

GERHARD GEISELER und PAUL LAUE *)

Kinetische Untersuchungen über die Alkoholyse von Alkansulfochloriden

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 14. September 1961)

Die Alkoholysegeschwindigkeit der beiden Propansulfochloride in den isomeren reinen Butanolen und in Gemischen mit inerten Lösungsmitteln wurde untersucht. Die Alkoholyse verläuft viel langsamer als die Hydrolyse und außerdem nicht eindeutig, da Autokatalyse und beim sekundären Sulfochlorid zusätzlich SO_2 -Abspaltung in merklichem Ausmaß in Erscheinung treten. Das Propan-2-sulfochlorid reagiert ähnlich wie bei der Hydrolyse je nach dem Lösungssystem etwa 7 bis 20mal langsamer als das primäre Isomere. Vorstellungen über den Mechanismus werden diskutiert, insbesondere die geschwindigkeitsbeeinflussende Rolle der inerten Lösungsmittel.

Die Hydrolyse der primären Alkansulfochloride verläuft etwa 10 mal schneller als die der sekundären Isomeren^{1,2)}. In beiden Fällen wird die Hydrolysegeschwindigkeit vom Lösungsmittel beeinflusst¹⁾. Aus einer technischen Problemstellung heraus haben wir nunmehr am Beispiel der Propansulfochloride die Alkoholyse durch die isomeren Butanole z. T. in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel untersucht.

DARSTELLUNG DER PROPANSULFOCHLORIDE UND KINETISCHE METHODE

Die Sulfochloride wurden durch Chlorierung der entsprechenden Sulfinat³⁾ in 73–85% d. Th. gewonnen. Letztere sind durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die zugehörigen Grignard-Verbindungen leicht zugänglich. Für die kinetischen Messungen dienten feindestillierte Fraktionen von konstantem Brechungsindex (s. Tab. 1); Propan-1-sulfochlorid kristallisierte in zwei Modifikationen.

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften der Propansulfochloride

Sulfochlorid	Siedepunkt		Schmelzpunkt	n_D^{20}
	$^{\circ}\text{C}$	Torr		
Propan-1-	77	13	–37 bzw. –44	1.4540
Propan-2-	76	13	–47	1.4550

Der Ablauf der Alkoholyse ist ziemlich komplex, da sowohl der entstehende Ester als auch der Chlorwasserstoff mit dem Alkohol unter Bildung der freien Sulfonsäure bzw. des betreffenden Alkylchlorids reagieren. Infolge dieser störenden Folgereaktionen war es daher

*) Auszug aus der Dissertat. Univ. Halle 1959.

1) G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **89**, 1100 [1956].

2) F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. **89**, 1233 [1956].

3) R. B. SCOTT, J. B. GAYLE, M. S. HELLER und R. E. LUTZ, J. org. Chemistry **20**, 1165 [1955].

nicht möglich, die Geschwindigkeit der Alkoholyse durch acidimetrische Titration zu messen. Die genaue quantitative Erfassung des durch Alkoholyse gebildeten Chlorwasserstoffs und des nicht umgesetzten Sulfochlorids ließ sich auf folgendem Wege erreichen. In der dem Reaktionsgemisch entnommenen Probe wurde der Gehalt an freiem Chlorwasserstoff nach VOLHARD¹⁾ titriert, darauf alkalisch gemacht, 5 Min. geschüttelt und erneut nach VOLHARD titriert. Hierbei wird das Sulfochlorid vollständig hydrolysiert, das gebildete Alkylchlorid aber nicht angegriffen. Die Menge des letzteren ergibt sich als Differenz aus dem durch die Einwaage gegebenen Gesamtchlorgehalt und dem durch die beiden Titrationen ermittelten Chlorgehalt.

Sämtliche Alkoholyse wurden mit einem 15- bzw. 7.5-fachen molaren Überschuß an Alkohol bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.01^\circ$ durchgeführt. Die Ätherbildung durch Reaktion zwischen entstandenem Ester und Alkohol beeinträchtigt so die Alkoholysegeschwindigkeit nicht.

Obwohl der hohe Alkoholüberschuß den Ablauf der Alkoholyse nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung erwarten ließ, war bei einer Reihe von Systemen die Ordnung kleiner als 1. Hier wurden an die aus den $\ln \frac{a}{a-x}/t$ -Werten erhaltenen Kurven die Tangenten im Nullpunkt, also zur Zeit $t = 0$, gelegt und aus ihren Neigungen gut vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten erhalten. Sämtliche Messungen erfolgten zwischen 30 und 70° bei meist sechs verschiedenen Temperaturen. Nur die Alkoholyse des sek. Sulfochlorids mit Butanol-(2) und die beider Sulfochloride mit tert. Butanol konnten wegen ihrer außerordentlich kleinen Reaktionsgeschwindigkeit bei nur einer Temperatur untersucht werden.

ERGEBNISSE

Alkoholyse in Gegenwart reiner Alkohole

Wie aus Abbild. 1 zu ersehen ist, verläuft die Hydrolyse des Propan-1-sulfochlorids unter den gewählten Bedingungen im gesamten Temperaturbereich streng nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Für das Propan-2-sulfochlorid trifft dies nur bei tieferen Temperaturen zu; bei höheren wird die Reaktion zu rasch. Diese Erscheinung tritt bei Zusatz von Lösungsmitteln, wie weiter unten gezeigt wird, noch stärker hervor. Die Abweichung setzt in n-Butanol bei 60° , in Isobutanol bereits bei 55° ein.

Die relativen Alkoholysegeschwindigkeiten beider Sulfochloride werden von der Art des Alkohols beeinflusst (Tab. 2).

Tab. 2. Relative Alkoholysegeschwindigkeit der beiden Propansulfochloride bei 40°

Alkohol	n-Butanol	Isobutanol	Butanol-(2)	tert.-Butanol
k_I/k_{II}	19.3	22.1	7.2	15.4

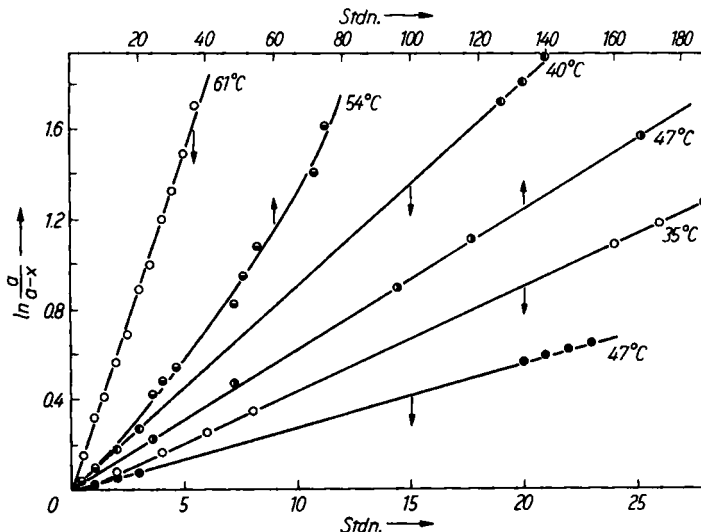
k_I ist die Geschwindigkeitskonstante der Alkoholyse von Propan-1-, k_{II} die von Propan-2-sulfochlorid

Die relativen *RG*-Konstanten der isomeren Sulfochloride mit den verschiedenen Alkoholen, bezogen auf tert.-Butanol zeigt Tab. 3.

Tab. 3. Relative Alkoholysegeschwindigkeit bei 40° in Abhängigkeit vom Alkohol

Sulfochlorid	n-Butanol	Isobutanol	Butanol-(2)	tert.-Butanol
Propan-1-	266	194	42	≈ 1
Propan-2-	211	134	90	≈ 1

Die Temperaturabhängigkeit der Alkoholysegeschwindigkeit folgt mit Ausnahme des Systems Propan-1-sulfochlorid/Butanol-(2) der Arrheniusschen Gleichung (Abbild. 2). Die



Abbild. 1. Alkoholysegeschwindigkeit der Propansulfochloride in den reinen Butanolen

- Propan-1-sulfochlorid in Isobutanol
 - Propan-1-sulfochlorid in sek. Butanol
 - Propan-1-sulfochlorid in n-Butanol
 - Propan-2-sulfochlorid in n-Butanol
 - Propan-2-sulfochlorid in Isobutanol
- } untere Abszisse (↓)
} obere Abszisse (↑)

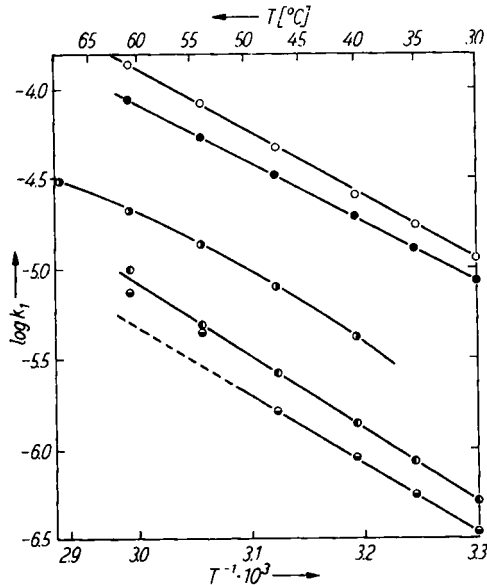
nach der Methode der kleinsten Quadrate erhaltenen Parameter E und $\log A$ sowie die rechnerisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei 25° und die aus der Eyringschen Gleichung berechneten Aktivierungsentropien sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der Alkoholyse beider Propansulfochloride

Sulfochlorid	Alkohol	$k_{25} \cdot 10^7$ [sec ⁻¹]	E [kcal · Mol ⁻¹]	$\log A$	ΔS_{25} [cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹]
Propan-1-	n-Butanol	71.9	16.2	6.71	-29.8
Propan-1-	Isobutanol	58.0	14.9	5.66	-34.6
Propan-2-	n-Butanol	3.10	18.4	6.98	-28.6
Propan-2-	Isobutanol	2.14	17.3	6.06	-32.8

Der Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskonstanten beider Sulfochloride wird hauptsächlich durch die Änderung der Aktivierungsenergie bedingt, beim Übergang von n-Butanol zu Isobutanol ändern sich beide Arrhenius-Parameter. Die Unterschiede zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse und der Alkoholyse werden interessanterweise hauptsächlich durch die Änderung der Häufigkeitsfaktoren verursacht; die Aktivierungsenergien weichen nur wenig voneinander ab.

Über die Alkoholyse von Sulfochloriden liegen bisher nur spärliche Kenntnisse vor. Nach R. R. GOUBAU⁴⁾ wirkt bei der Äthanolyse des Benzolsulfochlorids der entstehende Chlorwasserstoff reaktionsbeschleunigend. Dieser katalytische Effekt konnte bei den Unter-



Abbild. 2. Temperaturabhängigkeit der Alkoholysekonstanten beider Propan-sulfochloride in den reinen Butanolen

- Propan-1-sulfochlorid in n-Butanol
- Propan-1-sulfochlorid in Isobutanol
- Propan-1-sulfochlorid in sek. Butanol
- Propan-2-sulfochlorid in n-Butanol
- Propan-2-sulfochlorid in sek. Butanol

suchungen in Gegenwart der reinen Alkohole nicht beobachtet werden. Auch E. TOMMILA und P. HIRSIÄRVI⁵⁾ fanden bei der Alkoholyse von Benzolsulfochlorid in Methanol, Äthanol und Propanol kein Anzeichen einer Katalyse durch Wasserstoffionen.

Alkoholyse in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen

Propan-1-sulfochlorid

Verdünt man die Alkoholysegemische mit Kohlenwasserstoffen, so wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nicht nur deutlich erniedrigt, sondern es sinkt auch die Ordnung auf Werte unter 1 ab. Die Auswertung der Messungen nach dem Zeitgesetz 0.5. Ordnung ergab gleichfalls keine verwertbaren Konstanten. Die Abschätzung der Reaktionsordnung nach einer Methode von J. H. WRIGHT, J. H. BLACK und J. COULL⁶⁾ führte zu Werten um 0.5 bei Verwendung von Toluol und 0.8 für Isooctan. Dieser Umstand ließ vermuten, daß die nach 1. Ordnung verlaufende Alkoholyse von einer autokatalytischen Nebenreaktion überlagert wird. Es sei angenommen, eines der Reaktionsprodukte der Solvolyse reagiere mit dem Aus-

⁴⁾ Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911, 233.

⁵⁾ Acta chem. scand. 5, 659 [1951].

⁶⁾ J. chem. Educat. 33, 542 [1956].

gangsprodukt nach 2. Ordnung. In diesem Falle läßt sich die Geschwindigkeitsgleichung darstellen durch:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2x(a - x) = k_1(a-x)\left(1 + \frac{k_2}{k_1}x\right) \quad (1)$$

Wird für $k_2/k_1 = k$ gesetzt, so ergibt sich nach Integration die Gleichung:

$$k_1 t = \frac{1}{1 + ka} \ln \frac{a(1 + kx)}{a - x} \quad (2)$$

Für die Meßpaare, t_1, x_1 bzw. t_2, x_2 , folgt nach Division der beiden zugehörigen Gleichungen:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\ln \frac{a(1 + kx_1)}{a - x_1}}{\ln \frac{a(1 + kx_2)}{a - x_2}}$$

Werden die Meßpaare so gewählt, daß $t_2 = 2t_1$ ist, so erhält man

$$\frac{(a - x_1)^2}{a(a - x_2)} = \frac{(1 + kx_1)^2}{1 + kx_2}$$

Wird die linke Seite gleich C gesetzt und die quadratische Gleichung nach k aufgelöst, so ergibt sich

$$k^2 + k \frac{2x_1 - Cx_2}{x_1^2} + \frac{1 - C}{x_1^2} = 0$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich aus der experimentellen x/t -Abhängigkeit k ermitteln und weiterhin durch Auftragen von $\frac{1}{1 + ka} \ln \frac{a(1 - kx)}{a - x}$ gegen t die Konstante k_1 gewinnen.

Bis zu Umsätzen von mehr als 88% werden ausgezeichnete Geraden erhalten. Hierdurch ist gleichzeitig der autokatalytische Charakter der Nebenreaktion indirekt bestätigt. Da diese zu Beginn der Alkoholyse kaum merklich in Erscheinung tritt, ist es gestattet, durch Anlegen von Tangenten an die $\ln \frac{a}{a-x}$, t -Kurven im Nullpunkt die Geschwindigkeitskonstanten k_1 aus deren Neigungen zu bestimmen.

Wie die Zahlen der Tab. 5 zeigen, stimmen die auf beiden Wegen gewonnenen Konstanten der Alkoholyse sehr gut überein.

Tab. 5. Bestimmung der Alkoholysekonstante k_1 für Propan-1-sulfochlorid in Gegenwart von Isooctan (50 Vol.-%)

Alkohol	Lösungsmittel	Reakt.-Temp. °C	$k \cdot 10^6$ [sec ⁻¹] graphisch	nach Gl. (2)
n-Butanol	Isooctan	30	3.01	3.16
Isobutanol	Isooctan	30	1.87	1.82
Isobutanol	Isooctan	35	2.75	2.73
Isobutanol	Isooctan	40	4.09	3.96
Isobutanol	Isooctan	47	6.64	6.48
Isobutanol	Isooctan	54	10.3	10.3
Isobutanol	Isooctan	61	15.1	15.4

Wie aus den Zahlen der Tab. 6 zu entnehmen ist, führt die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen zu einer deutlichen Verringerung der Alkoholysegeschwindigkeit. Der Einfluß von

Toluol ist ausgeprägter als der von Methylcyclohexan und Isooctan, was ausschließlich auf die starke Abnahme der Aktionskonstanten zurückzuführen ist; die Aktivierungsenergien sind sogar merklich kleiner.

Tab. 6. Alkoholyse von Propan-1-sulfochlorid in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen (50 Vol.-%)

Alkohol	Lösungsmittel	$k_{25} \cdot 10^7$ [sec ⁻¹]	E [kcal · Mol ⁻¹]	log A	ΔS_{25} [cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹]
n-Butanol	Toluol	10.7	13.7	4.10	-41.8
n-Butanol	Methylcyclohexan	20.2	13.9	4.48	-40.0
n-Butanol	Isooctan	21.8	13.9	4.53	-39.8
Isobutanol	Toluol	6.45	13.3	3.56	-44.1
Isobutanol	Methylcyclohexan	10.7	14.2	4.46	-40.1
Isobutanol	Isooctan	12.7	13.9	4.28	-40.9

Im Vergleich zur Solvolyse in den reinen Alkoholen beeinflussen die Kohlenwasserstoffe die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle n-Butanol weniger stark als bei Verwendung von Isobutanol. Die Änderung der Alkoholysekonstanten beim Übergang von Toluol zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen beruht auf einer Erhöhung sowohl der Aktivierungsenergie als auch der Aktionskonstanten. Toluol vermindert die solvatisierende Wirkung der Alkohole und damit ihren abschirmenden Charakter stärker als Methylcyclohexan und Isooctan.

Propan-2-sulfochlorid

Hier sind die Verhältnisse noch unübersichtlicher, da, wie aus Analysenergebnissen folgt, eine partielle Zersetzung des Sulfochlorids auftritt. Sie wird weder von den Kohlenwasserstoffen noch vom Chlorwasserstoff, auch nicht von evtl. entstandenem Schwefeldioxyd verursacht. Verantwortlich dafür muß wohl der Alkohol selbst sein; nach L. CARIUS⁷⁾ zersetzt sich Methansulfochlorid in Äthanol unter Bildung von Methylchlorid. Ist der Gehalt an Kohlenwasserstoff im Reaktionssystem gering, so tritt in deutlichem Maße Autokatalyse und gleichzeitig auch in feststellbarer Menge Zersetzung ein. Wird die Kohlenwasserstoffkonzentration sehr groß gehalten, so wird zwar die Alkoholysegeschwindigkeit stark vermindert, jedoch werden die autokatalytische Alkoholyse und die Zersetzungsreaktion so weit unterdrückt, daß nur noch die reine, unkatalytische Alkoholyse streng nach der 1. Ordnung verläuft.

Interessant ist die Feststellung, daß durch Zusatz der betreffenden Sulfonsäure die Sulfochloridzersetzung vollständig verhindert werden kann und dann die Alkoholyse im gesamten Temperaturbereich bis 60° nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung abläuft.

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und der Arrhenius-Parameter wurde wie beim Propan-1-sulfochlorid vorgenommen (Tab. 7). Die Wirkung der Kohlenwasserstoffe auf die Alkoholysegeschwindigkeit ist sogar noch etwas stärker ausgeprägt als beim prim. Sulfochlorid.

Tab. 7. Alkoholysegeschwindigkeit des Propan-2-sulfochlorids in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen (50 Vol.-%)

Alkohol	Lösungsmittel	$k_{25} \cdot 10^7$ [sec ⁻¹]	E [kcal · Mol ⁻¹]	log A	ΔS_{25} [cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹]
n-Butanol	Toluol	0.665	14.2	3.22	-45.8
n-Butanol	Methylcyclohexan	0.936	14.7	3.74	-43.4
n-Butanol	Isooctan	0.905	16.5	5.09	-37.2
Isobutanol	Toluol	0.301	14.5	3.09	-46.4
Isobutanol	Methylcyclohexan	0.525	14.9	3.68	-43.7
Isobutanol	Isooctan	0.570	16.3	4.68	-39.1

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 114, 140 [1860].

Alkoholyse in Gegenwart sauerstoffhaltiger Lösungsmittel

Diisobutyläther hemmt die Alkoholysegeschwindigkeit etwa wie Toluol (Tab. 8), jedoch werden die Arrheniusschen Parameter weniger erniedrigt. Außerdem begünstigt er die Zersetzung des Propan-2-sulfochlorids stärker, vor allem bei Temperaturen oberhalb von 47°. Äther reagieren mit den Sulfochloriden selbst; so waren in Abwesenheit von Alkoholen bei 54° in 200 Stdn. etwa 40% des Sulfochlorids umgesetzt. Diisobutyläther nimmt als Lösungsmittel eine Art Mittelstellung zwischen den Alkoholen und den Kohlenwasserstoffen ein. Butanon verhält sich ähnlich wie Dioxan.

Tab. 8. Alkoholyse der isomeren Propansulfochloride in Gegenwart sauerstoffhaltiger Lösungsmittel

Alkohol	Lösungsmittel	$k_{25} \cdot 10^7$ [sec ⁻¹]	E [kcal · Mol ⁻¹]	log A	ΔS_{25} [cal · Grad ⁻¹ · Mol ⁻¹]
<i>Propan-1-sulfochlorid</i>					
n-Butanol	Diisobutyläther	11.7	15.1	5.11	-37.1
Isobutanol	Diisobutyläther	6.30	15.8	5.36	-36.0
n-Butanol	Dioxan	2.25	13.3	3.13	-46.2
Isobutanol	Dioxan	1.16	12.1	1.97	-51.5
n-Butanol	Butanon	9.28	13.1	3.57	-44.2
Isobutanol	Butanon	6.89	11.9	2.57	-48.8
<i>Propan-2-sulfochlorid</i>					
n-Butanol	Diisobutyläther	0.536	18.1	6.03	-32.9
Isobutanol	Diisobutyläther	0.281	18.7	6.19	-32.2

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

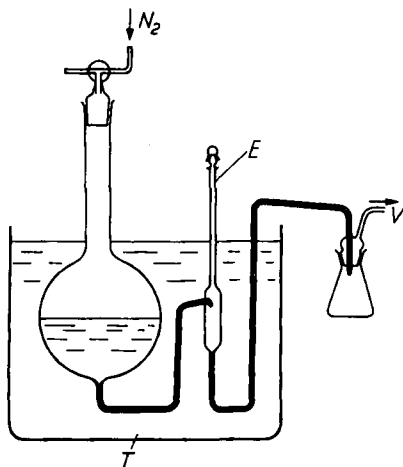
Den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß die Alkohole nicht nur als Reaktionspartner schlechthin, sondern auch als solvatisierende Medien die Umsetzung fördern. Wird dem System Sulfochlorid/Alkohol ein inertes Lösungsmittel zugesetzt, so kommt es zu einer Änderung in der Nahordnung um die Sulfochloridmolekeln, wodurch die Alkoholysegeschwindigkeit vermindert wird. Die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel müssen, wenn auch mit verschiedenem Effekt, im gleichen Sinne wirken, was im wesentlichen auch zutrifft. Hier kann jedoch der Fall eintreten, daß diese Lösungsmittel ebenfalls durch Wechselwirkung mit den Sulfochloridmolekeln an der Nahordnung teilnehmen, wodurch einerseits die Reaktionsbereitschaft der letzteren gehoben, andererseits durch Abschirmung der Alkoholmolekeln die Reaktionshäufigkeit verringert wird. Dies zeigt sich gut ausgeprägt beim Dioxan und Butanon. Hier haben wir kleine Aktivierungsenergien und stark herabgesetzte Frequenzwerte. Die besonders intensive Mitwirkung dieser Lösungsmittel am Reaktionsgeschehen zeigt sich in den hohen negativen Werten der Aktivierungsentropien. Eine einfache exponentielle Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels⁸⁾ konnte nicht festgestellt werden.

⁸⁾ s. dazu: H. BÖHME und W. SCHÜRHOFF, Chem. Ber. **84**, 28 [1951]; E. TOMMILA und P. J. ANTIKAINEN, Acta chem. scand. **9**, 825 [1955]; E. TOMMILA, ebenda **9**, 975 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung der Propansulfochloride: Aus 53 g (2.2 g-Atom) Magnesium, 157 g (2 Mol) 1- bzw. 2-Chlor-propan und 600 ccm trockenem Diäthyläther wurde eine Grignard-Lösung bereitet und nach Versetzen mit 750 ccm trockenem Petroläther auf -20 bis -30° abgekühlt. Die Umwandlung in das Sulfinat geschah durch Überleiten von trockenem, gasförmigem Schwefeldioxyd, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über -15° kam. Das Sulfinat fiel als weißer Festkörper aus und konnte nach dem Abdampfen des Diäthyläther/Petroläther-Gemisches und 20stdg. Trocknung als weißes Pulver gewonnen werden: 344 g Propan-1-sulfinat bzw. 303 g Propan-2-sulfinat. Nach dem Anrühren des Sulfinats mit ca. 2 l Wasser wurde in die noch trübe Lösung bei -7° unter gutem Kühlen und Rühren Chlor eingeleitet, das spontan unter Abscheidung des Sulfochlorids aufgenommen wurde. Der am Ende der Reaktion vorliegende Chlorüberschuß wurde durch Einleiten von wenig Schwefeldioxyd zerstört und die wäßrige Phase nach Abtrennen des ausgeschiedenen Sulfochlorids zweimal mit 100 ccm Petroläther extrahiert. Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden zusammen mit dem Sulfochlorid über Natriumsulfat getrocknet und nach Zusatz von wenig wasserfreiem Kaliumcarbonat destilliert. Ausb. 243 g (1.706 Mol) Propan-1-sulfochlorid, Sdp.₁₂ $76-77^\circ$, 85.3% d. Th., bezogen auf eingesetztes 1-Chlor-propan, bzw. 207 g (1.455 Mol) Propan-2-sulfochlorid, Sdp.₁₁ $68-70^\circ$, 72.8% d. Th., bezogen auf eingesetztes 2-Chlor-propan. Beide Sulfochloride sowie die verwendeten Alkohole und Lösungsmittel wurden über Füllkörperkolonnen fraktioniert destilliert.

Kinetische Messungen: Die Meßreihen wurden in Reaktionsgefäßen durchgeführt, deren Konstruktion und Funktionsweise Abbild. 3 zeigt. Das Temperaturbad von ca. 50 l Wasser wurde zur Verminderung der Verdunstungsgeschwindigkeit mit 10–20 g $C_{16}-C_{18}$ -Fettalkohol versetzt.



Abbild. 3
Anordnung zur Messung der
Alkoholysengeschwindigkeit.
E: Entlüftung,
T: Thermostat, V: Vakuum

Eichung der Meßgefäße: Das mit jedem Reaktionsgefäß durch ein Kapillarrohr verbundene Meßgefäß gestattete die Abmessung bestimmter Probevolumina innerhalb des Temperaturbades. Die Ermittlung dieser Volumina geschah durch Beschicken des Reaktionsgefäßes mit einer 0.2 molaren Triäthylaminlösung genau bekannten Gehaltes, Entnahme von Proben mit Hilfe des Meßgefäßes bei 20° und Titration dieser Proben mit $0.1N H_2SO_4$. Aus dem Schwefelsäureverbrauch konnte das Volumen des Meßgefäßes berechnet werden.

Durchführung der Meßreihen: Um eine 0,30–0,35 molare Sulfochloridlösung zu erhalten, wurden ca. 4,8 g Propansulfochlorid in einen 100-ccm-Meßkolben eingewogen und im Temperaturbad bei der Meßtemperatur entweder mit temperiertem Butanol (Meßreihen ohne Lösungsmittelzusatz) oder mit genau 50 ccm temperiertem Lösungsmittel und anschließend mit temperiertem Butanol (Meßreihen mit Lösungsmittelzusatz) bis zur Marke aufgefüllt. Nach kräftigem Durchmischen wurde der Inhalt des Meßkolbens in das ebenfalls im Temperaturbad angeordnete Reaktionsgefäß übergeführt. Zur Probeentnahme wurde zunächst das Meßgefäß aus dem Reaktionsgefäß durch Anwendung eines geringen Stickstoffüberdruckes gefüllt und nach Niveaueinstellung die Probe mit Hilfe eines geringen Unterdruckes in einen Erlenmeyer-Kolben mit überschüssigem tiefgekühltem 0,1 n AgNO₃ gesaugt. Dabei setzte sich die durch Alkoholyse frei gewordene Salzsäure sofort um, und das überschüssige Silbernitrat wurde mit 0,1 n NH₄CNS gegen Eisenalaun als Indikator zurücktitriert. Der Silbernitratverbrauch entsprach somit dem Salzsäuregehalt in der Reaktionsflüssigkeit. Zur Bestimmung des Sulfochloridgehaltes wurde die schon titrierte Probe mit 10 ccm 30-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und der Erlenmeyer-Kolben nach Aufsetzen eines Glasstopfens fünf Minuten geschüttelt; die Erfahrung zeigte, daß das Sulfochlorid nach dieser Zeit praktisch 100-proz. hydrolysiert war. Der Kolbeninhalt wurde danach mit 10 ccm konz. Salpetersäure angesäuert, zur Chloridfällung mit überschüssigem 0,1 n NH₄CNS versetzt und der Überschuß mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert (die Zugabe eines Indikators erübrigte sich). Der Silbernitratverbrauch der zweiten Titration entsprach der Sulfochloridkonzentration in der Reaktionsflüssigkeit.

Die Meßreihen erstreckten sich je nach den auftretenden Reaktionsgeschwindigkeiten über Zeiträume von wenigen Stunden bis zu einigen Wochen; die Probeentnahmen wurden so eingeteilt, daß über den gesamten Zeitraum 10–12 Meßpunkte erhalten werden konnten.

Auswertung der Meßreihen: Die Aktivierungsenergie E und der Frequenzfaktor A wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Gleichung $\log k = \log A - E/2,303 RT$ durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, da die graphische Auswertung sich hier als unzulänglich erwies. Aus den erhaltenen Resultaten konnte die Aktivierungsentropie ΔS nach $\Delta S_{25} = 2,303 R (\log A - \log \frac{ekT}{h})$ für 25° berechnet werden. Es bedeuten A der Frequenzfaktor, R die Gaskonstante, k die Boltzmann-Konstante und h das Plancksche Wirkungsquantum.