

перемешивают, смачивают несколькими каплями воды и сушат в сушильном шкафу при температуре 150 °С.

В пробирку помещают тонкоизмельчённую смесь ацетата и формиата бария. Закрывают реакционную пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки помещают в пробирку-приёмник с боковым отводом (можно взять пробирку от аппарата Кириюшкина). Пробирку-приёмник помещают в стакан с водой. К боковому отводу присоединяют при помощи резиновой или силиконовой трубки ещё одну газоотводную трубку, которую опускают в пробирку с холодной водой. При прокаливании смеси убеждаются, что образования ацетона не происходит, так как в первой пробирке-приёмнике нет конденсата. Образующийся ацетальдегид растворяется во второй пробирке с во-

дой. По окончании опыта доказывают наличие альдегида в растворе при помощи раствора перманганата калия, реакции «серебряного зеркала».

Использование приведённого эксперимента позволяет показать генетическую связь между различными классами органических соединений, более осознанно формировать знания учащихся. ■

ЛИТЕРАТУРА

Рево А. Я., Зеленкова В. В. Малый практикум по органической химии. — М.: Высшая школа, 1980.

Современный энциклопедический словарь. — М.: Большая российская энциклопедия, 1977.

Файгл Ф. Капельный анализ органических веществ. — М.: Госхимиздат, 1962.

Цветков Л. А. Эксперимент по органической химии в средней школе. — М.: Школьная пресса, 2000.

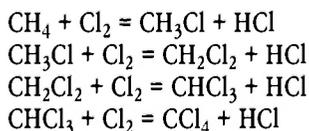
Ключевые слова: аналогии, химический эксперимент, демонстрационный эксперимент, реакция Дюма, пиролиз.

Key words: analogies, chemical experiment, demonstration experiment, reaction Dumas, pyrolysis.

Д. М. Жилин
СШ № 192, Москва

Как на самом деле реагирует МЕТАН С ХЛОРОМ

Практически во всех школьных учебниках по органической химии кочуют в разных вариациях классические уравнения реакции метана с хлором:



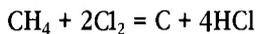
Дидактически эта реакция очень важна, поскольку её часто приводят как пример свободнорадикального замещения, протекающего по цепному механизму. Коль скоро она столь важна дидактически, было бы интересно её провести (в демонстрационном или лабораторном режиме), а для этого хотелось

бы знать, при каких условиях она протекает. Демонстрация этой реакции (при освещении смеси метана с хлором ртутной лампой) описана Conklin et al. (1983), однако реакция шла крайне медленно и её продукты детектировались хроматографически, что ненаглядно.

Единственное, что удаётся найти в российских учебниках, — эта реакция протекает на свету. В некоторых зарубежных учебниках (например, Hathaway, 2005, с. 117) указывается, что она также протекает при нагревании. Но никаких более подробных условий не приводится. Поэтому пришлось искать первоисточники. Ситуация, которая при этом открылась, интересна не столько с химической, сколько с науковедческой точки зрения, так

как иллюстрирует процесс *потери* информации по ходу развития науки.

Наиболее подробная информация об этой реакции содержится в обзоре Bedford далёкого 1916 г. Из первых же строк обзора становится ясно, что если не предпринимать специальных усилий, то реакция хлора с метаном протекает со взрывом и образованием *углерода*, на что указывал французский химик П. Э. М. Бертло ещё в 1858 г. Bedford не приводит уравнение реакции, но оно есть в более позднем обзоре McBee et al. (1942):



Чтобы углерод не образовывался, нужно предпринимать специальные меры по отводу образующегося в реакции тепла. Как показывают термохимические расчёты, «при хлорировании метана до CCl_4 температура будет настолько высокой, что метан распадётся» (цит. по: Bedford, 1916). McBee et al., в свою очередь, прямо указывают, что образование углерода происходит при температуре выше 500 °С.

Эти выводы подтверждаются экспериментами. Так, смесь четырёх объёмов хлора с одним объёмом метана на прямом солнечном свете в тонких трубках реагирует очень медленно, а в большом сосуде происходит взрыв, причём с образованием углерода. Это можно объяснить отдачей тепла стенкам сосуда. Чтобы избежать взрыва, также предлагается добавлять в метан малые порции хлора или наоборот. Так, при соотношении метана и хлора 1 : 7 и освещении ярким светом реакция идёт без взрыва.

Реакция метана с хлором может идти и в темноте, но для этого нужна температура не ниже 250 °С (McBee et al., 1942). При этом проблема отвода избыточного тепла по-прежнему остаётся.

В любом случае чётко установлено (Bedford, 1916, и ссылки там; Szmant, 1989), что последующие стадии хлорирования идут легче предыдущих. Если добавлять к реакционной смеси новые порции хлора, то они быстрее реагируют с уже хлорированным метаном. Впервые это обнаружил в 1893 г. Филлипс, который хлорировал метан в темноте в на-

гретых до 300–400 °С трубках и получил в приемлемых количествах только CH_3Cl и CCl_4 (Bedford, 1916). Смесь избытка (!) метана с хлором при 350–370 °С, активированная ртутной лампой, даёт на выходе около 60% CH_3Cl и 30% CH_2Cl_2 . Для получения преимущественно CH_3Cl метан должен быть не менее чем в десятикратном избытке (Szmant, 1989, с. 67–68). В промышленности в настоящее время проводят хлорирование метана при 340–370 °С и соотношении хлора и метана, равном 0,6 : 1,0 (Speight, 2002). Что касается CH_3Cl , то получить его из метана настолько сложно технологически, что этот процесс в промышленности не используют, а CH_3Cl получают из метанола (Szmant, 1989).

Отмечено, что синие лучи лучше подходят для этой реакции, чем фиолетовые, а скорость реакции уменьшается под действием паров воды (Bedford, 1916). Кроме того, в качестве ловушек радикалов выступает кислород, который подавляет любые реакции радикального хлорирования (Марч, 1987, с. 56).

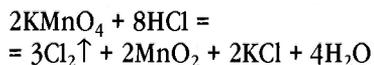
Таким образом, если не предпринимать специальных мер, метан реагирует с хлором, образуя углерод, т. е. реакцию с образованием углерода имеет смысл считать *главной* реакцией метана с хлором. Если предпринимать специальные меры (отводить тепло), то можно получить CCl_4 и HCl_3 . Менее хлорированные производные метана — CH_2Cl_2 и CH_3Cl можно получить только в виде примесей либо в большом избытке метана, и практического значения этот способ их получения не имеет.

Интересна история потери информации об образовании углерода при хлорировании метана в школьных и вузовских учебниках. Так, описание этой реакции (причём как *главной*) есть в учебниках английского химика и историка химии Дж. Р. Партингтона далёкого 1935 г. и русского химика-органика А. Е. Чичибабина (1963, 7-е изд.). Однако в классических учебниках Д. И. Менделеева (1895) и Н. Л. Глинки (1984), пяти просмотренных нами переводных учебниках по органической химии, вышедших в 1970-е гг., двух российских учебниках 1990-х гг., в которых рассматривается реакция метана с хло-

ром, на образование углерода нет даже намёка. Даже Дж. Марч (1987, с. 70), обычно подробно рассматривающий побочные реакции, ни словом не обмолвился об этой реакции. Это, безусловно, интересный научно-исследовательский факт, требующий детального анализа: на каком этапе и почему потерялась информация о реакции, которую можно считать *главной*, при том, что *побочные* реакции рассматриваются весьма подробно.

Мы с учащимися изучили реакцию метана с хлором при разных соотношениях реагентов, чтобы своими глазами увидеть, что получается в этой реакции. Для этого пластиковую бутылку вместимостью 600 мл полностью заполняли хлором. Далее отбирали в большой шприц соответствующий объём природного газа из газовой магистрали, быстро вводили его в бутылку, закрывали её, а содержимое перемешивали. После чего газовую смесь поджигали.

Хлор получали по реакции перетёртого перманганата калия KMnO_4 с концентрированной соляной кислотой. При этом считали, что реакция идёт согласно уравнению:



В одно колено двухколенной пробирки насыпали 4,2 г KMnO_4 (1,5-кратный избыток), в другую налили 12 мл HCl (конц., 2-кратный избыток). Пробирку закрыли пробкой со шлангом (ПВХ), который затем погрузили в бутылку до дна. Медленно и аккуратно прилили соляную кислоту к перманганату калия и ждали, пока прекратится выделение газа. Все опыты проводили в вытяжных шкафах.

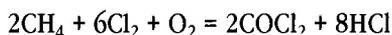
После протекания реакции поднесли к горлышку бутылки влажную универсальную индикаторную бумагу. Чтобы продукты реакции можно было распознать по запаху, в бутылку после проведения реакции налили 20–30 мл раствора, содержащего по 5% Na_2CO_3 (для нейтрализации образующегося хлороводорода) и 5% Na_2SO_3 (для нейтрализации непрореагировавшего хлора), закрыли бутылку и трясли её 2–3 мин. Вещества по запаху определял учитель.

Безусловно, при описанном выше способе приготовления газовой смеси невозможно гарантировать отсутствие кислорода и паров воды в ней. Кроме того, невозможно гарантировать соблюдение точного соотношения смеси хлор : метан. Поэтому наши результаты носят лишь ориентировочный характер.

В первую очередь нужно отметить, что при соотношениях хлора и метана 1:1 и 2:1 нам не удалось запустить реакцию ни освещая реакционную смесь через горлышко бутылки светодиодом с длиной волны 400 нм, ни внося в неё горящую лучину: она в ней гасла. При других соотношениях запустить реакцию этими способами мы даже не пытались. Также реакцию не удавалось запустить, освещая реакционную смесь горящим магнием сверху. Единственное, как удавалось запустить эту реакцию, — внести в смесь горящий магний на ложечке для сжигания. Способ, безусловно, жёсткий, так как температура горящего магния заведомо превышает 500 °С.

Во всех случаях метан с хлором реагировал, влажная индикаторная бумага краснела, что говорит об образовании HCl . В некоторых случаях реагировал не весь хлор, что было очевидно по *обесцвечиванию* индикаторной бумаги через непродолжительное время.

Иногда реакция сопровождалась пламенем, иногда нет. Продукты реакции на вид представляли собой либо сажу, либо белый дым (но не одновременно). Один раз наряду с белым дымом наблюдалось образование *коричневого* дыма, что можно объяснить сгоранием железной ложечки для сжигания в хлоре с образованием FeCl_3 . Достоверного запаха ни хлороформа, ни четырёххлористого углерода не ощущалось — в большинстве случаев запах напоминал продукты неполного сгорания природного газа. Кроме того, иногда ощущался запах прелого сена, который можно соотнести с фосгеном COCl_2 . Образование этого вещества говорит о том, что в газовой смеси присутствовал кислород:



Полученные результаты сведены в таблице. В ней указано, в скольких экспериментах наблюдался тот или иной эффект.

**Результаты
проведённого эксперимента**

Cl ₂ : CH ₄	01:01:00	02:01:00	03:01:00	04:01:00
Всего экспериментов	4	5	4	3
Быстрая реакция	2 (50%)	4 (80%)	2 (50%)	0
Медленная реакция	2 (50%)	1 (20%)	2 (50%)	3 (100%)
Пламя	2 (50%)	4 (80%)	2 (50%)	0
Сажа	3 (75%)	4 (80%)	2 (50%)	0
Белый дым	1 (25%)	1** (20%)	2 (50%)	3 (100%)
Коричневый дым (FeCl ₃)	0	0	0	1 (33%)
Запах прелого сена	0	1 (20%)	3 (75%)	1 (33%)
Остатки Cl ₂ *	2 (50%)	0	3 (75%)	3 (100%)

* Во всех случаях, кроме одного (при соотношении 1 : 1), при наличии остаточного хлора продукты реакции представляли собой белый дым. При этом белый дым сопровождался остатками хлора в 5 случаях из семи.

** Сопровождался образованием фосгена.

Из наблюдений можно сделать следующие выводы.

1. При хлорировании метана нужно каким-то образом следить за тем, чтобы хлор вытеснил из реакционного сосуда весь воздух. Иначе в этой реакции образуется фосген.

2. При хлорировании метана при соотношении хлора и метана 2:1 реакция идёт быстро и в качестве основного продукта получается сажа. Это неудивительно, так как именно это соотношение стехиометрично для соответствующей реакции. Видимо, то же самое происходит при соотношении реагентов 1:1. При меньших соотношениях возможно замещение водорода на хлор. Единственный результат с образованием белого дыма можно объяснить тем, что хлора было взято меньше, чем нужно.

3. Единственное соотношение, при котором удаётся заместить в метане водород на галоген, — 4:1. При этом реакция идёт до-

вольно медленно и хлор реагирует не до конца. Соотношение 3:1, видимо, пограничное: при некоторых случайных отклонениях от него в одну сторону образуется углерод, в другую — происходит замещение водорода на хлор.

С видеозаписью экспериментов можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://my.mail.ru/community/chem-textbook/4C158BCD55CD39D7.html>.

В свете полученных результатов возникает ряд вопросов: насколько реальна та химия, которой учащиеся учат школьные учебники? Почему в угоду дидактическим схемам авторы учебников скрывают от них реальные химические процессы? И наконец, почему авторы учебников даже не пытаются сами провести те реакции, о которых пишут в своих учебниках, или хотя бы обратиться к их описаниям в первоисточниках? ■

ЛИТЕРАТУРА

- Глинка Н. Л. Общая химия. — 23-е изд. — М.: Химия, 1984.
- Марч Дж. Органическая химия: реакции, механизмы и структура. — Т. 3. — М.: Мир, 1987.
- Менделеев Д. И. Основы химии. — СПб., 1895. — С. 220.
- Партингтон Дж. Р. Химия в жизни. — М.: ОНТИ, 1935. — С. 354.
- Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. — Т. 1. — М.: Госхимиздат, 1963. — С. 170.
- Bedford C. W. The production of the lower chlorides of methane from natural gas. // J. Ind. Engineer. Chem., 1916, 8, № 12. — P. 1090.
- Conklin A. R., Kramme A., Wollaston G. Free Radical Chlorination of Methane: a Demonstration // J. Chem. Ed., 60 (7), p. 597-599.
- McBee E. T., Hass H. B., Neher C. M., Strickland H. Chlorination of Methane. Ind. Eng. Chem. — 1942, 34 (3), p. 296-300.
- Speight J. G. Chemical and process design handbook. McGraw-Hill Professional, 2002. — P. 1.21.
- Szmat H. H. Organic Building Blocks of the Chemical Industry. John Wiley and Sons, 1989. — P. 67-68.
- <http://jchemed.chem.wisc.edu/JCESoft/CCA/CCA3/MAIN/CLPR/PAGE1.HTM> Chemistry comes alive, v.3.

Ключевые слова: метан, хлор, хлорирование метана при нагревании, продукты замещения водорода на хлор.

Key words: methane, chlorine, methane chloration while heating, products of replacement of hydrogen with chlorine.