

# Über die periodische Monochlorierung höherer Paraffinkohlenwasserstoffe

Von

**A. Hopfinger und J. Kruzel**

Aus dem Institut für Schwere Organische Synthese, Blachownia, und dem Institut für Organische Technologie der Technischen Hochschule Gleiwitz (Gliwice)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 25. September 1961)

Es wurden die einzelnen Parameter auf den Einfluß von periodischem Chlorierungsprozeß der höheren Paraffinkohlenwasserstoffe angegeben. Die einfachen mathematischen Zusammenhänge zwischen absorbierter Chlormenge und die Produktausbeuten sind angegeben. Es wurde ein Maximalmonochlorierungspunkt und ein kritischer Monochlorierungspunkt eingeführt.

Im Gegensatz zu den außergewöhnlich reichhaltigen Angaben über die Chlorierung der ersten fünf Homologen der Alkanreihe sind Berichte hinsichtlich der Synthese höherer Chlorkohlenwasserstoffe sehr spärlich. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet entstehen um die Jahrhundertwende und betreffen hauptsächlich die Destillation der Chlorierungsprodukte natürlicher Kohlenwasserstoffe und einzelner Paraffinindividuen<sup>1</sup>.

Etwas später haben *Koch* und *Ibing*<sup>2</sup> ziemlich einheitliche Paraffinkohlenwasserstoffe aus der *Fischer-Tropsch*-Synthese chloriert. Sie wiesen dabei auf die grundsätzlichen Zusammenhänge hin, welche die Abhängigkeit zwischen der Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten und der Menge des gebundenen Chlors bestimmen. Ferner wurde das

---

<sup>1</sup> *Ch. F. Mabery*, J. Amer. Soc. **19**, 419 (1897); *G. Schultz* und *E. Hartogh*, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 3609 (1909); *H. Grimshaw*, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1602 (1877).

<sup>2</sup> *H. Koch* und *G. Ibing*, Brennstoffchem. **16**, 261 (1935).

technische Verfahren zur Herstellung von Kerylomonochlorid durch Chlorierung geeigneter Erdölfractionen beschrieben<sup>3</sup>. Wichtig für die Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten, welche die hier besprochene Reaktion beeinflussen, war die Feststellung der Mengenverhältnisse zwischen den einzelnen im Verlaufe der Chlorierung höherer n-Paraffine in flüssiger Phase entstehenden Isomeren<sup>4</sup>.

Außergewöhnlich interessante Ergebnisse, die zum großen Teil den bisher anerkannten Gesetzmäßigkeiten des Chlorierungsprozesses widersprechen, haben vor verhältnismäßig kurzer Zeit sowjetische Forscher erhalten<sup>5</sup>. Sie stellten nämlich fest, daß durch entsprechende Wahl von Temperatur und Kontaktdauer eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute an 1-Chloralkanen erzielt wird. Nach Meinung dieser Autoren begünstigt die Anwesenheit von Stickstoffdioxyd die Bildung von  $\alpha$ -Isomeren.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, genauer die Bedingungen zu erforschen, unter welchen die thermische Monochlorierung höherer Paraffinkohlenwasserstoffe in flüssiger Phase verläuft, und gleichzeitig die einfachen mathematischen Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche die Abhängigkeit zwischen der Ausbeute an Mono- und Polychlorverbindungen bestimmen.

Zur Untersuchung sind vier n-Paraffinindividuen verwendet worden, und zwar n-Decan, n-Dodecan, n-Tetradecan und n-Hexadecan.

#### Temperatureinfluß

Die erste Untersuchungsreihe hatte die Aufgabe, die Temperaturen zu ermitteln, bei welchen einerseits unter den gegebenen Verhältnissen das Chlor mengenmäßig vollständig reagiert, andererseits aber Nebenreaktionen wie Zerfall, Polymerisation und andere, unterbunden werden.

Alle Versuche wurden bei konstanter Belastung des Chlorators durchgeführt, die 0,01 Mol Chlor auf ein Mol Kohlenwasserstoff pro Minute betrug, wobei insgesamt auf ein Mol Kohlenwasserstoff ungefähr 0,85 Mol Chlor eingeführt wurden. Die Prozeßausbeute wurde hinsichtlich der Menge an gebundenem Chlor als Reaktionsgrad  $S$  ausgedrückt, d. i.

$$S = \frac{b \cdot \frac{71}{36,5}}{a + b \cdot \frac{71}{36,5}} \quad \text{wobei bedeuten:}$$

<sup>3</sup> R. M. Dean und E. Lieber, Ind. Engng. Chem. **37**, 181 (1945).

<sup>4</sup> F. Asinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 668 (1942); F. Asinger, „Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe“, Akademie-Verlag, Berlin 1956.

<sup>5</sup> W. A. Niekrasowa, Doklady Akad. Nauk SSSR **88**, 73 475 (1951). R. S. Galanina, ebenda **88**, 983 (1951).

die Menge, in Molprozenten ausgedrückt, welche unter bestimmten Verhältnissen bei konstantem Durchfluß mit dem Kohlenwasserstoff reagiert.

$S$  den Reaktionsgrad des Chlors,

$a$  den Prozentgehalt des Chlors in der Abluft und

$b$  den Prozentgehalt des HCl in der Abluft (natürlich gilt:  $a + b = 100$ ).

Im Verlaufe jeder Chlorierung wurden 3 Gasanalysen durchgeführt, u. zw. die erste sofort bei Beginn des Einleitens, die zweite nach Ablauf der halben Reaktionszeit und die dritte kurz vor ihrer Beendigung. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsgrad des Chlors.

Nr.		% Gehalt an Chlor in den Abluftgasen			Durchschnitts- Chlorierungs- grad ( $S$ )	Tempe- ratur °C
		I.	II.	III.		
1.	Decan	65,1	64,4	64,9	50,8	60
2.	„	45,7	49,2	47,2	68,3	80
3.	„	5,5	7,4	6,9	96,2	105
4.	„		<i>Spuren</i>		100	135
5.	Dodecan	60,2	60,5	61,7	54,7	60
6.	„	42,5	41,1	42,7	72,0	80
7.	„	6,8	9,5	7,7	95,7	105
8.	„		<i>Spuren</i>		100,0	135
9.	Tetradecan	66,3	64,9	68,1	49,7	60
10.	„	42,6	40,8	45,8	72,0	80
11.	„	5,2	9,2	3,9	96,8	105
12.	„		<i>Spuren</i>		100,0	135
13.	Hexadecan	64,1	61,3	65,2	52,4	60
14.	„	42,5	45,1	44,4	71,3	80
15.	„	8,5	7,1	9,4	95,4	105
16.	„		<i>Spuren</i>		100,0	135

\* Die Rubriken I, II, und III enthalten die entsprechenden Ergebnisse von 3 Messungen, welche am Anfang, in der Mitte und am Ende des Prozesses durchgeführt worden sind.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den höheren  $n$ -Paraffinindividuen hinsichtlich ihrer chemischen Affinität zum Chlor, ebenso wurde keine nennenswerte Verringerung des Reaktionsgrades mit wachsender Zunahme des gebundenen Chlors festgestellt. Bei 135° C waren die Abluftgase fast völlig chlorfrei, wobei jedoch die bräunliche Färbung der Reaktionsprodukte auf Spuren von Zerfallsnebenreaktionen und Polymerisation hinwies.

Bei 105° C war der Reaktionsgrad mengenmäßig nicht voll erreicht, aber die gänzliche Farblosigkeit des chlorierten Öls bestätigte das Fehlen jeglicher Nebenprozesse. Die Temperatur von 105° C wurde daher als Optimaltemperatur angesehen, und bei ihr sind die Untersuchungen der übrigen Parameter durchgeführt worden.

### Einfluß des Chlorierungsgrades

Eine weitere Versuchsreihe hatte die Aufgabe, die Abhängigkeit zwischen der Menge des an den Kohlenwasserstoff gebundenen Chlors und der Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten zu bestimmen.

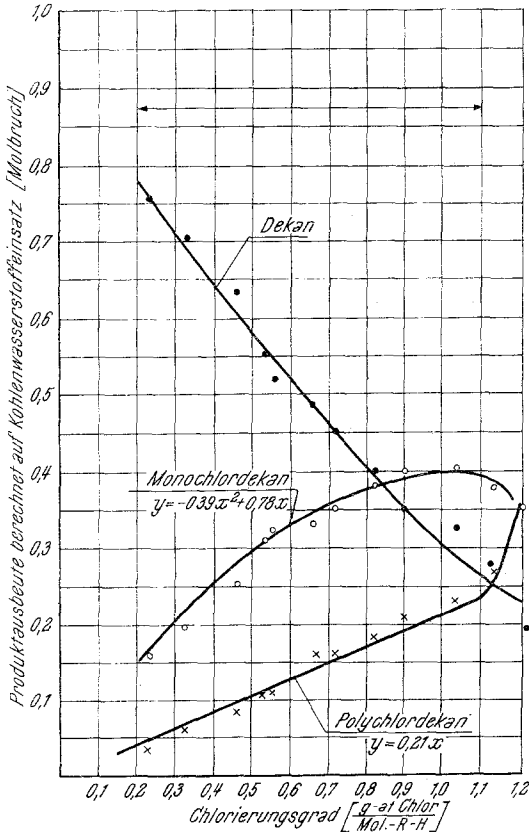


Abb. 1. Einfluß des Chlorierungsgrades des Decans auf die Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten

Der Chlorierungsgrad scheint der grundsätzliche Parameter zu sein, der über den Verlauf der Reaktion in Richtung auf die Bildung von Mono- oder Polychlorverbindungen entscheidet. Alle Versuche sind bei 105°C im periodischen Verfahren durchgeführt worden, wobei die Belastung des Chlorators wieder 0,01 Mol Chlor auf ein Mol Kohlenwasserstoff pro Minute betrug. Die Versuchsergebnisse sind graphisch in den Kurven der Abb. 1—5 dargestellt.

Wie aus den oben angeführten Versuchsergebnissen hervorgeht, wird die Abhängigkeit zwischen dem Chlorierungsgrade und dem Molaranteil des Kohlenwasserstoffes, der unter Monochlorierung

reagiert, in einem weiten Bereich durch eine parabolische Kurve ausgedrückt, welche der Gleichung

$$Y_m = -a x^2 + 2 a x$$

entspricht.

Dagegen wird die Funktion zwischen dem Chlorierungsgrad und dem Molaranteil des Kohlenwasserstoffes, welcher als Polychlorverbindung auftritt, durch eine lineare Gleichung der Form  $Y_p = c x$  ausgedrückt.

Für die vier untersuchten n-Alkane sind folgende Werte für die Konstanten gefunden worden:

	a	c
n-Decan	0,39	0,21
n-Dodecan	0,38	0,21
n-Tetradecan	0,37	0,22
n-Hexadecan	0,35	0,21

Um den Einfluß des Chlorierungsgrades auf den Verlauf des Monochlorierungsprozesses im periodischen Arbeitsverfahren näher bestimmen zu können, bilden wir eine neue Funktion, entsprechend der nachstehenden Gleichung:

$$F(x) = \frac{f(x)}{g(x)}$$

wobei:

$$f(x) = -ax^2 + 2ax$$

$$g(x) = cx$$

Nach Einführung dieser Formeln und ihrer Kürzung erhalten wir:

$$F(x) = -\frac{a}{c}x + \frac{2a}{c}$$

Durch Differenzieren bekommen wir:

$$F'(x) = -\frac{a}{c}$$

Der negative Wert des Differential der Funktion  $F(x)$  weist darauf hin, daß das Verhältnis zwischen der Ausbeute an Monochlorverbindung zur Ausbeute an Polychlorverbindungen um so günstiger sein wird, je kleiner der Chlorierungsgrad ausfällt.

Um den Verlauf des Monochlorierungsprozesses genauer charakterisieren zu können, führen wir die Begriffe des Maximal- und des kritischen Punktes der Monochlorierung ein.

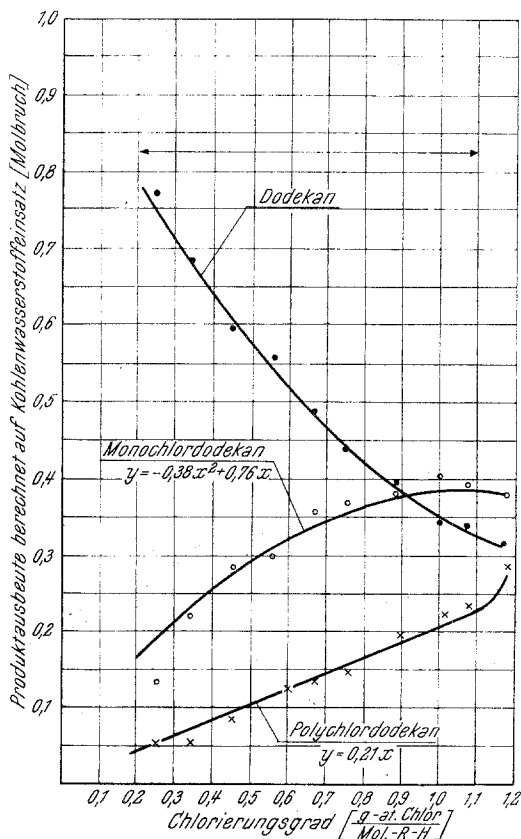


Abb. 2. Einfluß des Chlorierungsgrades beim Dodecan auf die Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten

Der Maximalpunkt der Monochlorierung  $P_{\max}$  bestimmt die Maximalmenge an Kohlenwasserstoff (ausgedrückt in Form eines Molbruches), welche bei einer einmaligen periodischen Chlorierung unter bestimmten Verhältnissen in die entsprechende Monochlorverbindung übergeführt werden kann.

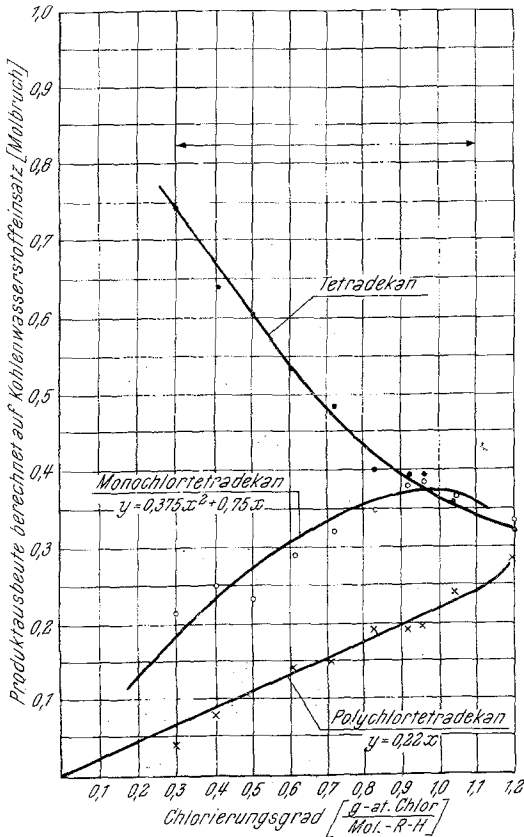


Abb. 3. Einfluß des Chlorierungsgrades beim Tetradecan auf die Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten

Zuwachs an Monochloralkanen eine bedeutende Zunahme der Polychlorverbindungen. Daher geht es um die Auffindung eines solchen Punktes, der das Verhältnis zwischen der Ausbeute an Hauptfraktion und dem Verluste, der durch die Polychlorierung entsteht, weit besser bestimmen würde.

Der kritische Punkt der Monochlorierung ( $P_{\text{krit.}}$ ) entspricht solchem Chlorierungsgrade, bei welchem der Zuwachs an Monochlorverbindung, wenn der Chlorierungsgrad um einen unendlich kleinen Wert zunimmt, gleich dem Zuwachs an Polychlorverbindung ist.

Analytisch gesehen entspricht dieser Punkt dem Gipfel der Parabel, die den Verlauf des Monochlorierungsprozesses darstellt. Diese Parabel erreicht, wie aus der Kurve zu ersehen ist, ihr Maximum bei  $x = 1$ , also:

$$Y_{\max} = P_{\max} = -a + 2a, \\ \text{daher } P_{\max} = a$$

Die Konstante der Parabelgleichung bestimmt also unmittelbar die Maximalmenge an Monochlorprodukt, welche bei einem einmaligen periodischen Prozeß erhalten werden kann. Vom Standpunkt der Materialbilanz dagegen scheint die Durchführung der Monochlorierung zum Maximalpunkt äußerst ungünstig zu sein. Wie nämlich aus dem Verlauf der Kurve zu ersehen ist, entspricht in der letzten Reaktionsphase einem sehr geringen

Wir bezeichnen die oben genannten Zuwächse durch die Symbole  $\Delta m_{\text{mono}}$  für Monochlorid und  $\Delta m_{\text{poly}}$  für Polychloride, wobei sie durch den Molarbruch des Kohlenwasserstoffes ausgedrückt werden:

$$\Delta m_{\text{mono}} = f'(x) \cdot x \quad \Delta m_{\text{poly}} = g'(x) \cdot x$$

Aus der Definition des kritischen Punktes geht hervor, daß

$$m_{\text{mono}}(P_{\text{krit.}}) = m_{\text{poly}}(P_{\text{krit.}}),$$

also gleich:

$$f'(P_{\text{krit.}}) \cdot P_{\text{krit.}} = g'(P_{\text{krit.}}) \cdot P_{\text{krit.}};$$

nach Kürzung:

$$f'(P_{\text{krit.}}) = g'(P_{\text{krit.}});$$

$$f'(x) = -2ax + 2a$$

für die Parabel,  
 $g'(x) = c$  für die Gerade.

Für  $x = P_{\text{krit.}}$  erhalten wir:

$$f'(P_{\text{krit.}}) = -2aP_{\text{krit.}} + 2a$$

$g'(P_{\text{krit.}}) = c$ . Also:

$$-2aP_{\text{krit.}} + 2a = c,$$

woraus:  $P_{\text{krit.}} = 1 - \frac{c}{2a}$ .

Nach Einführung der Werte für  $a$  und  $c$  erhalten wir:

$P_{\text{krit}}$	$\frac{\text{Mol gebundenes Cl}}{\text{Mol R.H}}$
n-Decan	0,73
n-Dodecan	0,72
n-Tetradecan	0,72
n-Hexadecan	0,70

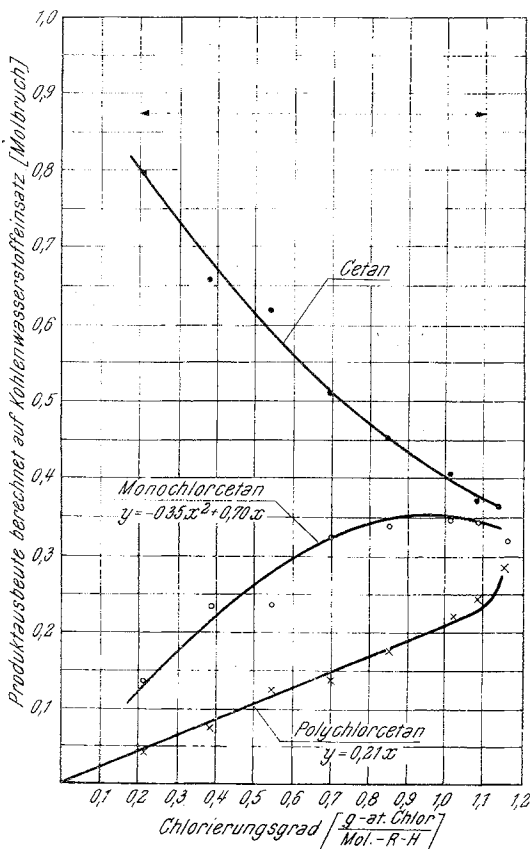


Abb. 4. Einfluß des Chlorierungsgrades beim n-Hexadecan auf die Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten

Wie schon vorher aufgezeigt wurde, ist der Faktor  $a$  dem Werte nach gleich dem Punkte der maximalen Chlorierung, demnach fanden wir gleichzeitig die Abhängigkeit, welche den Maximal- mit dem kritischen Punkte der Monochlorierung verbindet:

$$P_{\text{krit}} = 1 - \frac{c}{2 P_{\text{max}}}$$

Die betreffenden Werte für  $P_{\max}$  und  $P_{\text{krit.}}$  kann man noch auf folgende Weise interpretieren. Stellen wir uns einen Chlorator vor, in welchen

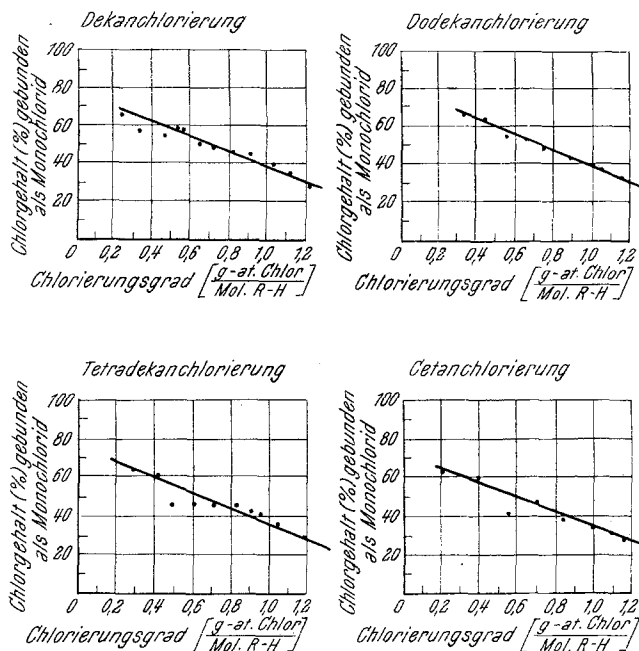


Abb. 5. Einfluß des Chlorierungsgrades der Kohlenwasserstoffe auf die Ausnutzung des Chlors

wir in der Zeiteinheit  $n$  Mole Chlor einführen. Das eingeführte Chlor kann drei verschiedene Reaktionstypen hervorrufen:

1. die Überführung des Kohlenwasserstoffs in die Monochlorverbindung,
2. die Überführung der Monochlorverbindung in die Dichlorverbindung,
3. die Überführung einer Polychlorverbindung in eine höhere Polychlorverbindung.

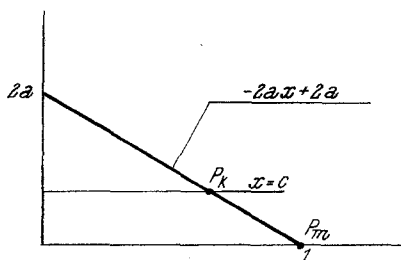


Abb. 6. Der kritische und Maximalpunkt der Monochlorierung

Wir wollen den Chloranteil ( $m$  Mole pro Zeiteinheit), der nach Reaktion 3 reagiert, unberücksichtigt lassen, da wir alle Verbindungen, welche mehr als ein Grammatom Chlor im Molekül enthalten, als Polychloride bezeichnen können, und daher dieser erwähnte Chloranteil auf die durch uns durchgeführte Materialbilanz keinen Einfluß hat.



Wir betrachten  $n - m = k$  Mole Chlor pro Zeiteinheit, die entweder Monochlorid bilden, oder es verbrauchen und in Dichlorid überführen. Die Molarmenge Chlor, welche Monochlorid bildet, bezeichnen wir mit  $k_1$ , dagegen die Menge, welche Dichlorid bildet, als  $k_2$ .

Wenn  $k_1 < k_2$  ist, dann nimmt die Menge an Monochlorid ab, wir befinden uns dann im Bereich des Chlorierungsgrades

$$x > 1 \frac{\text{g-atom Cl}}{\text{Mol RH}}$$

Wenn  $k_1 > k_2$  ist, dann wächst die Menge an Monochlorid, wir befinden uns dann im Bereich des Chlorierungsgrades

$$x < 1 \frac{\text{g-atom Cl}}{\text{Mol RH}}$$

Wenn  $k_1 = k_2$  ist, dann ändert sich der Gehalt an Monochlorid im Gemisch nicht; dieser Punkt entspricht dem Punkt der maximalen Chlorierung  $P_{\max}$ .

Wenn  $k_1 < 2 k_2$  ist, dann wächst der Anteil an Monochlorid, wobei jedoch die Kohlenwasserstoffverluste infolge der Polychloridbildung weit größer sind als der Molarzuwachs an Monochlorid. Wenn z. B.  $k_1 = 60\%$  und  $k_2 = 40\%$ , dann beläuft sich die Zuwachsmenge an Monochlorid auf 20 Mole pro Zeiteinheit, aber gleichzeitig betragen die Verluste infolge der Polychlorierung 40% Mole pro Zeiteinheit.

Wenn  $k_1 > 2 k_2$  dann wächst der Gehalt an Kohlenwasserstoff, wobei die Verluste infolge Polychlorierung niedriger sind als der Molarzuwachs an Monochloralkan.

Wenn  $k_1 = 2 k_2$  ist, dann ist der Zuwachs an Monochloralkan gleich der Verlustmenge, welche infolge der Polychlorierung auftritt. Dieser Punkt entspricht dem kritischen Punkt der Monochlorierung  $P_{\text{krit}}$ .

#### *Der Einfluß der Belastung des Chlorators*

Alle bisher beschriebenen Versuche wurden bei einer geringen Belastung des Reaktors durchgeführt, welche 0,01 Mol Chlor auf ein Mol Kohlenwasserstoff pro Minute betrug. Die nächste Versuchsreihe sollte darüber Aufschluß geben, inwieweit die Ausbeute an Monochlorverbindungen von der Zunahme, beziehungsweise Abnahme der Chlormenge, die pro Zeiteinheit verwendet wird, abhängig ist. Die Reaktion wurde bei 105° C durchgeführt. Die Ergebnisse einer Anzahl von Versuchen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wie aus ihr zu ersehen ist, hat die Belastung des Chlorators in einem ziemlich weiten Bereich keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute an Monochlorverbindungen.

Tabelle 2. Einfluß der Belastung des Chlorators auf die Ausbeute der Monochlorierungsprodukte

Nr.	Chlorierte Substanz	Belastung des Chlorators	Chlorierungsgrad des Kohlenwasserstoffes (%gebundenen Cl)	Ausbeute an Monochlorverbindung bei unter Rubrik 3 angegebener Belastung	Ausbeute* an Monochlorverbindung bei Chloratorbelastung
		Mol Cl <sub>2</sub> Mol RH · Min.n			0,010 Mol Cl <sub>2</sub> Mol RH · Min.n
1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	Decan	0,020	16,5	34,7	36,0
2.	„	0,015	18,3	39,5	38,7
3.	„	0,005	20,9	37,6	39,0
4.	Dodecan	0,020	12,9	34,1	35,5
5.	„	0,015	14,5	38,0	37,1
6.	„	0,005	17,2	38,9	37,9
7.	Tetradecan	0,020	11,5	37,0	35,2
8.	„	0,015	12,8	35,8	36,6
9.	„	0,005	13,6	36,8	36,9
10.	Hexadecan	0,020	9,2	31,4	31,3
11.	„	0,015	10,4	32,2	33,0
12.	„	0,005	12,9	35,1	34,2

\* Der Wert ist nach der Formel  $y = -ax^2 + 2ax$  errechnet.

## Experimenteller Teil

### Periodische Chlorierung

Als Chlorator wurde ein Glasrohr (Durchmesser 3,3 cm, Höhe 14 cm) verwendet. In Unterteil befand sich ein Röhrchen, durch welches das Chlor über ein dichtes Porzellanfilter zugeführt wurde, im Oberteil ein Seitenhals für das Thermometer und ein Schliffkühler. Vor und nach dem Reaktor wurden Strömungsmesser eingeschaltet. Das Eingangsfleometer maß die in der Zeiteinheit eingeführte Chlormenge, das Ausgangsfleometer informierte zumeist nur über den qualitativen Verlauf des Prozesses. Der leere Chlorator wurde sorgfältig mit schwarzem Gewebe umhüllt (um die katalytische Einwirkung des Lichtes auszuschalten), mit dem Eingangsfleometer verbunden und nachher in ein Glycerin- beziehungsweise Paraffinbad gebracht. Nach Erwärmung des Bades auf die gewünschte Temperatur wurde der Chlordurchfluß gestartet und vorsichtig der Chlorator mit ungefähr 45 g Kohlenwasserstoff beschickt, welcher vorher auf die vorgesehene Temperatur erwärmt wurde. Dann wurde schnell der dicht in schwarzes Gewebe eingehüllte Kühler aufgesetzt, welcher schon vorher mit dem Eingangsfleometer verbunden worden war. Die Abluftgase wurden in einer Natronlauge absorbiert. Im Anfangsstadium der Reaktion (3—8 Min.) löste sich das Chlor nur im Kohlenwasserstoff auf, wie das gänzliche Ausbleiben eines Ausschlags des Ausgangsfleometers zeigte. Dann begann eine stürmische Reaktion, die mit reichlicher Entwicklung von HCl verbunden war. Öfter mußte das Ausgangsfleometer für kurze Zeit ausgeschaltet werden, um dem Überspritzen der Schwefelsäure vorzubeugen. Nach ein paar Minuten stellte sich der Durchfluß der Abluftgase ein, worauf ein beständiger Unterschied der Flüssigkeitssäulen

im Ausgangsflömeter hinwies. Nach beendigter Chlorierung wurde der Inhalt des Chlorators schnell in einen Scheidetrichter gegossen, welcher eine 2proz. Lösung von Natriumbisulfit enthielt. Das Produkt wurde mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

*Bestimmung des Gehaltes an Monochlorid in den Chlorierungsprodukten.*

In einem Destillationskolben, welcher mit einer Fraktionskolonne und einem Heizmantel versehen war, der einen adiabatischen Prozeßverlauf gewährleistete, wurden ungefähr 30 g der Chlorierungsprodukte im Vak. destilliert. Als Vorlauf ging unreakierter Kohlenwasserstoff über, dann folgte eine Zwischenfraktion (Gemisch von Kohlenwasserstoff und Monochlorverbindungen), als dritte die Hauptfraktion, welche das Monochlorierungsprodukt enthielt; schließlich enthielt der Rückstand die höher chlorierten Kohlenwasserstoffe.

In der Zwischenfraktion wurde der Prozentgehalt an gebundenem Chlor bestimmt und auf dieser Grundlage der Gehalt an Monochloralkan errechnet. Die Gesamtausbeute an Monochlorverbindungen wurde durch Summierung der Hauptfraktion und des Gehaltes an Monochloralkan in der Zwischenfraktion bestimmt.

Auf Grund der Bestimmung des Chlorgehaltes kann man annehmen, daß der Rückstand noch unbedeutende Mengen an Chloralkan enthält; wir hatten leider keine Möglichkeit, sie in reiner Form abzuscheiden. Der Gehalt an gebundenem Chlor in den Reaktionsprodukten wurde durch Erhitzen einer Probe mit metallischem Natrium in Alkohollösung bestimmt. Nur in einigen Kontrollversuchen wurde die klassische *Carius*-Methode angewandt und Übereinstimmung der Ergebnisse festgestellt.