

## Dampfdruck- und Grenzflächenverhalten homologer primärer Alkansulfochloride

K. QUITZSCH, C. NOWAK, P. WINKLER und G. GEISELER

### Inhaltsübersicht

Es wurden die Sättigungsdampfdrücke und die Grenzflächenspannungen der niedermolekularen primären Alkansulfochloride in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Aus den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die Sulfochloride sich im wesentlichen wie „normale Flüssigkeiten“ verhalten.

Die aliphatischen Sulfochloride, die nach REED und HORN<sup>1)</sup> durch gemeinsame Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Paraffinkohlenwasserstoffe in Gegenwart von ultraviolettem Licht leicht zugänglich sind, haben wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit vielseitiges insbesondere auch technisches Interesse gefunden. Sie sind thermisch nur wenig stabil und zerfallen bereits bei Temperaturen oberhalb 130 °C mit merklicher Geschwindigkeit<sup>2)</sup>. Dies ist wohl auch der Grund dafür, daß noch keine Untersuchungen über ihr Dampfdruckverhalten vorliegen. Infrarotspektroskopische, vor allem aber kinetische Untersuchungen<sup>3)</sup> lassen vermuten, daß die Sulfochloride in organischen Lösungsmitteln in merklichem Maße solvatisiert sind. Im Zusammenhang mit Fragen über die Natur der Wechselwirkungskräfte haben wir u. a. auch das Dampfdruckverhalten und die Oberflächenspannungen der geradkettigen primären Sulfochloride von C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Über die Ergebnisse sei hier kurz berichtet.

### Herstellung der Sulfochloride

Die primären Sulfochloride wurden aus den entsprechenden Alkylchloriden durch Umsetzung ihrer Grignardverbindungen mit Schwefeldioxyd zu den Sulfinaten und Chlorierung der letzteren in wäßriger Lösung bei

<sup>1)</sup> C. F. REED u. CH. HORN, Amer. Pat. 2046090 (1936), C. 1937 I 720.

<sup>2)</sup> G. GEISELER u. H. REINHARDT, Z. phys. Chem. N. F. **28**, 24 (1961); G. GEISELER u. R. KUSCHMIERS, Z. phys. Chem. N. F. **28**, 33 (1961).

<sup>3)</sup> G. GEISELER u. F. ASINGER, Chem. Ber. **S9**, 1100 (1956); F. ASINGER, G. GEISELER u. H. ECKOLDT, Chem. Ber. **S9**, 1233 (1956).

—5 °C gewonnen<sup>4)</sup>. Durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine wirk-same Füllkörperkolonne konnten sehr reine, konstant siedende Fraktionen erhalten werden. Sie sind durch die in Tab. 1 aufgeführten physikalischen Daten gekennzeichnet.

Tabelle 1  
Physikalische Eigenschaften der Sulfochloride

Sulfochloride	Siedepunkt		Schmelz- punkt °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
	°C	Torr			
Äthan-	65	16	—	1,3592	1,4535
Propan-1-	75	13	—46	1,2728	1,4538
Butan-1-	50	1	—29	1,2169	1,4554
Pentan-1-	79	3	—22	1,1700	1,4563
Hexan-1-	77	2	—9	1,1283	1,4573

### Dampfdruckmessungen

Um bei den Dampfdruckmessungen Fehler infolge geringfügiger Zer-  
setzung der Sulfochloride auszuschließen, mußte bei Temperaturen unter  
50 °C gearbeitet werden. Für einen Meßbereich von wenigstens 30° Breite  
waren somit auf Grund der in Tab. 1 angegebenen Siededaten Dampfdrucke  
zwischen 10<sup>-1</sup> und 10<sup>-3</sup> Torr zu erwarten. Wir haben deshalb die Effusions-  
methode von KNUDSEN<sup>5)</sup> herangezogen, da sie für die Messung derartiger  
kleiner Dampfdrücke besonders gut geeignet ist. Wegen des chemisch aggress-  
iven Charakters der Sulfochloride waren die hierfür verwendeten Verdamp-  
fungsgefäße aus eloxiertem Aluminium gefertigt. Der Querschnitt der Effu-  
sionsöffnungen lag bei 2 bzw. 3 mm. Das äußere Vakuum betrug 10<sup>-5</sup> Torr  
und die Temperatur konnte auf ±0,1 °C konstant gehalten werden. Aus-  
gewertet wurden die Meßdaten mittels der Beziehung:

$$p = 0,00476 \frac{\Delta g}{a(1 - k a)} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Hierin bedeuten:  $\Delta g$  Gewichtsabnahme der Substanz pro Stunde,  $a$  Quer-  
schnitt der Effusionsöffnung in cm<sup>2</sup>,  $T$  Temperatur in °K,  $M$  Molgewicht  
der Substanz und  $k$  Korrekturfaktor nach QUACKENBOS<sup>6)</sup>. Geeicht wurde  
die Apparatur mit reinem Benzophenon. Der hierdurch erhaltene Wert  
für  $k$  stimmte sehr gut überein mit dem aus einer von QUACKENBOS<sup>6)</sup>  
angegebenen empirischen Beziehung zwischen  $k \cdot a$  und  $a$ .

<sup>4)</sup> R. B. SCOTT, J. B. GAYLE, M. S. HELLER u. R. E. LUTZ, J. org. Chemistry **20**, 1165 (1955); G. GEISELER u. K. O. BINDERNAGEL, Z. Elektrochem. **63**, 1140 (1959).

<sup>5)</sup> H. KNUDSEN, Ann. Phys. **28**, 999 (1909); **29**, 179 (1909); **47**, 697 (1915).

<sup>6)</sup> H. M. QUACKENBOS, Ind. Engng. Chem. **46**, 1343 (1954).

Die Abhängigkeit der Dampfdrücke von der Temperatur folgt für alle Sulfochloride in den vermessenen nur schmalen Temperaturbereichen der Gleichung  $\log p = -\frac{A}{T} + B$ . Die durch Ausgleichrechnung ermittelten Konstanten A und B sowie die aus A errechneten molaren Verdampfungswärmen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Konstanten der Dampfdruckgleichungen und molare Verdampfungswärmen der niedermolekularen primären Sulfochloride

	Sulfochlorid				
	Äthan-	Propan-1-	Butan-1-	Pentan-1-	Hexan-1
A · 10 <sup>-3</sup>	2,9437	3,1422	3,1456	3,1592	3,1691
B	10,168	10,503	10,036	9,647	9,278
L <sub>p</sub> (kcal)	13,47	14,38	14,39	14,45	14,50
Meßbereich in °C	-40 bis -10	-30 bis 0	-20 bis +10	-10 bis +20	0 bis +30

Aus den Zahlen der Tab. 2 ist zu entnehmen, daß die induktive Wirkung der SO<sub>2</sub>Cl-Gruppe über das 2. C-Atom der Kohlenstoffkette hinaus kaum noch wirksam wird. Die mit Hilfe der Dampfdruckgleichungen innerhalb des Meßbereiches im Abstand von 5° berechneten Dampfdrücke sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Sättigungsdampfdrücke der niedermolekularen primären Sulfochloride in Torr. 10<sup>3</sup>

Temp. °C	Sulfochlorid				
	Äthan-	Propan-1-	Butan-1-	Pentan-1-	Hexan-1
-40	3,49	—	—	—	—
-35	6,43	—	—	—	—
-30	11,5	3,79	—	—	—
-25	20,2	6,92	—	—	—
-20	34,7	12,3	4,08	—	—
-15	58,2	21,4	7,11	—	—
-10	95,9	36,5	12,1	4,42	—
-5	—	61,2	20,2	7,40	—
0	—	100	33,3	12,2	4,79
+5	—	—	53,2	19,5	7,50
+10	—	—	84,5	31,0	12,3
+15	—	—	—	48,5	19,1
+20	—	—	—	74,6	29,5
+25	—	—	—	—	44,8
+30	—	—	—	—	67,0

Um das Dampfdruckverhalten auch für höhere Temperaturen abschätzen zu können, wurden die durch Messung gewonnenen Dampfdruckkurven mit Hilfe des auf der DÜHRINGSchen Regel beruhenden COX-OTHMER-Diagramms<sup>7)</sup> bis zum Siedepunkt unter Normaldruck extrapoliert. Als Standardbezugsflüssigkeiten dienten hierzu n-Heptan und Toluol, deren Dampfdruckkurven sehr genau bekannt sind. Ferner wurden die in Tab. 1 aufgeführten, aber auch andere aus der Literatur entnommene Siededaten verwendet. Die gemessenen und extrapolierten Dampfdrücke lassen sich recht gut durch die bekannte Dampfdruckgleichung von NERNST

$$\log p = -\frac{a}{T} + 1,751 \log T - b T + c$$

wiedergeben. In Tab. 4 sind die durch Ausgleichsrechnung ermittelten Zahlenwerte der drei Konstanten und die Siedetemperaturen der Sulfochloride für 760 Torr zusammengestellt.

Tabelle 4  
Konstanten der NERNSTschen Dampfdruckgleichung und Siedetemperaturen der Sulfochloride unter Normaldruck

	Sulfochlorid				
	Äthan-	Propan-1-	Butan-1-	Pentan-1-	Hexan-1
a	2650	2777	2988	3161	3406
b	0,00344	0,00322	0,00345	0,00363	0,00426
c	5,664	5,729	6,155	6,401	7,017
t <sub>s</sub> °C	175	190	200	218	233

### Grenzflächenspannungen

Die Grenzflächenspannungen wurden im Bereich von 20–50 °C bestimmt. Als besonders geeignet hierfür erwies sich die Methode der kapillaren Steighöhen. Es wurde auf ein von MOHLER und HARTNAGEL<sup>8)</sup> beschriebenes Meßprinzip zurückgegriffen, durch das bei Anwendung eines konstanten Überdrucks auf das Flüssigkeitsniveau außerhalb der Kapillare die Meßgenauigkeit der Steighöhe im Vergleich zu anderen ähnlichen Methoden wesentlich erhöht werden kann. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die absolute Steighöhe nicht gemessen zu werden braucht.

Die in einem zylindrischen Glasgefäß eingeschmolzene Kapillare hatte eine lichte Weite von 0,16 mm und war vom Boden etwa 1,5 mm entfernt. Bei allen Messungen betrug der Überdruck 21 mm (WS); unter Verwendung

<sup>7)</sup> D. F. OTHMER, Ind. Engng. Chem. **32**, 841 (1940); **36**, 858 (1944); **37**, 299 (1945); **49**, 125 (1957).

<sup>8)</sup> H. MOHLER u. J. HARTNAGEL, Helv. chim. Acta **23**, 119 (1940); **26**, 155 (1943).

eines Schrägrohrmanometers konnte er sehr genau eingestellt werden. Die relative Steighöhe in der Kapillare wurde mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit Hilfe der Gleichung:

$$\sigma_t = 0,7837 h d - 22,574.$$

Hierin bedeuten:

$\sigma$  = Grenzflächenspannung ( $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $d$  = Dichte ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) und  $h$  = Steighöhe (mm). Die beiden Konstanten ergaben sich aus Eichmessungen mit Benzol, Essigester, Dioxan und Benzophenon bei verschiedenen Temperaturen und wurden durch Ausgleichrechnung ermittelt. Die erforderlichen Dichten wurden pyknometrisch bestimmt. Ihre Zahlenwerte sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5  
Dichten der niedermolekularen primären Sulfochloride [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]

t °C	Sulfochlorid				
	Äthan-	Propan-1-	Butan-1-	Pentan-1-	Hexan-1
20	1,3592	1,2728	1,2169	1,1700	1,1283
25	1,3534	1,2672	1,2117	1,1650	1,1234
30	1,3475	1,2617	1,2064	1,1600	1,1186
35	1,3418	1,2561	1,2011	1,1550	1,1138
40	1,3360	1,2506	1,1959	1,1500	1,1090
45	1,3302	1,2452	1,1908	1,1450	1,1043

Tabelle 6  
Grenzflächenspannungen der niedermolekularen primären Sulfochloride [ $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

t °C	Sulfochlorid				
	Äthan-	Propan-1-	Butan-1-	Pentan-1-	Hexan-1
20	41,1	38,0	35,4	33,1	31,1
25	40,4	37,5	34,9	32,6	30,7
30	39,9	36,9	34,3	32,2	30,3
35	39,4	36,4	33,9	31,7	29,8
40	38,7	35,9	33,5	31,3	29,4
45	38,1	35,3	32,9	30,8	29,0

Die im Bereich von 20–50 °C bestimmten Grenzflächenspannungen sind in Tab. 6 aufgeführt. Sie zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur und lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

Äthansulfochlorid:	$\sigma_t = -0,1177 t + 43,43$
Propan-1-sulfochlorid:	$\sigma_t = -0,1074 t + 40,14$
Butan-1-sulfochlorid:	$\sigma_t = -0,0977 t + 37,33$
Pentan-1-sulfochlorid:	$\sigma_t = -0,0909 t + 34,90$
Hexan-1-sulfochlorid:	$\sigma_t = -0,0849 t + 32,80$

Der Temperaturkoeffizient der Grenzflächenspannung nimmt, wie zu erwarten war, mit zunehmender Kettenlänge ab und strebt einem Grenzwert zu. Die aus den Grenzflächenspannungen und ihren Temperaturkoeffizienten ermittelten Zahlenwerte für die molare Grenzflächenentropie  $K_E$  (Eötvös-konstante) sowie für die molare freie Grenzflächenenthalpie  $\sigma_M$ , den Parachor  $P_M$  und den molaren Oberflächenbedarf  $O_M$  sind in Tab. 7 zusammengestellt:

Tabelle 7

Grenzflächeneigenschaften der niedermolekularen primären Sulfochloride

Sulfochlorid	$K_E$ [erg · Mol <sup>-1</sup> Grad <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{M(20^\circ)}$ [erg · Mol <sup>-1</sup> ]	$P_M$	$O_M$ [cm <sup>2</sup> · 10 <sup>-9</sup> ]
Äthan-	2,03	853,4	239,6	1,75
Propan-1-	2,03	883,1	278,2	1,96
Butan-1-	2,06	902,5	314,0	2,15
Pentan-1-	2,05	917,2	349,9	2,34
Hexan-1-	2,01	930,6	386,6	2,52

Der nach HILDEBRAND und SCOTT<sup>9)</sup> als Maß für den inneren Druck definierte „Solubility Parameter“ ist sowohl aus der Verdampfungswärme als auch aus der Grenzflächenspannung zugänglich. Es gelten die Beziehungen:

$$\delta = \left( \frac{L_p - RT}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I)$$

bzw.

$$\delta = k' \left( \frac{\sigma}{V^{\frac{1}{3}}} \right)^{\frac{1}{2,33}} \quad (II)$$

$k'$  ist ein temperaturabhängiger Proportionalitätsfaktor; bei 25° hat er den Zahlenwert 4,1. In Tab. 8 sind die auf beiden Wegen ermittelten

Tabelle 8

„Solubility“ Parameter der niedermolekularen primären Sulfochloride bei 25°C

Sulfochlorid	$\frac{L_p - R}{V}$	$\delta_I$	$\frac{\sigma}{V^{\frac{1}{3}}}$	$\delta_{II}$
Äthan-	120	10,9	9,02	10,5
Propan-1-	107	10,3	7,88	9,9
Butan-1-	100	10,0	7,01	9,5
Pentan-1-	93	9,6	6,29	9,0
Hexan-1-	88	9,3	5,69	8,7

<sup>9)</sup> J. H. HILDEBRAND u. R. L. SCOTT, Solubility of Nonelectrolytes, New York 1950.

$\delta$ -Werte wiedergegeben (die  $L_p$ -Werte wurden aus den durch Extrapolation nach OTHMER erhaltenen Dampfdruckkurven gewonnen).

Wie zu ersehen ist, wird die empirische Beziehung zwischen Verdampfungswärme und Grenzflächenspannung auch von den Sulfochloriden mit guter Annäherung befolgt.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen folgt, daß die Sulfochloride sich weitgehend wie „normale Flüssigkeiten“ verhalten.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1962.