

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-  
Japanischen Universität in Kioto

## Konstitution und Reaktionsfähigkeit

### XIV. Mitteilung:

#### Die Reaktionskinetik der Sulfurierung mittels Oleum und die Eigenschaften verschieden konzentrierter, rauchender Schwefelsäuren

Von **Karl Lauer** und **Ryohei Oda**

Mit 4 Figuren

(Eingegangen am 8. Juli 1935)

In Fortführung unserer Versuche, die Reaktionskinetik der Sulfurierung des Anthrachinons zu studieren, um auf diese Weise unter Umständen einen tieferen Einblick in die Substitution aromatischer Verbindungen zu gewinnen, haben wir die Sulfurierung des Anthrachinons mittels rauchender Schwefelsäure untersucht.

In der X. Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> wurden die Ergebnisse unserer Versuche mit wasserhaltiger Schwefelsäure mitgeteilt. Bei dieser Gelegenheit war auch der Beweis geführt worden dafür, daß bei der Sulfurierung mit wasserhaltiger Schwefelsäure bei höherer Temperatur zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, und zwar die Sulfurierung durch Schwefelsäure und die durch Schwefeltrioxyd.

Es bestand nun die Möglichkeit, durch Fortführen dieser Versuche mit rauchender Schwefelsäure zu einem Punkt zu gelangen, an dem nur noch das schneller reagierende Schwefeltrioxyd sulfurierend wirkt und somit die reaktionskinetischen Daten dieser Reaktion eindeutig festzulegen. Wenn es dann

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 142, 258 (1935).

gelang auch für die Sulfurierung mittels Schwefelsäure diese Daten zu bestimmen, dann konnte die absolute Differenz der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten der Sulfurierungen Schwefelsäure-Schwefeltrioxyd festgestellt werden. Diese Differenz aber entspräche in allen Fällen den Unterschieden der beiden Sulfurierungsreaktionen, gleichgültig welcher aromatische Reaktionspartner zur Verwendung kommt, vorausgesetzt nur, daß keine sterische Hinderung auftritt. Für das Anthrachinon selbst ist eine sterische Hinderung in der  $\beta$ -Stellung nicht anzunehmen.

Unsere Versuche führten zu gänzlich unerwarteten Ergebnissen. Die Sulfurierung mittels verschiedenen konzentrierten Oleums verläuft höchst eigenartig. Trägt man nämlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schwefelsäure gegen  $1/T$  auf, dann ergibt sich eine Gerade, deren Neigungswinkel mit der Abscissenachse die Berechnung der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten gestattet. Wir erwarteten nun, daß bei Verwendung von rauchender Schwefelsäure dieser Neigungswinkel mit steigender Konzentration der Säure immer kleiner werden würde, um schließlich von einer bestimmten Konzentration an konstant zu werden. An diesem Punkte mußte dann die Sulfurierung ausschließlich durch Schwefeltrioxyd erfolgen, die aus diesen Werten berechnete Aktivierungswärme und Aktionskonstante waren die der Schwefeltrioxyd-Sulfurierung des Anthrachinons. Hierbei war es nicht notwendig, daß auch Geschwindigkeitskonstanten gleich und konstant wurden, denn die Konzentration des Oleums mußte Einfluß auf den Ablauf der Reaktion haben. Die Temperaturkoeffizienten aber mußten konstant werden.

Die Versuche wurden in der in der X. Mitteilung beschriebenen Weise ausgeführt. In Tab. 1 ist eine Versuchsreihe wiedergegeben. Jeder Wert ist ein Mittelwert aus 3 Bestimmungen. Um Raum zu sparen wird davon abgesehen, jeden einzelnen Wert der Messungen wiederzugeben. Wir geben in Tab. 2 nur die Zusammenstellung der gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Für die Berechnung ergaben sich gewisse grundsätzliche Schwierigkeiten. Es taucht die Frage auf, ob das anwesende Schwefelsäure-Monohydrat ebenfalls sulfurierend wirkt oder ob

das Schwefeltrioxyd so viel reaktionsfähiger ist, daß man die Wirkung der Schwefelsäure vernachlässigen kann. In beiden Fällen wird man aus den Versuchsdaten eine Konstante erhalten, da ja das Verhältnis Schwefelsäure: Schwefeltrioxyd für jede Versuchsreihe konstant bleibt. Eine Entscheidung dieser Frage ist daher nur schwer möglich.

Tabelle 1

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten (pseudo-monomolekular) aus den Mittelwerten von drei Versuchsreihen.

Oleum: 1,28-prozentig, 1 Mol-Anthrachinon : 1 Mol-Schwefeltrioxyd.  
Temp. 140°. Ansatz: 1 g Anthrachinon in 16,6 cem Oleum

$t_{\min.}$	$C_{\text{Anthrachinon}}$	$K \cdot 10^6$
0	0,2900	—
10	0,2854	1590
20	0,2806	1575
30	0,2749	1751
40	0,2713	1688
50	0,2641	1884
60	0,2529	1696

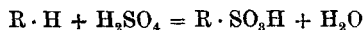
$$K_{140} \cdot 10^6 = 1696$$

Tabelle 2

Pseudo-monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten  $K \cdot 10^6$

Säure	130°	140°	150°	160°	180°
Monohydrat	479	1210	2510	4943	16710
1,28 % SO <sub>2</sub>	854	1696	3340		
3,2 % „	(1380)	(2890)	5913	11020	39800
5,0 % „	40,1	91,5	213		
8,5 % „	804	1593	3851		
19,9 % „	2542	5062	9350		

Die Sulfurierung mittels Schwefelsäure verläuft nach der allgemeinen Gleichung:



Es entsteht danach auf jedes Mol verbrauchter Schwefelsäure ein Mol Wasser, das sich mit Schwefelsäuretrioxyd wieder zu Schwefelsäure umsetzt. Die Konzentration der Schwefelsäure bleibt also während der ganzen Dauer des Versuches konstant, da wir in allen Fällen mit der theoretischen Menge Schwefeltrioxyd gearbeitet haben.

Eine weitere Schwierigkeit tritt dadurch auf, daß man bei Verwendung äquimolekularer Mengen Schwefeltrioxyd, aber verschieden konzentrierter, rauchender Schwefelsäuren sehr stark schwankende Volumina und große Unterschiede in der Menge der Schwefelsäure hat. In Tab. 3 sind diese Verhältnisse wiedergegeben.

Tabelle 3

$C$  = Konz. d. Anthrach. Mol/Lit.  $V$  = Volumen für 1 g Anthrachinon.  
 $MV$  = Molares Verhältnis Schwefelsäure : Anthrachinon : Schwefeltrioxyd

% des Oleums	$V$ in cem	$C$	$MV$
Monohydrat	10,0	0,4808	39 : 1 : 0
1,28	16,6	0,2900	51 : 1 : 1
3,2	6,85	0,7024	25 : 1 : 1
5,0	4,2	0,1550	13 : 1 : 1
8,5	2,4	1,4793	7,6 : 1 : 1
19,9	1,1	3,0048	3,2 : 1 : 1

Es schien daher vor allem nötig festzustellen, welchen Einfluß die Menge Schwefelsäure, also das Volumen der Lösung und damit die Konzentration des Anthrachinons in der Lösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. In Tab. 4 sind diese Versuche zusammengefaßt, man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in weitem Bereich unverändert bleibt.

Tabelle 4

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten  $K \cdot 10^6$  mit verschiedenen Mengen Monohydrat bei  $150^\circ$

Molares Verhältnis Anthrach. : Schwefels.	9,4	24,6	32,4	39,0
$K \cdot 10^6$	2498	2510	2490	2510

Wir konnten uns daher entschließen, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als pseudo-monomolekulare Konstanten aus der Konzentrationsänderung des Anthrachinons zu berechnen. Dies hat auch den Vorteil, daß wir Konstanten erhielten, die mit den seinerzeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure verglichen werden konnten.

Die in Tab. 2 und in Fig. 1 wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten für verschieden konz. rauchende Schwefelsäuren zeigen nun einen Verlauf, der bei etwa 5–10-prozent. Oleum auf anormale Verhältnisse schließen läßt. Unsere Versuche mit

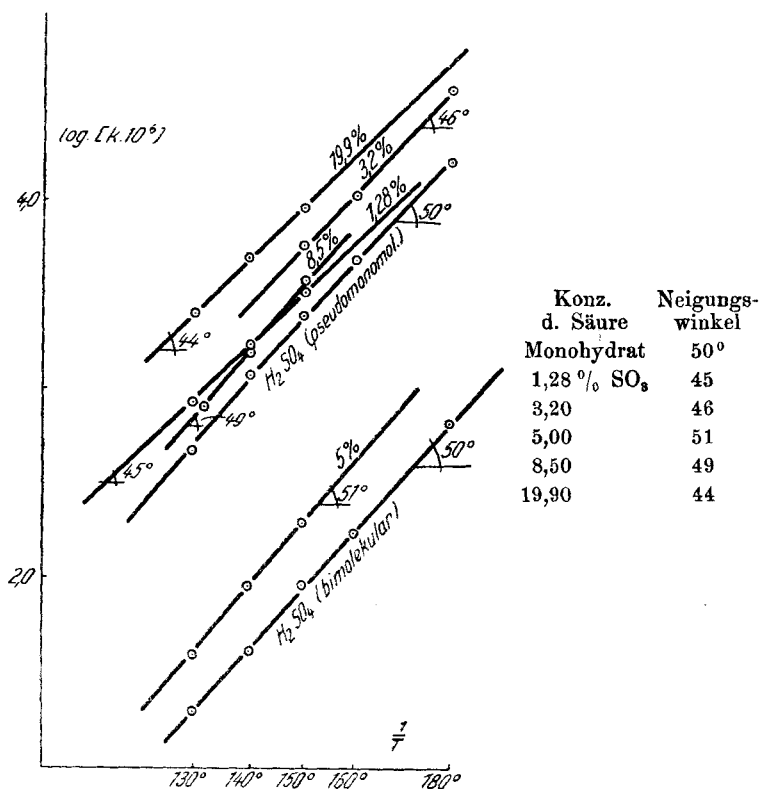


Fig. 1

5-prozent. Oleum und 8,5-prozent. Oleum führten zu Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die unter der des Schwefelsäure-Monohydrates bei den Versuchstemperaturen liegen. Wir fanden demnach nicht den stetigen Abfall des Neigungswinkels in Fig. 1, den wir erwarteten, sondern eine Abnahme, dann einen Anstieg und schließlich wieder eine Abnahme. Die Neigungswinkel bei den Versuchen mit 5- und 8,5-prozent. Oleum sind abnorm hoch.

Berechnet man aus den Neigungswinkeln in der in der X. Mitteilung beschriebenen Weise die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten der Reaktionen bei den betreffenden Konzentrationen, dann erkennt man, daß nicht etwa die Veränderung der Konzentration des Anthrachinons für die anor-

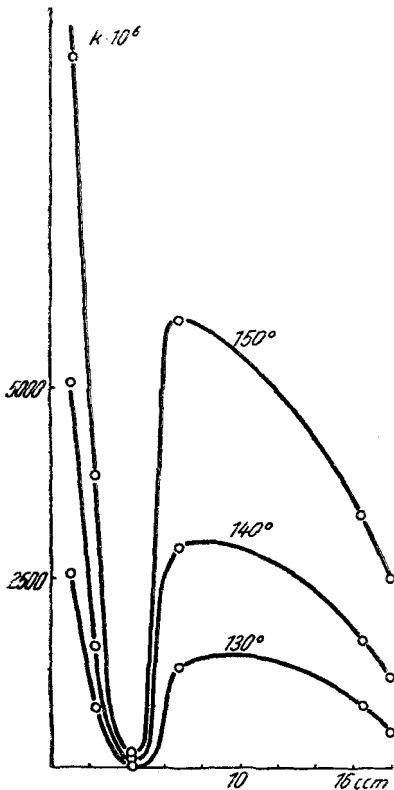


Fig. 2

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Volumen, in dem 1 g Anthrachinon gelöst ist

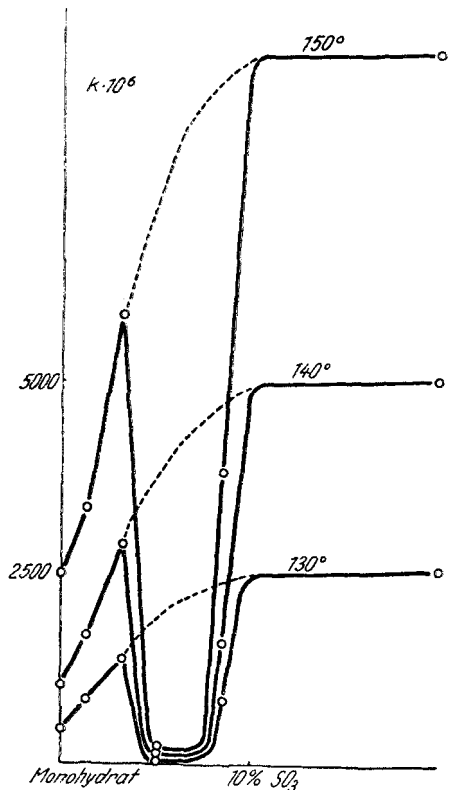


Fig. 3

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration des Oleums

malen Ergebnisse verantwortlich ist, wie es ja auch nach den Versuchen mit 19,9-prozent. Oleum unwahrscheinlich ist.

In Fig. 2 wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom Volumen, in Fig. 3 von der Konzentration des Oleums graphisch dargestellt. Man erkennt, daß das Vo-

lumen keinen Einfluß erkennen läßt, wie es auch schon aus den in Tab. 4 zusammengestellten Versuchen zu erwarten ist.

Die Betrachtung der Fig. 3 läßt aber erkennen, daß der Verlauf der Kurven für verschiedene Temperaturen dem theoretisch erwarteten (punktierter Teil) Verlauf entspricht, daß aber zwischen 3—10-prozent. Oleum anormale Verhältnisse vorliegen.

Tabelle 5

Aktivierungswärmen  $q$  in cal. und Aktionskonstanten  $\alpha \cdot 10^{-10}$  berechnet aus dem tang.  $Q$  der Fig. 1

Säure	$Q$	$q$	$\alpha \cdot 10^{-10}$
Monohydrat	50 <sup>0</sup>	27500	1,0
1,28% SO <sub>3</sub>	45	23100	0,28
3,2% „	46	23900	1,0
5,0% „	51	28500	8,0
8,5% „	49	26600	14,0
19,9% „	44	22000	0,16

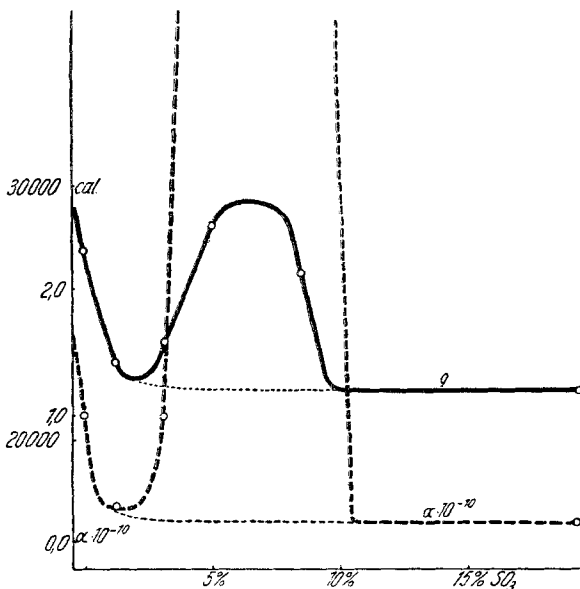


Fig. 4. Aktivierungswärmen:  $q$  in cal. Aktionskonstanten:  $\alpha \cdot 10^{-10}$

In Tab. 5 und Fig. 4 sind schließlich die aus den Neigungswinkeln der Fig. 1 berechneten Aktivierungswärmen und Aktions-

konstanten zusammengestellt. Vor allem aus der Figur erkennt man die Zusammenhänge und ist in der Lage, die vorliegenden Tatsachen in guten Einklang zu bringen. Man sieht, daß die Aktivierungswärmen im Teil der anormalen Sulfurierung ungefähr wieder auf die Höhe der Aktivierungswärmen von 99—100-prozent. Schwefelsäure ansteigen, woraus geschlossen werden muß, daß dort wieder Schwefelsäure etwa dieser Konzentration wirksam ist. Die Ursache für den langsamen Verlauf der Sulfurierung mit etwa 3—10-prozent. Oleum ist vor allem im starken Anstieg der Aktionskonstante zu suchen.

Dies bedeutet aber, daß im Oleum dieser Konzentration das Schwefeltrioxyd nicht in freier Form anwesend ist, sondern vielleicht als Pyroschwefelsäure, die nur schwer sulfurierend wirkt. Noch wahrscheinlicher scheint es uns, daß das Schwefeltrioxyd in dimerer Form vorliegt, da das schwache Oleum von etwa 1—2% Schwefeltrioxyd übereinstimmende Daten der Sulfurierung mit 19,9-prozent. Oleum zeigt, infolge der geringen Schwefeltrioxyd-Konzentration ist die Dimerisation erst gering. Bei den hohen Konzentrationen ist dann das Dimerisationsgleichgewicht wieder überschritten.

Als bisheriges Ergebnis unserer Versuche kann man zusammenfassen:

1. Die Sulfurierung mit wasserhaltiger Schwefelsäure verläuft als Nebeneinander zweier Reaktionen, der Sulfurierung durch Schwefelsäure und der mit Schwefeltrioxyd. Beweisend für die Vorstellung sind die Daten der X. Mitteilung und der erwartete Verlauf (punktiert) der Kurven in den Figg. 3 und 4 dieser Arbeit.

2. Die Sulfurierung des Anthrachinons mit Schwefelsäure hat die Kennzeichen: etwa 40000 cal Aktivierungswärme, etwa  $300-1000 \cdot 10^{10}$  als Aktionskonstante.

3. Die Kennzeichen der Sulfurierung des Anthrachinons mittels Schwefeltrioxyd sind: 22000 cal Aktivierungswärme und eine Aktionskonstante von etwa  $0,1 \cdot 10^{10}$ .

4. Die Aktivierungswärme der Schwefelsäure-Sulfurierung ist etwa doppelt so groß wie die der Schwefeltrioxyd-Sulfurierung, die Aktionskonstante etwa 1000—10000 mal größer.

5. Oleum mit etwa 3—10% Schwefeltrioxyd enthält das Schwefeltrioxyd in besonderer, reaktionsträger Form. Dafür



sprechen außer unseren Versuchen die anormalen Schmelzpunkte und die anormalen Werte des elektrischen Widerstandes, die für Oleum dieser Konzentrationen gefunden worden sind. Damit wird auch verständlich, daß seinerzeit beobachtet worden ist, daß die Sulfurierung des Anthrachinons bei etwa 140° bei einer Konzentration des Oleums von 2—3% zum Stillstand kommt<sup>1)</sup>.

Wir hoffen, daß es uns nun gelingen wird, gleiche Versuche an anderen, aromatischen Verbindungen anzustellen und damit festzustellen, ob sich das Verhältnis der Kennziffern der beiden Sulfurierungen konstant erweist.

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 130, 200 (1931).