

Reduktion der Camphenilaldehydoxime zu den Aminen: Der nach 1. dargestellte Aldehyd gab nach Überführung in sein Oxim (flüssig) und darauffolgender Reduktion mit Natrium und Alkohol ein *ω*-Amino-isocamphan, Benzoylverbindung Roh-Schmp. 122–124°, dreimal aus Petroläther 124–125°.

Der nach 2. dargestellte „erwärmte“ Aldehyd gab nach der Reduktion seines Oxims mit Lithiumaluminiumhydrid ein Amin, Benzoylverbindung Roh-Schmp. 126–133°, nach dreimaliger Chromatographie, Elution mit Petroläther + Äther (1:1). Schmp. der Spitzenfraktion 138–139°, keine Depression im Gemisch mit Benzoylamin aus Isocamphenilsäureamid. Daneben wurden auch tiefer schmelzende Fraktionen mit den Schmelzpunkten 126–130° und 129–134° erhalten.

Der nach 2. dargestellte „nicht erwärmte“ Aldehyd gab ebenso ein Amin, dessen Benzoylverbindung bei zweimaliger Chromatographie Fraktionen mit den Schmelzpunkten 126–129°, 128–129°, 123–125° gab, also ebenfalls nicht einheitlich war.

GERHARD GEISELER und HANS-DIETER NAGEL*)

Über die Reaktionswärme der Sulfochlorierung höhermolekularer geradkettiger Alkane**)

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Leipzig
und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 31. Oktober 1957)

Die Reaktionswärmen der Chlorierung und Sulfochlorierung des n-Dodecans unter den Bedingungen einer weitgehenden Monosubstitution wurden zu -35.4 ± 0.5 kcal/Mol und -39.0 ± 0.5 kcal/Mol gemessen. Beide Werte beziehen sich auf die in überschüssigem Dodecan gelösten Reaktionsprodukte. Mit den getrennt ermittelten Lösungswärmen erhöhen sich die Reaktionswärmen im Sinne des stöchiometrischen Reaktionsablaufes auf -35.7 und -39.3 kcal/Mol. Da bei Substitutionsreaktionen die sekundären Wasserstoffatome 3.25 mal schneller reagieren als die primären, werden im Falle des n-Dodecans bei der Monosubstitution 8.5 % primäre und 91.5 % sekundäre Substitutionsprodukte erhalten. Demzufolge können die obigen Werte praktisch als Reaktionswärme der Bildung sekundärer Chloride bzw. Sulfochloride gelten. Weiterhin folgt, daß die Abspaltung von SO_2 bei sekundären Sulfochloriden gemäß der Gleichung $\text{RSO}_2\text{Cl}_{(fl)} = \text{RCl}_{(fl)} + \text{SO}_{2(g)}$ mit $+3.6$ kcal/Mol schwach endotherm ist.

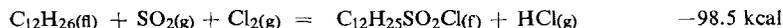
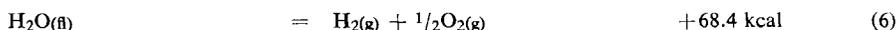
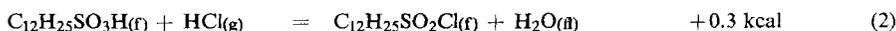
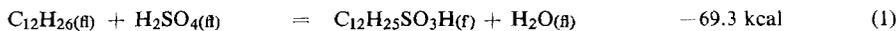
Die von C. F. REED und CH. HORN¹⁾ im Jahre 1936 aufgefundene Sulfochlorierungsreaktion, die gemeinsame Einwirkung von SO_2 und Cl_2 auf gesättigte Paraffinkohlen-

*) H.-D. NAGEL, Diplomarb. Univ. Leipzig 1957.

***) Vorgetragen von G. GEISELER anlässlich der Hauptversammlung der GDCh in Berlin am 8. 10. 1957.

¹⁾ Amer. Pat. 2046090 [1936]; C. 1937 I, 720.

wasserstoffe in Gegenwart von UV-Licht, hat nicht nur wissenschaftliches Interesse, sondern wird auch im technischen Ausmaß betrieben. Der Prozeß verläuft am günstigsten zwischen 20 und 50°. Er ist stark exotherm, die Reaktionsenthalpie pro Mol gebildeten Sulfochlorids jedoch nicht bekannt. Die Sulfochloride sind thermisch nicht stabil und zersetzen sich bei Temperaturen oberhalb von 140 bis 150° mit meßbarer Geschwindigkeit, wobei SO₂ und HCl entwickelt werden und Alkylchloride bzw. Olefine mit gleicher C-Zahl entstehen. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über ihre thermische Zersetzung interessierte die Reaktionswärme der Sulfochlorierung. Da der Prozeß jedoch nicht eindeutig verläuft, worauf weiter unten noch näher eingegangen wird, ist es nicht möglich, die Wärmemenge, welche bei der Substitution eines bestimmten H-Atoms durch die SO₂Cl-Gruppe frei wird, exakt zu messen. Um sie auf indirektem Wege zu ermitteln, haben W. A. ROTH und E. RIST-SCHUMACHER²⁾ vor längerer Zeit eine Reihe thermochemischer Untersuchungen durchgeführt. So erhielten sie für die Bildungswärme der Dodecan-sulfonsäure-(1) aus Dodecan und Schwefelsäure -69.3 ± 4.0 kcal/Mol und für die Bildungswärme des Dodecan-sulfochlorids-(1) aus der Dodecan-sulfonsäure-(1) und gasförmigem Chlorwasserstoff $+0.3 \pm 2.0$ kcal/Mol. Verwendet man diese Werte, so errechnet sich unter Heranziehung einiger anderer thermochemischer Größen mittels des nachfolgenden Schemas die Wärmemenge, die mit der Bildung eines Mols festen Dodecan-sulfochlorids-(1) verbunden ist, zu -98.5 kcal/Mol.



Dieser Wert erscheint zu hoch und ist auch mit den Erfahrungen bei der technischen Reaktionsführung nicht in Einklang zu bringen, wonach er bei ca. 30 kcal liegen sollte. Wir haben daher trotz der angeführten Schwierigkeiten versucht, unter möglichst weitgehender Zurückdrängung aller Neben- und Folgereaktionen sowie Vermeidung störender Einflüsse die Reaktionswärme kalorimetrisch zu messen. Für die Messungen wurde ein eigens dazu entwickeltes Strömungskalorimeter verwendet. Als Kohlenwasserstoff diente n-Dodecan.

Die katalytische Anregung erfolgte bei allen Messungen nicht durch Einstrahlung von UV-Licht sondern durch Zugabe sehr kleiner Mengen von trimerem Acetoneperoxyd. Dadurch war es möglich, das Kalorimeter apparativ einfacher zu gestalten und gleichzeitig die Wärmestrahlung der Lichtquelle zu umgehen.

Bezüglich der Neben- und Folgereaktionen sei folgendes angeführt. Außer den Monosulfochloriden werden auch Di- und Polysulfochloride gebildet. Ihr Anteil im

²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 7 [1944].

Reaktionsprodukt ist um so größer, je höher der Umsatz ist. Sollen möglichst nur Monosulfochloride gebildet werden, und das ist hier anzustreben, so darf der Umsatz nicht mehr als etwa 10% betragen. Um jedoch eine Mindestzeit stationären Reaktionsablaufes einzuhalten und eine ausreichende Begasung und gute Durchmischung zu erzielen, ließen wir ihn bis auf 30% ansteigen. Unter diesen Bedingungen enthält das Reaktionsprodukt aus der Sulfochlorierung des n-Dodecans nur etwa 8.5% Disulfochloride und zu vernachlässigende Mengen höher substituierter Verbindungen. Aus statistischen Gründen sollte ihr Gehalt deutlich höher liegen. Als Erklärung dafür kann die Tatsache gelten, daß geminale und vicinale Disubstitutionsprodukte nicht gebildet werden³⁾. Diese Disulfochloride sind außerordentlich instabil. Ihre Bildung würde die Reaktionswärme der Monosubstitution mit Sicherheit stark verfälschen. Sie aber scheiden hier aus. Alle jene Disulfochloride, zwischen deren SO₂Cl-Gruppen sich mehr als 5 bis 6 C-Atome befinden, benehmen sich nahezu wie zwei mit ihren Alkylenden verknüpfte Monosulfochloride und werden mit großer Wahrscheinlichkeit die Reaktionswärme nicht fehlerhaft beeinflussen. Dies kann aus den Ergebnissen der Hydrolysemessungen von G. GEISELER und F. ASINGER⁴⁾ gefolgert werden. Zu berücksichtigen bleiben nur noch diejenigen Disulfochloride, zwischen deren Sulfochloridgruppen 3 bis 5 C-Atome liegen. Sie können auf Grund der gegenseitigen Beeinflussung ihrer SO₂Cl-Gruppen den Wärmeeffekt einer ungestörten H-Substitution nach kleineren Werten hin verändern. Da diese Disulfochloride unter den gegebenen Bedingungen nur zu höchstens 3% gebildet werden, vermögen auch sie die gesamte Wärmetönung nur geringfügig zu erniedrigen.

Neben der Sulfochlorierung bewirkt das freie Chlor auch im beträchtlichen Maße Chlorierung. Die Bildung der Chloride kann weitgehend zurückgedrängt werden, wenn außer der Gegenwart von UV-Licht oder geeigneten Katalysatoren SO₂ im Überschuß gewählt wird⁵⁾. Bei allen Messungen wurde das Mol.-Verhältnis SO₂:Cl₂ mit 1.2:1 festgelegt. Inwieweit die Chloridbildung auf die Abspaltung von SO₂ aus den Sulfochloriden zurückgeht, ist noch nicht geklärt und spielt bei den vorliegenden Erwägungen auch keine Rolle. Auch unter günstigsten Bedingungen entfallen immer noch etwa 10 bis 15% des im Reaktionsprodukt enthaltenen Chlors auf die Dodecanchloride. Dieser Gehalt kann nicht mehr vernachlässigt werden. Zur Eliminierung des durch ihn verursachten Wärmebetrages wurde daher in gleicher Weise wie bei der Sulfochlorierung auch die Reaktionswärme der Chlorierung gemessen. Der dabei erhaltene Wert diente dazu, die Reaktionswärmen der Sulfochlorierung zu korrigieren.

Auch wenn es gelänge, sowohl die Di- und Polysulfochlorierung als auch die Chlorierung völlig auszuschalten, wäre es nicht möglich, bei reiner Monosubstitution definierte Sulfochloride zu gewinnen, denn die SO₂Cl-Gruppe wird, wie F. ASINGER⁶⁾ gezeigt hat, in äquimolarem Verhältnis über die ganze Kette verteilt, wobei die endständig substituierten Sulfochloride auf Grund der kleineren Reaktionsfähigkeit des primär gebundenen Wasserstoffs in geringerer Menge entstehen. Es ist also nur die Reak-

³⁾ F. ASINGER und H.-J. NAGGATZ, J. prakt. Chem. [4] 2, 37 [1955].

⁴⁾ Chem. Ber. 89, 1100 [1956].

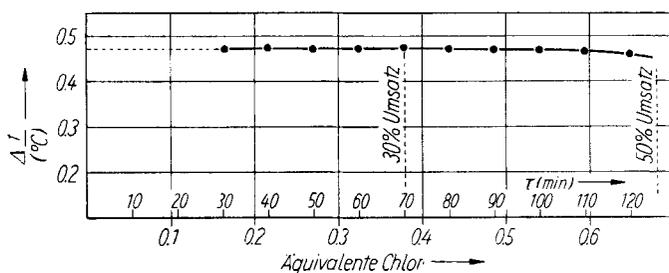
⁵⁾ H. KROEPFELIN, W. OPITZ und W. FREISS, Erdöl und Kohle 2, 498 [1949] und Angew. Chem. 64, 273 [1952].

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 191 [1944].

tionswärme meßbar, die mit der Bildung des Isomerengemisches der Dodecanmono-sulfochloride verknüpft ist. Das gleiche gilt auch für die Chlorierung.

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

In den Tabellen 1 und 2 (S. 210) sind die Meßwerte der Chlorierung und Sulfochlorierung des n-Dodecans zusammengestellt. Aus den Zahlen der Spalte 5 ist zu erkennen, daß das strömende Wasser nur etwa 92% der entwickelten Wärmemenge aufgenommen hat; die fehlenden 8% sind durch Strahlung an die Umgebung abgeführt worden. Es wurde hier nicht angestrebt, den Wärmeverlust auf ein erreichbares Mindestmaß herabzusetzen, da die elektrische Eichung weitgehend den Verhältnissen der Reaktion angepaßt war und damit eine ausreichende Kompensation des Fehlers ermöglichte. Aus den Messungen folgt, daß die Reaktionswärme der Chlorierung -35.4 ± 0.5 kcal/Mol und die Reaktionswärme der Sulfochlorierung -39.0 ± 0.5 kcal/Mol beträgt. Daß die Reaktionswärme der Sulfochlorierung unter den gegebenen Bedingungen praktisch unabhängig vom Umsatz ist, läßt Abbild. 1 erkennen, in der Δt bei konstanter Begasung gegen τ aufgetragen ist. Das Verhältnis Sulfochlorid/Chlorid änderte sich nur unwesentlich; somit kann der Abfall von Δt im Bereich des hohen Umsatzes nur auf die Di- und Polysulfochloridbildung zurückgeführt werden.

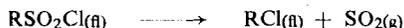


Abbild. 1. Abhängigkeit der Temperaturdifferenz Δt von der Versuchsdauer τ (Umsatz)

Da bei den vorliegenden kalorimetrischen Messungen der Kohlenwasserstoff nur partiell umgesetzt wird und somit die Reaktionsprodukte sich in dem nicht umgesetzten Anteil lösen, sind in den gemessenen Enthalpiewerten die Lösungswärmen enthalten. Zu ihrer Messung diente ein einfaches Kalorimeter üblicher Art, bestehend aus einem Dewar-Gefäß, einer Mischvorrichtung und einem Beckmann-Thermometer. Die Lösungswärme der Dodecanchloride ergab sich zu $+0.26$ kcal/Mol und die der Dodecansulfochloride zu $+0.28$ kcal/Mol. Beide beziehen sich auf die Lösung von 1 Mol Substanz in 2 Molen Kohlenwasserstoff. Werden sie zu den obigen Werten addiert, so ergeben sich die Reaktionswärmen für die Monosubstitution im lösungsmittelfreien Zustand zu -35.7 kcal für die Chlorierung und zu -39.3 kcal für die Sulfochlorierung.

Da die sekundären Wasserstoffatome 3.25 mal schneller reagieren als die primären, werden im Falle des Dodecans bei der Monobildung in beiden Fällen 8.5% primäre und 91.5% sekundäre Substitutionsprodukte erhalten, d.h. also, die gemessenen Enthalpien beziehen sich praktisch auf die Substitution sekundär gebundenen Wasserstoffs.

Weiterhin ist zu ersehen, daß die Abspaltung von SO_2 im Sinne der Gleichung



mit $+3.6$ kcal/Mol schwach endotherm ist. Daß die freie Enthalpie dieser Reaktion trotzdem negativ ist, soll folgende kurze Abschätzung zeigen. Die Normalentropie des gasförmigen SO_2 beträgt 59.3 Cl, die der flüssigen Dodecanchloride bzw. Dodecansulfochloride sind nicht bekannt. Auf empirischem Wege⁷⁾ errechnen sich für den gasförmigen Zustand die Normalentropien zu 160 bzw. 186 Cl. Nimmt man an, daß die Verdampfungswärme der Sulfochloride größer ist als die der Chloride, so folgt, daß die Differenz der Normalentropien der flüssigen Verbindungen geringer, zumindest nicht größer als 26 Cl ist, d. h. für die Abspaltung von SO_2 ergibt sich eine Entropieänderung von etwa $+33$ Cl. Für Zimmertemperatur errechnet sich dann unter Verwendung der oben ermittelten Reaktionsenthalpie nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ die freie Enthalpie zu ~ -6 kcal/Mol, was mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang steht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Verwendete Substanzen

Das n-Dodecan wurde aus einem Fischer-Tropsch-Produkt durch Feinfraktionierung gewonnen^{*)}; es war durch folgende Kennzahlen charakterisiert: d_{20} : 0.7482 (Lit.: 0.7493), n_D^{20} : 1.4218 (Lit.: 1.4218) und Schmp. -12.0° (Lit.: -12.0°). Das Infrarotspektrum ließ auch nicht andeutungsweise die Gegenwart verzweigter Kohlenwasserstoffe erkennen.

Die Gase SO_2 und Cl_2 waren von technischer Reinheit und wurden Stahlflaschen entnommen. Die Mengenummessung erfolgte mittels Meßkapillaren und Differenzmanometern. Das trimere Acetonperoxyd wurde nach A. BAEYER und V. VILLIGER⁸⁾ aus Aceton und 50-proz. Wasserstoffperoxyd hergestellt.

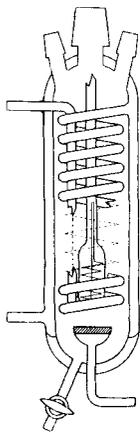


Abbildung 2
Reaktionsgefäß

Beschreibung des Kalorimeters

Als Reaktionsgefäß diente ein mit Kühlmantel versehener zylindrischer Glaskörper von 500 ccm Inhalt, in dem sich eine Kühlschlange von großer Oberfläche befand. Sie stand mit dem Außenmantel in Verbindung (Abbildung. 2). Der obere Teil des Gefäßes trug drei Schlißöffnungen, die zur Aufnahme des Heizkörpers für die elektrische Eichung, für die Ableitung der gasförmigen Reaktionspartner sowie zur Füllung des Gefäßes mit Dodecan bzw. zur Entnahme von Analysenproben dienten. Die Gase SO_2 und Cl_2 wurden durch eine feinporige Fritte am Boden des Gefäßes eingeleitet. Die Gasverteilung war außerordentlich fein und bewirkte eine lebhaft Durchmischung, wodurch sich eine zusätzliche Rührung des Reaktionsgemisches erübrigte. Die Eingangs- und Ausgangstemperaturen des Kalorimeterwasser wurden durch geeichte Beckmann-Thermometer mit $1/100^\circ$ -Teilung gemessen. Das Kalorimetergefäß und die Temperaturmeßstellen befanden sich im Innern eines doppelwandigen Edelstahl-Behälters, durch den mittels eines Thermostaten auf $25.0 \pm 0.1^\circ$ gehaltenes

⁷⁾ G. GEISELER, Z. physik. Chem. **202**, 424 [1954].

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 858 [1900].

^{*)} Das Dodecan wurde uns liebenswürdigerweise von Herrn Dr. PIRSCHER, Synthesewerk Schwarzheide, zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren besten Dank sagen.

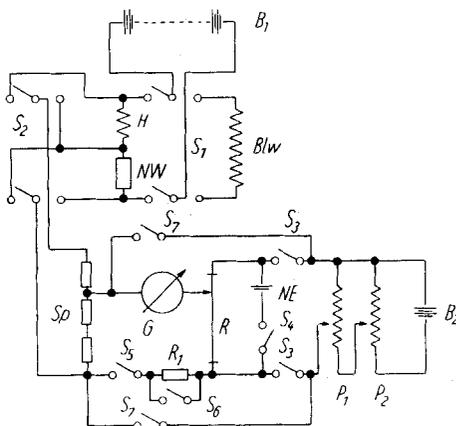
Wasser floß. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten durch Konvektion war die obere Öffnung des Kalorimetermantels mit Watte abgedeckt. Das als Wärmeträger dienende Kalorimeterwasser wurde mittels eines empfindlichen Druckreglers und einer Reguliereinrichtung in sehr konstantem Strom über drei Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz von ± 0.001 bis 0.002° durch das Reaktionsgefäß geleitet. Der Mengendurchfluß wurde stets so einreguliert, daß die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimereingang und -ausgang etwa 0.5° betrug. Die Messung des abfließenden Wassers erfolgte in geeigneten kalibrierten Gefäßen.

Die auf Reaktionswärme vorgewärmten gasförmigen Reaktionspartner SO_2 und Cl_2 wurden erst unmittelbar vor der Fritte zusammengeführt, um dadurch Sulfurylchloridbildung zu vermeiden.

Eichung des Kalorimeters

Die Eichung des Kalorimeters erfolgte mittels eines elektrischen Heizkörpers von 20 Watt Leistungsaufnahme. Er bestand aus einem spiralig aufgewundenen Cr-Ni-Draht und war wegen der Korrosionsgefahr im Innenraum einer dünnwandigen Glasbirne untergebracht. Die elektrische Stromleistung wurde durch Präzisionsspannungsmessung mit Hilfe eines Kompensators bestimmt. Die Schaltung war ähnlich einer von J. M. STURTEVANT⁹⁾ beschrieben. Da der Kompensator jedoch nur Spannungen bis zu 1.4 Volt zu messen gestattete, mußte ein Spannungsteiler verwendet werden. Einzelheiten vermittelt das Schalterschema in Abbild. 3.

Abbild. 3.
Schaltanordnung der elektrischen Heizung.
 B_1 und B_2 Batterien, BIW Blindwiderstand (um die Stromquelle vor jeder Eichung $1/4$ bis $1/2$ Stde. bis zur Spannungskonstanz zu belasten), H Heizkörper, NW Normalwiderstand, Sp Spannungsteiler, NE Normalelement, G Galvanometer als Nullinstrument, R Widerstand für Spannungsvergleich, R_1 Schutzwiderstand, P_1 und P_2 Potentiometer und S_1 bis S_7 Schalter. Die elektrische Stromleistung wurde mittels des vom National Bureau of Standards festgelegten Wärmeäquivalentes
 $1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J abs}$
in den kalorischen Wert umgerechnet



Wenn nach Füllung des Reaktionsgefäßes mit n-Dodecan sowie Zugabe des Peroxyds und nach Einschalten des Heizstromes die Temperaturkonstanz des abfließenden Wassers erreicht war, wurde mit der Eichung begonnen. Sie erstreckte sich in der Regel über eine Zeit von 20–25 Min. Die Ablesung der Temperaturen am Kühlwassereingang und -ausgang erfolgte im Abstand von 1 Min. Anfangs wurde die Eichung des Kalorimeters vor und nach der Durchführung des Versuches vorgenommen. Da sich aber der Eichfaktor praktisch nicht änderte, blieb es schließlich nur bei der Eichung vor Beginn einer jeden Messung. Die Rührung des Dodecans geschah bei der Eichung mit Hilfe von Stickstoff.

Messung der Reaktionswärme

Unmittelbar nach Beendigung der Eichung wurde das Dodecan mit SO_2 und Cl_2 begast. Die Reaktion setzte stets nach einer sehr kurzen Induktionszeit ein. Wenn völlige Konstanz

⁹⁾ In A. WEISSBERGER, *Physical Methods of Organic Chemistry* Bd. I, Teil 1, S. 736, Interscience Publishers, Inc., New York 1949.

Tab. 1. Kalorimetrische Bestimmung der Chlorierungswärme des n-Dodecans

Dodecanmenge in g	Eichung				Chlorierung						Reaktions- wärme in kcal/Mol		
	Zeit in sec	Stromwärme in cal	abgeführte Wärme in cal	Eichfaktor	abgeführte Wärme in cal	entwickelte Wärme in cal	Chlorid- bildung in Mol	8	7	6		5	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
200.7	1381	5115	4669	1.082	2149	7302	7903	0.225					35.1
196.4	714	2438	2238	1.090	2368	6779	7395	0.212					34.8
157.4	767	2575	2381	1.082	2430	7542	8157	0.228					35.8
195.9	1142	4127	3821	1.081	2699	8790	9520	0.265					35.9

Mittel: 35.4 ± 0.5

Tab. 2. Kalorimetrische Bestimmung der Sulfochlorierungswärme des n-Dodecans

Dodecanmenge in g	Eichung				Sulfochlorierung						Reaktions- wärme in kcal/Mol	
	Zeit in sec	Stromwärme in cal	abgeführte Wärme in cal	Eichfaktor	abgeführte Wärme in cal	entwickelte Wärme in cal	Chlorid- bildung in Mol	8	7	6		5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
201.8	1182	4279	4031	1.062	2477	8986	9539	0.035	0.215			38.6
198.4	904	3237	2929	1.090	2268	7281	7933	0.018	0.186			39.3
201.4	907	3232	2986	1.082	2387	7958	8605	0.022	0.203			38.0
197.8	845	3017	2722	1.108	2250	7543	8351	0.028	0.181			39.8
196.2	824	2912	2712	1.085	2569	8722	9377	0.024	0.219			39.0
196.5	936	3317	3071	1.080	2524	8417	9093	0.045	0.192			39.1
197.4	877	3023	2826	1.070	2427	8157	8723	0.030	0.198			38.9

Mittel: 39.0 ± 0.5

hinsichtlich Begasung, Wasserfluß und Ausgangstemperatur erreicht war, wurde dem Reaktionsgefäß eine kleine Produktprobe zur Analyse entnommen und mit der minütlichen Registrierung aller Meßgrößen begonnen. Jeder Versuch dauerte etwa 30–40 Min., dabei wurde der höchstzulässige Umsatz von etwa 30 % erzielt. Nach Beendigung des Versuches wurde sogleich eine zweite Probe entnommen und diese, so wie zuvor auch die erste, nach schnellem Entgasen auf den Gehalt an hydrolysierbarem Chlor und Kettenchlor analysiert.

Die Messung der Chlorierungswärme erfolgte ganz analog. Hierbei traten jedoch insofern Schwierigkeiten ein, als die Reaktion unregelmäßig und häufig sehr spät einsetzte. Dem konnte jedoch dadurch begegnet werden, daß eine kleine Menge Reaktionsprodukt aus einer vorangegangenen Messung zugesetzt wurde.

Die sowohl bei der Eichung als auch bei der Bestimmung der Reaktionswärme vom Kühlwasser abgeführte Wärmemenge wurde mit Hilfe der Gleichung

$$Q = \frac{v c d}{\tau_e - \tau_a} \int_{\tau_a}^{\tau_e} \Delta t(\tau) d\tau$$

errechnet.

In ihr bedeuten: Q die abgeführte Wärmemenge, c die spezifische Wärme, d die Dichte und v das Volumen des durchflossenen Wassers, ferner Δt die Temperaturerhöhung und τ_a bzw. τ_e die Zeiten des Reaktionsbeginns bzw. -endes. Der numerische Wert des Integrals wurde aus dem Temperaturverlauf des eintretenden und austretenden Wassers über die Meßdauer auf graphischem Wege ermittelt.

Analyse der Reaktionsprodukte

Bestimmung des Gesamtchlors: Etwa 0.5 g des Reaktionsproduktes wurden nach dem Entgasen mit trockener Luft bei 50 bis 60° mit 4 g metallischem Natrium in 60 ccm n-Butanol ca. 2 Stdn. gekocht, alsdann die Lösung mit 30 ccm Methanol und 50 ccm dest. Wasser versetzt und mit konz. Salpetersäure schwach angesäuert. Schließlich wurde nach VOLHARD titriert.

Bestimmung des Chlors der SO₂Cl-Gruppe: Vom Reaktionsprodukt wurden ca. 0.5 g in 10 ccm Dioxan verdünnt, mit $n/10$ CH₃ONa schwach alkalisch gemacht, nach 10 Min. langem Stehenlassen im Dunkeln mit 25 ccm dest. Wasser versetzt, gut durchgeschüttelt und nach VOLHARD titriert.