Chlormenge in Molen Cl, V^* das freie Chlor im Abgas in Molen Cl, beide nach der Zeit differenziert. Für den Endzustand jedes Chlorierungsansatzes erhält man die V -Werte durch Division des eingeleiteten Chlores in Molen Cl durch die entsprechende Chlorierungszeit. Als Mittelwert für alle Ansätze wurde V zu 0,00205433 Mole Cl/min bestimmt.

Tabelle 2

I.	II.	III.
10	14,94	35,362
20	23,45	36,018
30	27,09	36,457
40	29,25	36,792
50	30,25	37,108
60	30,88	37,347
90	31,57	37,681
120	31,55	37,486
150	31,32	37,036
180	30,90	36,420
210	30,14	35,509
240	29,31	34,233
300	26,57	30,968
360	23,65	27,379
420	20,65	23,757
480	17,86	20,705
600	14,84	17,393
720	13,02	15,302

I. = Chlorierungszeit in min; II. = Temperaturdifferenz ΔT der Endzustände in $^{\circ}\text{C}$; III. = Wärmemenge Q' in cal/min

Für diese Meßwerte, die den Gehalt an freiem Chlor im Abgas der jeweiligen Endzustände angeben, wurde eine Gleichung aufgestellt,

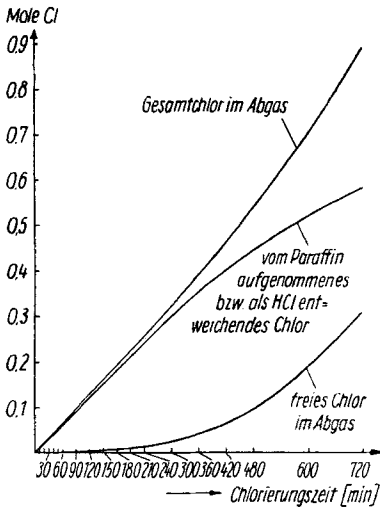


Abb. 3. Chlorverteilung in Abhängigkeit von der Chlorierungszeit

deren mathematische Differentiation die gesuchten Werte V^* liefert. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, erfolgt die Zunahme des Gehaltes an freiem Chlor im Abgas nach einer e-Funktion, die bei $t=0$ Null ist, was in Näherung durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$y_i = c \cdot (e^{kt_i} - 1).$$

y_i sind hierbei die Mengen freies Chlor in Molen Cl, die in den jeweiligen Endzuständen nach entsprechenden Chlorierungszeiten t_i im Abgas vorhanden sind. Durch ein iteratives Näherungsverfahren wurden zunächst die Konstanten c und k bestimmt:

$$c = 0,01264762$$

$$k = 0,00450590.$$

In die Gleichung eingesetzt liefern c und k verbesserte Werte des freien Chlores im Abgas, die in Tab. 3, wiedergegeben sind. Durch Subtraktion dieser durch die iterative Näherung korrigierten Mengen an freiem Chlor im Abgas von der Chlormenge, die in den einzelnen Chlorierungsabschnitten eingeleitet wurde, erhält man für die Endzustände dieser Chlorierungsabschnitte das wirksame Chlor in Molen Cl (Tab. 3).

Wird die Ableitung

$$y'_i = k \cdot c \cdot e^{kt_i}$$

gebildet, kann man daraus die gesuchten Werte V^* für die Endzustände der einzelnen Chlorierungen in Molen Cl/min errechnen.

Aus der Differenz $V - V^*$, die sich von Chlorierungsansatz zu Chlorierungsansatz ändert, ergibt sich schließlich die zeitliche Abhängigkeit des wirksamen Chlores dCl/dt in Molen Cl/min über die gesamte Reaktion (Tab. 3, Spalte V).

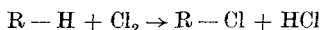
Bisher wurden alle Chlormengen stets in Molen Cl angegeben, ganz gleich, ob es sich dabei um das eingeleitete Chlor, das aufgenommene Chlor, das Gesamtchlor im Abgas oder um das freie Chlor im Abgas handelte, da sie auf diese Weise unmittelbar miteinander verglichen werden konnten. Berücksichtigt man jedoch den tatsächlichen Zustand, in dem das Chlor beim Chlorieren von Paraffin zunächst als Einsatz-

Tabelle 3

I.	II.	III.	IV.	V.
10	0,00205433	0,000583	0,00005962	0,00199471
20	0,00205433	0,001193	0,00006236	0,00199197
30	0,00205433	0,001831	0,00006524	0,00198909
40	0,00205450	0,002498	0,00006824	0,00198609
50	0,00205440	0,003196	0,00007139	0,00198294
60	0,00205433	0,003926	0,00007468	0,00197965
90	0,00205422	0,006325	0,00008549	0,00196884
120	0,00205433	0,009071	0,00009786	0,00195647
150	0,00205427	0,012215	0,00011203	0,00194230
180	0,00205433	0,015813	0,00012824	0,00192609
210	0,00205433	0,019933	0,00014680	0,00190753
240	0,00205433	0,024648	0,00016805	0,00188628
300	0,00205433	0,036226	0,00022022	0,00183411
360	0,00205433	0,051398	0,00028858	0,00176575
420	0,00205433	0,071279	0,00037817	0,00167616
480	0,00205433	0,097333	0,00049556	0,00155877
600	0,00205433	0,176213	0,00085099	0,00120334
720	0,00205433	0,311672	0,00136135	0,00069298

I. = Chlorierungszeit in min. II. = Eingeleitete Chlormenge, differenziert nach der Zeit, in Molen Cl/min (= V); III. = Durch iterative Näherung korrigiertes freies Chlor im Abgas in Molen Cl; IV. = Durch iterative Näherung korrigiertes freies Chlor im Abgas, differenziert nach der Zeit, in Molen Cl/min (=V*); V. = Wirksames Chlor, differenziert, nach der Zeit, in Molen Cl/min (= V - V*)

produkt, später als Reaktionsprodukt vorliegt, so zeigt sich, daß das Chlor als molekulares Chlor eingeleitet wird, dagegen in den Reaktionsprodukten Chlorparaffin und Chlorwasserstoff atomar gebunden ist. Daneben entweicht ein gewisser Teil des eingeleiteten Chlores, ohne an der Reaktion teilgenommen zu haben; dieses freie Chlor kommt natürlich im Abgas in molekularer Form vor. Der Reaktionsgleichung



gemäß ist es also nicht sinnvoll, das eingeleitete Chlor in Molen Cl anzugeben, sondern zweckmäßiger in Molen Cl_2 . Man müßte demnach die g-Mengen nicht durch 35,47, sondern durch 70,914 dividieren. Gleiches gilt selbstverständlich auch für das freie Chlor im Abgas sowie für die Differenz aus beiden Werten, für das wirksame Chlor.

Um die differentielle Änderung der bei der Paraffinchlorierung auftretenden Reaktionsenthalpie pro Mole wirksames Chlor zu bestimmen, muß man entsprechend Gl. (9) die für den Endzustand jedes Chlorierungsansatzes nach Gl. (6) errechnete Wärmemenge Q' durch das nach der Zeit differenzierte wirksame Chlor $V - V^*$ dividieren. Dabei ist zu

beachten, daß das wirksame Chlor nicht in Molen Cl/min, sondern in Molen Cl₂/min gemäß der Reaktionsgleichung einzusetzen ist.

Da man für die Endzustände aller 18 Chlorierungsansätze die Menge des wirksamen Chlores kennt, kann man, indem man diese Werte durch die Anzahl der Mole eingesetztes Paraffin dividiert, unmittelbar angeben, wieviel Chloratome durchschnittlich nach der jeweiligen Reaktionszeit in jedem Paraffinmolekül enthalten sind.

Aus dem Verlauf der Abhängigkeit, die sich ergibt, wenn man in einem Koordinatensystem die für alle Endzustände errechnete Reaktionsenthalpie pro Mol wirksames Chlor gegen den zunehmenden Reaktionsumsatz aufträgt, der durch den Quotienten Mole Chlor/Mole Einsatzparaffin dargestellt wird, ist ersichtlich, wie sich die jeweils auf 1 Mol bezogene Reaktionsenthalpie bei der Paraffinchlorierung mit wachsendem Chlorierungsgrad ändert (Abb. 4).

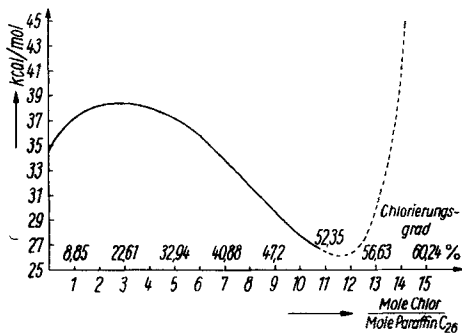


Abb. 4. Änderung der Reaktionsenthalpie in kcal/mol mit zunehmendem Chlorierungsgrad

In Anbetracht der bisherigen Kenntnisse über den Reaktionsverlauf und die Substitutionsverhältnisse bei der Chlorierung höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe ist dieses Ergebnis zunächst überraschend. Man weiß, daß die Paraffinchlorierung eine Folgereaktion ist, daß also nach einer bestimmten Reaktionszeit ein Gemisch von unangegriffenem Kohlenwasserstoff, Mono-, Di- usw. und Polychlorid vorliegt, wobei mit zunehmendem Chlorierungsgrad die Mengen an unumgesetztem und niedrigchloriertem Paraffin ständig abnehmen.

Bezüglich des Angriffspunktes des Chlores im Alkanmolekül gilt im allgemeinen die Auffassung, daß die isomeren Monochloride in einem ganz bestimmten, durch die Anzahl und die relative Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Wasserstoffatomtypen im Alkanmolekül gegebenen Verhältnis zueinander gebildet werden, also alle Methylenwasserstoffatome praktisch gleich reagieren. Die Verteilung der eintretenden Chloratome erfolgt statistisch, so daß alle theoretisch möglichen isomeren Monochloride in gleichen Mengenverhältnissen entstehen, also nirgendwo im Alkanmolekül eine Substitutionshemmung oder -begünstigung stattfindet; lediglich die Ausbeute an endständigem Monochlorid ist geringer, da die Methylwasserstoffatome 3,25mal langsamer reagieren als die Wasserstoffatome der Methylengruppen.

Weiterhin ist bekannt, daß das Chlor mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein Wasserstoffatom am Paraffin, wie auch an den Folgeprodukten der Chlorierung, also am Mono-, Di-, Trichlorid usw. ersetzt, woraus hervorgeht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. -fähigkeit aller im Chlorierungsgemisch vorliegenden Komponenten gleich ist.

Aus diesen Befunden sollte man eigentlich erwarten, daß auch die auf 1 Mol bezogene Reaktionsenthalpie bei der Paraffinchlorierung mit zunehmendem Chlorierungsgrad zumindest zu Beginn der Chlorierung, wenn also alle Paraffinmoleküle im Durchschnitt erst wenige, etwa 1–4, Chloratome aufgenommen haben, konstant ist oder sich wenigstens nur geringfügig ändert. Die Abb. 4 beweist jedoch gerade das Gegenteil. Aus dem Schnittpunkt dieser Kurve mit der Ordinate geht hervor, daß der Eintritt des ersten Chloratoms in ein Paraffinmolekül, also der Reaktionsschritt Paraffin-Monochlorid, von einer positiven Wärmetönung von 34,5 kcal/mol begleitet ist. Mit zunehmendem Chlorierungsgrad steigt dann die pro Molumsatz hervorgerufene Reaktionswärme an und erreicht bei einem Chlorgehalt des Reaktionsgemisches von 20–25%, gleichbedeutend mit durchschnittlich etwa 3 Cl-Atomen pro Paraffinmolekül, ein Maximum von 38,4 kcal/mol. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß hiermit nicht etwa zum Ausdruck kommt, daß sich die Substitution eines dritten H-Atoms durch Chlor in jedem Paraffinmolekül mit einer Reaktionsenthalpie von 38,4 kcal/mol vollzieht. Nur für den Punkt 0, in dem das Reaktionsgemisch noch einheitlich zusammengesetzt ist – es besteht hier zu 100% aus reinem, unchloriertem Paraffin C_{26} – kann die extrapolierte Reaktionsenthalpie pro Molumsatz auf den definierten Reaktionsschritt ausschließlicher Monochlorierung bezogen werden. Für alle anderen Chlorierungsgrade bzw. Molumsätze ist das nicht mehr möglich, da auch höherchlorierte Chlorparaffine im Gemisch vorhanden sind, deren weitere Chloraufnahme einen entsprechenden Beitrag zur Reaktionsenthalpie/Mol leistet, die für diesen Punkt insgesamt errechnet wurde.

Der Übersicht halber ist noch die rechnerisch ermittelte Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Bruchteilen der Komponenten, die 1, 2, 3 . . . 26 Chloratome aufgenommen haben, für ganzzahlige Molumsätze in Tab. 4 angegeben. Der Rechnung liegt zugrunde, daß ein Paraffinmolekül der Kettenlänge C_{26} maximal 26 Cl-Atome aufzunehmen vermag.

Nach dem Maximum von 38,4 kcal/mol bei einer Durchschnittszahl von 3 Cl-Atomen pro Paraffinmolekül fällt bei fortschreitender Chlorierung die pro Mol errechnete Reaktionsenthalpie stetig ab. Haben schließlich alle Paraffinmoleküle im Durchschnitt 11–12 Cl-Atome auf-

genommen, was einem Chlorgehalt von 52–54% entspricht, werden nur noch 26,5 kcal/mol Reaktionswärme frei. Nach diesem Minimum steigt jedoch die Kurve plötzlich ganz steil an. Bei einem Chlorgehalt von knapp 60%, wobei im Durchschnitt 14–15 Cl-Atome auf ein Paraffinmolekül kommen, beträgt die Reaktionsenthalpie 45 kcal/mol. Dieser Teil der Kurve ist in Abb. 4 nur gestrichelt gekennzeichnet, weil für den aufsteigenden Kurvenast nur 2 Meßpunkte vorhanden waren.

Da man für jeden beliebigen Molumsatz Mole wirksames Chlor/Mole Paraffin die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, wie Tab. 4 zeigt, errechnen kann, wäre es theoretisch möglich, aus diesen Zahlenwerten die Reaktionsenthalpie in kcal/mol zu bestimmen, die beim Eintritt jedes weiteren Cl-Atoms in ein Paraffinmolekül frei wird. Man würde dann eine Art Enthalpietreppe erhalten; jede Stufe entspräche einem weiteren Cl-Atom, das im Paraffinmolekül ein H-Atom substituiert, aus der Höhe der Stufe resultiert die Reaktionswärme, die mit dieser Substitution verbunden ist.

Tabelle 5

n	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08
E ₀	—	0,990050	0,980199	0,970446	0,960789	0,951229	0,941765	0,932394	0,923116
E ₁	—	0,009900	0,019604	0,029113	0,038432	0,047561	0,056506	0,065268	0,073849
E ₂	—	0,000050	0,000196	0,000437	0,000769	0,001189	0,001695	0,002285	0,002954
E ₃	—	—	0,000001	0,000004	0,000010	0,000020	0,000034	0,000053	0,000079
E ₄	—	—	—	—	—	—	0,000001	0,000001	0,000001

n	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17
E ₀	0,913991	0,904837	0,895834	0,886920	0,878095	0,869358	0,860708	0,852144	0,843665
E ₁	0,082254	0,090484	0,098542	0,106430	0,114152	0,121710	0,129106	0,136343	0,143423
E ₂	0,003702	0,004524	0,005420	0,006386	0,007420	0,008520	0,009683	0,010908	0,012191
E ₃	0,000111	0,000151	0,000199	0,000255	0,000322	0,000398	0,000484	0,000582	0,000631
E ₄	0,000003	0,000004	0,000006	0,000008	0,000011	0,000014	0,000018	0,000023	0,000029
E ₅	—	—	—	—	—	—	0,000001	0,000001	0,000001

Dieses Ergebnis würde ein Gleichungssystem mit 26 Unbekannten liefern, dessen mathematische Auswertung jedoch auf den mechanischen Rechenautomaten, die zur Verfügung standen, infolge des anwachsenden Fehlers nicht gelang. Es würde sich lohnen, für diese Rechnung elektronische Rechenmaschinen einzusetzen.

Statt dessen wurde der Versuch unternommen, wenigstens für die Chloratome 1–4, die nacheinander in ein Paraffinmolekül eintreten, die dabei frei werdende Reaktionsenthalpie in kcal/mol angenähert angeben zu können. Tab. 5 zeigt die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zwischen den Molumsatzzahlen 0,00 und 0,17 aller 0,01 Umsätze an. Aus einer maßstäblich vergrößerten Darstellung der Kurve Abb. 4 kann man für diese Punkte 0,00 bis 0,17 die Gesamtreaktionsenthalpie in kcal/mol entnehmen. Für den Punkt 0,00 ergibt sich die Reaktionsenthalpie zu 34,5 kcal/mol; sie wird beim Eintritt des ersten Cl-Atoms in ein Alkanmolekül der Kettenlänge C_{26} frei. Für den Umsatz 0,01 Mole wirksames Chlor/Mole Paraffin sagt Tab. 5 aus, daß hier das Reaktionsgemisch zu 99,0050% aus unchloriertem Paraffin besteht, der Gehalt an Monochlorid wird mit 0,9900% angegeben, Dichlorid liegt zu 0,0050% vor, höherchlorierte Paraffine werden nicht vermerkt. Die Gesamtreaktionsenthalpie für diesen Umsatz 0,01 beträgt 34,540 kcal/mol.

Wird die Wärmetönung, die dem Reaktionsschritt Paraffin-Monochlorid zukommt, mit E_0 bezeichnet, analog die Reaktionsenthalpie der Folge Monochlorid – Dichlorid mit E_1 , Dichlorid – Trichlorid mit E_2 usw., so muß folgender Ansatz gelten:

$0,990050 \cdot E_0 + 0,009900 \cdot E_1 + 0,000050 \cdot E_2 = 34,540$ kcal/mol
 $E_0 = 34,500$ kcal/mol; da $E_1 \triangleq E_2$, darf man setzen: $E_1 = E_2$, so daß man erhält:

$$0,990050 \cdot 34,500 + 0,009950 \cdot E_1 = 34,540 \text{ kcal/mol}$$

$$0,009950 \cdot E_1 = 0,383 \text{ kcal/mol}$$

$$E_1 = 38,492 \text{ kcal/mol.}$$

E_2 folgt analog aus der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches beim Umsatz 0,05 Mol/Mol, dessen Gesamtreaktionsenthalpie sich zu 34,700 kcal/mol ergibt. Dann gilt:

$$E_0 = 34,500 \text{ kcal/mol}$$

$$E_1 = 38,492 \text{ kcal/mol}$$

$$0,951229 \cdot E_0 + 0,047561 \cdot E_1 + 0,001189 \cdot E_2 + 0,000020 \cdot E_3 = 34,700 \text{ kcal/mol.}$$

Auch hier wird $E_2 \triangleq E_3$ gesetzt:

$$0,001201 \cdot E_2 = 0,052 \text{ kcal/mol}$$

$$E_2 = 43,297 \text{ kcal/mol.}$$

Aus der Produktverteilung des Umsatzes 0,14 Mol/Mol, für die eine Gesamtreaktionsenthalpie von 35,060 kcal/mol abgelesen wurde, ergibt sich E_3 nach:

$$0,869358 \cdot E_0 + 0,121710 \cdot E_1 + 0,008520 \cdot E_2 + 0,000398 \cdot E_3 + 0,000014 \cdot E_4 = 35,060 \text{ kcal/mol}$$

$$0,000412 \cdot E_3 = 0,013 \text{ kcal/mol}$$

$$E_3 = 31,553 \text{ kcal/mol.}$$

Die Fortführung dieser Näherungsrechnung für weitere E_1 ist nicht mehr sinnvoll; schon der Wert E_3 scheint zu niedrig zu sein. Aus den Ergebnissen

$$E_0 = 34,5 \text{ kcal/mol}$$

$$E_1 = 38,5 \text{ kcal/mol}$$

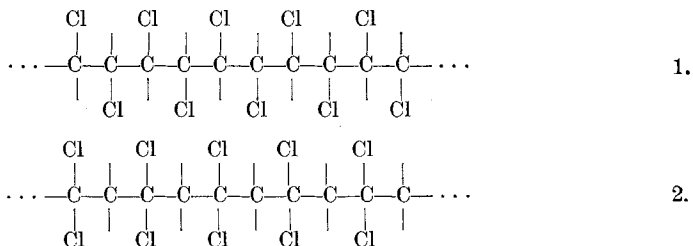
$$E_2 = 43,3 \text{ kcal/mol}$$

$$E_3 = 31,6 \text{ kcal/mol}$$

ist jedoch klar ersichtlich, daß z. B. die Reaktionsenthalpie, die beim Eintritt des 3. Chloratoms in ein Paraffinmolekül frei wird, am größten ist, wenn man von den Enthalpiewerten gegen Ende der Reaktion zunächst absieht, woraus man folgern muß, daß vom energetischen Standpunkt aus nicht alle Wasserstoffatome im Paraffinmolekül, die durch Chlor substituiert werden, gleichberechtigt sein können.

In Gegensatz zu den Anfangsgliedern der homologen Reihe der Paraffinkohlenwasserstoffe, die bei der Chlorierung sämtliche Wasserstoffatome gegen Chlor austauschen können (z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Hexachloräthan, Oktachlorpropan, Dekachlorbutan), können die höhermolekularen Paraffine bestenfalls nur 75% Chlor enthalten; würden alle Wasserstoffatome durch Chlor substituiert sein, würde der Chlorgehalt etwa 86% betragen.

Bei einem Chlorgehalt von etwa 75% kommen auf ein Paraffinmolekül der Kettenlänge C_{26} ungefähr 25—26 Cl-Atome, also durchschnittlich auf jedes C-Atom ein Cl-Atom. Aus sterischen Gründen kann man für ein solches Chlorparaffin nur folgende zwei Möglichkeiten der Konfiguration annehmen:



Aus der Reaktionsenthalpiekurve (Abb. 4) geht hervor, daß vor dem Steilanstieg ein Minimum an frei werdender Reaktionswärme bei einem Chlorgehalt des Reaktionsgemisches von 54% vorhanden ist; auf jedes Paraffinmolekül entfallen hier 21 Cl-Atome. Da ein Paraffinmolekül der Kettenlänge C_{26} aber insgesamt nur 26 Cl-Atome aufnehmen kann, bedeutet es, daß das Minimum an frei werdender Reaktionsenthalpie in kcal/mol gerade in der Mitte der gesamten Reaktionsfolge liegt.

Die Änderung der Reaktionsenthalpie in kcal/mol mit zunehmendem Chlorierungsgrad zeigt die Reaktionsfreudigkeit an, mit der ein weiteres Cl-Atom in das Paraffinmolekül eintritt. Diese Darstellung entspricht durchaus den empirischen Beobachtungen, die schon bei den präparativen Chlorierungen gewonnen wurden: die Reaktion zwischen Paraffin und Chlor vollzieht sich anfangs glatt und quantitativ, mit zunehmendem Chlorierungsgrad steigt der Gehalt an freiem Chlor im Abgas, das nicht mit Paraffin reagiert hat, an. Das bedeutet also, daß zu Beginn des Umsatzes die Reaktionsfreudigkeit groß ist, dann allmählich nachläßt und gerade dann am kleinsten ist, wenn das Paraffinmolekül die Hälfte der Cl-Atome aufgenommen hat, die es überhaupt aufnehmen kann.

Eine genaue Fehlerrechnung für die Ermittlung der Änderung der Reaktionsenthalpie in kcal/mol mit zunehmendem Chlorierungsgrad bei der Paraffinchlorierung, in die die Eichung der Meßanlage, die Temperaturmessung, die analytischen Ergebnisse der Chlorbilanzen und die zum größten Teil auf graphischem Wege ausgeführten Differentiationen eingehen müßten, ist kaum möglich, und würde auch bei genauem Einkalkulieren aller Fehlerquellen eine viel zu weite Fehlergrenze liefern. Daher muß man sich hier auf eine relative Fehlerabschätzung beschränken. Vor allem auf Grund der graphischen Differentiationen gilt für die Reaktionsenthalpiekurve (Abb. 4), daß die Enthalpiewerte bis etwa 7 kcal/Mol mit einem Fehler behaftet sein werden, der unter 5% liegt. Für die Enthalpiewerte im Minimum und auf dem Steilast der Kurve müssen größere Fehlerquellen berücksichtigt werden, die vor allem neben der graphischen Auswertung in der wachsenden Ungenauigkeit, mit der das freie Chlor im Abgas erfaßt werden konnte, begründet sind. Aber auch für diese Werte ist die Fehlergrenze nicht größer als 10%.

G. GEISELER und H.-D. NAGEL bestimmten die Reaktionswärme der Chlorierung von n-Dodekan unter den Bedingungen einer weitgehenden Monosubstitution zu $35,4 \pm 0,5$ kcal/mol⁵⁾. Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit der Reaktionsenthalpie 34,5 kcal/mol, die für die Re-

⁵⁾ G. GEISELER u. H.-D. NAGEL, Ber. dtsh chem. Ges. **91**, 204 (1958).

aktionsfolge Paraffin-Monochlorid an n-Hexakontan ermittelt wurde, und die maximal mit 5% Fehler behaftet sein kann ($34,5 \pm 1,7$ kcal/mol), zeigt, daß die beiden Werte recht gut übereinstimmen.

Aus dem HESSschen Satz geht hervor, daß die Wärmetönung einer chemischen Reaktion lediglich vom Anfangs- und Endzustand der beteiligten Stoffe bestimmt wird. Kennt man die Bildungswärmen der Verbindungen, die an einer chemischen Reaktion teilnehmen, so ergibt sich die Wärmetönung dieses chemischen Umsatzes als Differenz aus der Summe der Bildungswärmen der Anfangs- und Endstoffe. Die Bildungswärme von Elementen wird dabei gleich Null gesetzt.

Da man jedoch weder die Bildungswärme noch die Verbrennungswärme des Hexakontanmonochlorids $C_{26}H_{53}Cl$ kennt, ist es nicht möglich, auf diese Weise die Wärmetönung, die beim Chlorieren von Paraffin zu Monochlorid frei wird, zu errechnen.

Lediglich für die Anfangsglieder der homologen Reihe der Paraffinkohlenwasserstoffe C_1 – C_3 sind die Verbrennungswärmen der reinen Kohlenwasserstoffe und ihrer Monochloride tabelliert⁶⁾:

C_1 :	CH_4	= 212,8 kcal/mol	Diff. = 48,0 kcal/mol
	CH_3Cl	= 164,8 kcal/mol	
C_2 :	C_2H_6	= 372,8 kcal/mol	Diff. = 54,9 kcal/mol
	C_2H_5Cl	= 317,9 kcal/mol	
C_3 :	C_3H_8	= 530,5 kcal/mol	Diff. = 50,3 kcal/mol
	C_3H_7Cl	= 480,2 kcal/mol.	

Dabei zeigt sich, daß die Differenzen zwischen den Verbrennungswärmen der reinen Kohlenwasserstoffe und ihrer Monochloride in der gleichen Größenordnung liegen. Setzt man voraus, daß sich diese Differenz auch bei höhermolekularen Paraffinen nicht wesentlich ändert, kann man aus diesen Werten wenigstens angenähert die Wärmetönung der Monochlorierung eines höhermolekularen Paraffins berechnen.

Für die Chlorierung eines Paraffins müssen folgende Reaktionsschritte in Rechnung gesetzt werden:

1. Aufspaltung der Chlormolekel in ihre reaktionsfähigen Atome. Die dazu nötige Trennungswärme bzw. Dissoziationswärme kann durch spektroskopische Beobachtungen sehr genau angegeben werden; sie beträgt 57,2 kcal/mol⁶⁾.

2. Abtrennung eines H-Atoms aus dem Alkanmolekül (= Spaltungs- oder Trennungswärme einer C–H-Bindung).

3. Bildungswärme für H–Cl.

4. Energie, die aufgebracht werden muß zur Bildung der C–Cl-Bindung.

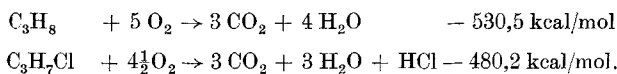
⁶⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 5. Aufl.

Die Wärmetönung der Paraffinmonochlorierung E_0 setzt sich dann aus folgenden Energieinkrementen zusammen:

$$E_0 = - \text{Trennungsenergie C-H-Trennungsenergie Cl-Cl} + \text{Bildungsenergie H-Cl} \\ + \text{Bildungsenergie C-Cl.}$$

Die Trennungsenergie C-H und die Energie, die zur Bildung der C-Cl-Bindung erforderlich ist, liefert die Differenz der Verbrennungswärmen von Propan und Propylchlorid nach folgendem Ansatz:

Bei der Verbrennung von Propan in der kalorimetrischen Bombe entstehen CO_2 und H_2O , während die Verbrennung von Propylchlorid neben CO_2 und H_2O noch HCl ergibt:



Ordnet man jeder der an diesen Reaktionen teilnehmenden Verbindungen ein gewisses Energiepotential ε_1 zu, so folgt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= 3 \varepsilon_1 + 4 \varepsilon_2 && - 530,5 \\ \varepsilon'_0 &= 3 \varepsilon_1 + 3 \varepsilon_2 + \varepsilon_3 && - 480,2 \\ \hline \varepsilon_0 - \varepsilon'_0 &= && \varepsilon_2 - \varepsilon_3 = 50,3. \end{aligned}$$

Die Differenz der Energieinhalte $\varepsilon_0 - \varepsilon'_0$ liefert die Trennungsenergie C-H und die Bildungsenergie C-Cl. Für die Gesamtwärmetönung E_0 muß man dann setzen:

$$E_0 = \varepsilon_0 - \varepsilon'_0 - \text{Trennungsenergie Cl-Cl} + \text{Bildungsenergie H-Cl.}$$

Nach obigem Ansatz entspricht die Bildungsenergie H-Cl dem Potential ε_3 ; für die Trennungsenergie Cl-Cl wird der Wert 57,2 kcal/mol eingesetzt:

$$E_0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - 50,3 + \varepsilon_3 - 57,2.$$

Die Bildungsenergie H-Cl, die ε_3 darstellt, hebt sich heraus; obiger Definition gemäß bedeutet ε_2 die Bildungswärme von Wasser, die mit 68,3 kcal/mol in die Rechnung eingeht⁶⁾. Man hat dann

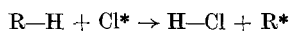
$$E_0 = 68,3 - 50,3 - 57,2 \text{ kcal/mol}$$

$$E_0 = - 39,7 \text{ kcal/mol.}$$

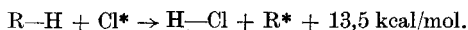
Dieses Ergebnis besagt, daß bei der Chlorierung von Paraffin zu Monochlorid pro Mol 39,7 kcal an Energie frei werden. Unter Berücksichtigung der Voraussetzung, daß auch bei höhermolekularen Paraffinen die Differenz der Verbrennungswärmen vom reinen Kohlenwasserstoff und vom Monochlorid etwa 50 kcal/mol betragen soll, ist das Resultat durchaus befriedigend, wenn man die bei der Monochlorierung des Hexakontans tatsächlich gemessenen 34,5 kcal/mol gegenüberstellt.

Aus der Bindungsenergie C—H für ein Alkanmolekül (= 87,5 kcal/mol) und der Bindungsenergie für H—Cl (= 101,0 kcal/mol) kann man auch die Wärmetönung der Teilschritte der Gesamtreaktion herleiten.

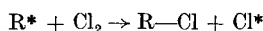
Für die Reaktion



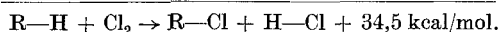
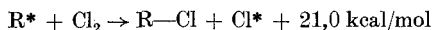
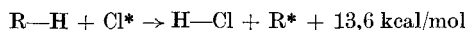
ist die Differenz der Bindungsenergien C—H und H—Cl entscheidend; sie liefert die Wärmetönung dieser Teilreaktion:



Die Wärmetönung der Folge



muß sich dann zwangsläufig als Differenz zwischen 34,5 und 13,5 kcal/mol ergeben; insgesamt gilt dann:



Diese Beziehungen sind nur für den Fall ausschließlicher Monochlorierung gültig, da für höhere Chlorierungsgrade sich die Gesamtwärmetönung ändert.

Gleichzeitig kommt damit auch zum Ausdruck, daß die Änderung der Reaktionsenthalpie in kcal/mol mit zunehmendem Chlorierungsgrad den Bindungsverhältnissen in chlorierten Paraffin proportional ist, die sich in der Stabilität der Chlorparaffine verschiedenen Chlorierungsgrades äußert.

Es ist bekannt, daß Chlorparaffine mit einem niedrigen Chlorgehalt bis zu etwa 30%, also Paraffin mit bis zu 4 Cl-Atomen im Molekül, stabil sind, wenn sie nach der Chlorierung von gelöstem Überschußchlor und Chlorwasserstoff befreit werden. Chlorierungsprodukte des Paraffins mit einem Chlorgehalt von etwa 50% dagegen neigen bei längerem Stehen zur Dehydrochlorierung. Hochchloriertes Paraffin mit 70% Chlor ist dagegen stabil. Es kondensiert und polymerisiert nicht, ist beständig gegen Säuren, und auch verdünnte Laugen verursachen nur nach längerer Zeit eine schwache Hydrolyse. Die Dehydrochlorierung setzt erst beim Erhitzen auf mindestens 150° ein. Eine Deutung für diese Stabilitätsverhältnisse der Chlorparaffine war bis jetzt noch nicht erfolgt. Vergleicht man diese empirischen Erfahrungen mit der Reaktionsenthalpiekurve Abb. 4, so muß man feststellen, daß das erste Enthalpiemaximum mit der Stabilität der Chlorparaffine bis zu 30% Chlorgehalt zusammenfällt, daß die instabilen Chlorparaffine mit etwa 50% Chlorgehalt im

Minimum der Reaktionsenthalpiekurve liegen, und daß der Steilanstieg der wachsenden Stabilität der hochchlorierten Paraffine entspricht. Damit ist gezeigt, daß die Änderung der Reaktionsenthalpie gleichzeitig die Stabilität der Chlorparaffine mit wachsendem Chlorierungsgrad wiedergibt.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1961.