

Kinetik und Mechanismus des thermischen Zerfalls der Alkansulfohalogenide, 5. Mitt.:

Der thermische Zerfall des Äthansulfochlorids bei hohen
Temperaturen*

Von

G. Geiseler und P. Herrmann**

Sektion Chemie der Universität Leipzig, Bereich Physikalische Chemie

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Dezember 1969)

Mit Hilfe einer dynamischen Meßeinrichtung wurde unter adiabatischen Bedingungen die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von Äthansulfochlorid bei Temp. zwischen 700 und 800° C gemessen. Der Zerfall gehorcht dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten läßt sich darstellen durch die Gleichung

$$k = 1,26 \cdot 10^{13} \exp (-46\,000/RT) \text{ sec}^{-1}.$$

Aus den kinetischen und analytischen Ergebnissen folgt in Übereinstimmung mit energetischen Betrachtungen, daß der homogene Zerfall des Sulfochlorids radikalischer Natur ist, aber sehr wahrscheinlich nicht über Ketten verläuft.

Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Alkane Sulphonyl Halides, V: Thermal Decomposition of Ethane Sulphonyl Chloride at High Temperatures

A flow system was used for the measurement of the rate of thermal decomposition of ethane sulphonyl chloride at temperatures between 700 and 800°C under adiabatic conditions; a first-order law was found. The temperature dependence of the rate constant can be expressed as

$$k = 1.26 \cdot 10^{13} \exp (-46\,000/RT) \text{ sec}^{-1}.$$

Kinetic and analytic data as well as energetic considerations suggest a radical non-chain character of the decomposition

* 4. Mitt. s.¹⁰.

** Dissertation P. Herrmann, Karl Marx-Universität, Leipzig 1968.

Frühere kinetische Untersuchungen über die thermische Zersetzung aliphatischer Sulfochloride, insbesondere des Äthansulfochlorids, haben ergeben, daß der Zerfallsprozeß radikalischer Natur ist^{1, 2}. Bei höheren Temperaturen verläuft er homogen, bei tieferen heterogen; und hier zweifelsfrei über Radikalketten. Ob im Gebiet des homogenen Zerfalls ebenfalls Radikalketten reaktionsbestimmend sind, ließ sich nicht eindeutig klären. Für das Auftreten von Ketten sprachen die inhibierende Wirkung zugesetzten Äthylens und die aus energetischen Daten abgeschätzte Länge der Ketten. Es könnten jedoch hierbei auch Ketten vorgetauscht sein, wenn entweder die inhibierende Wirkung von Resten des Tieftemperaturmechanismus herrührt oder die berechnete Kettenlänge auf unzulänglichen energetischen Größen beruht. Zur Klärung dieser Frage wurde der Zerfall des Äthansulfochlorids bei wesentlich höheren Temperaturen, u. zw. im Bereich von 700 bis 800° C, unter dynamischen Bedingungen untersucht. Verläuft der Zerfall tatsächlich über Ketten, so müßte in diesem Temperaturbereich der Prozeß in eine offene Reaktionsfolge übergehen, was eine Zunahme der Aktivierungsenergie zur Folge hätte.

Experimenteller Teil

Geschwindigkeitsmessungen der thermischen Zersetzung des Äthansulfochlorids bei den genannten Temp. erfordern Verweilzeiten unter 10⁻² sec. Da eine isotherme Reaktionsführung dann praktisch unmöglich ist, wurde eine weitgehend adiabatisch arbeitende Meßanordnung unter Verwendung eines Rohrreaktors³ benutzt; die Ermittlung des Reaktionsablaufs erfolgte aus dem Temperaturprofil längs des Reaktionsrohres. Die Abweichungen vom exakten adiabatischen Verlauf sind rechnerisch korrigiert worden. Als Reaktionsgefäß diente ein Quarzrohr von 25 cm Länge und 0,5 cm lichter Weite, als Vorheizer eine 7 m lange Quarzspirale von 1 cm Querschnitt. Beide waren durch ein kugelförmiges Zwischenstück verbunden. Hierdurch sollte der bei dem Aufheizen des Trägergases entstehende Temperaturgradient quer zur Strömungsrichtung beseitigt werden. Mit einem Reaktor dieser Dimensionierung ergaben sich Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 6 und 100 m/sec; sie entsprechen dem Übergangsgebiet von laminarer zu turbulenter Strömung. Dadurch konnte sowohl eine praktisch augenblickliche Durchmischung erreicht als auch störende Turbulenz vermieden werden. Durch einen elektrisch beheizten Kupferblock wurde das Reaktionsgefäß auf die Versuchstemp. gebracht. Eine Regeleinrichtung ermöglichte eine Temperaturkonstanz von $\pm 4^\circ$ C. Vom oberen Ende des Quarzrohres war das zur Messung der Temperatur im Reaktionsraum dienende PtRh-Pt-Thermoelement hindurchgeführt. Es konnte mit Hilfe eines Synchronmotors bei Einhaltung konstanter Geschwindigkeit (7 bis

¹ G. Geiseler und H. Reinhardt, Z. physik. Chem. [N. F.] **28**, 24 (1961).

² G. Geiseler und R. Kuschmiers, Z. physik. Chem. [N. F.] **28**, 33 (1961).

³ L. Crocco, J. Glassman und J. E. Smith, J. chem. Physics **31**, 506 (1959).

10 cm/min) durch die Reaktionszone bewegt werden. Die Vergleichsstelle befand sich im Kupferblock. Das Thermoelement war zum Schutz gegen die

aggressiven Reaktionsprodukte mit einer dünnwandigen Kappe aus V2A-Stahl versehen. Infolge der dadurch bedingten Trägheit des Thermoelementes mußten die gemessenen Temperaturen korrigiert werden.

Abb. 1 vermittelt Einzelheiten über den Aufbau der Apparatur.

Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgte durch Bestimmung des Druckabfalls in geeichten Kapillaren, wobei ein konstanter Anfangsdruck aufrechterhalten wurde. Es war eine Meßgenauigkeit von $\pm 3\%$ gewährleistet. Die Dosierung des Sulfochlorids erfolgte aus einem zylindrischen Gefäß, auf dem ein konstanter, aber regelbarer Argon-Druck ruhte. Von hier aus floß das Sulfochlorid mit gleichbleibender Geschwindigkeit durch eine Fritte in den vor der Porzellan-kapillare befindlichen Verdampfungsraum (Abb. 2). Die Zufuhr des Sulfochlorids in den vorgeheizten Trägergasstrom erfolgte durch eine Kapillare, in der durch einen zusätzlichen Trägergasstrom eine so hohe Strömungsgeschwindigkeit aufrechterhalten wurde, daß keine nennenswerte vorzeitige Zersetzung auftrat.

Das Äthansulfochlorid ist wie früher hergestellt worden und war durch folgende Daten gekennzeichnet: $n_D^{20} = 1,4532$, $d_4^{20} = 1,360$. Als Trägergas diente sehr reines techn. Argon, das maximal 30 ppm Sauerstoff und 40 ppm Wasser enthielt. Es wurde ohne zusätzliche Reinigung verwendet, zumal aus früheren Untersuchungen² bekannt war, daß Sauerstoff auf den thermischen Zerfall einen nur sehr geringen Einfluß ausübt.

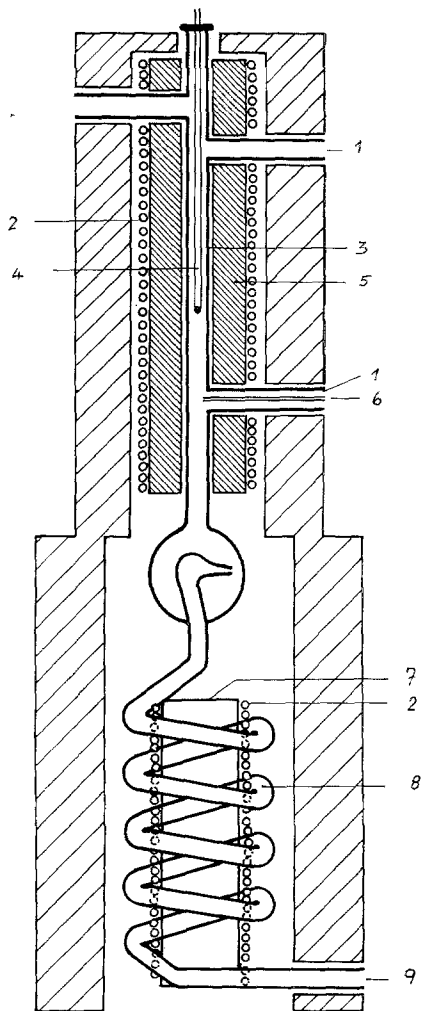


Abb. 1. 1 Druckmessung, 2 Heizwicklung, 3 Reaktionsrohr, 4 Thermoelement, 5 Kupferblock, 6 Kapillare (Substanzzufuhr), 7 Keramikrohr, 8 Vorheizspirale, 9 Trägergaszufuhr

Für die gaschromatographischen qualitativen und halbquantitativen Analysen der Zerfallsprodukte wurden eine 2,5-m-Silicagelsäule und eine 4 m-Dibutylphthalatsäule verwendet; als Trägergas diente Wasserstoff.

Auswertung der Messungen

Wandtemperatur

Aus der Heizleistung und der Wärmeleitfähigkeit läßt sich durch Abschätzung zeigen, daß es bei Temperaturen um 800° C auch bei Verwendung von Kupfer nicht möglich ist, einen Temperaturgradienten im

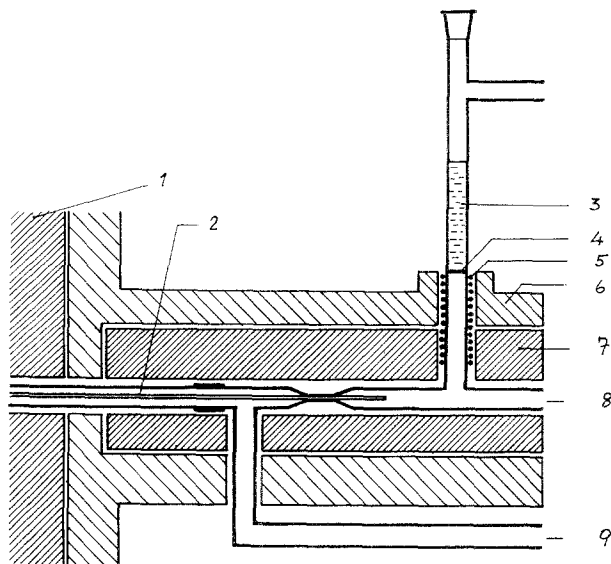


Abb. 2. 1 Kupferblock, 2 Kapillare, 3 Substanz, 4 Fritte, 5 Heizwicklung, 6 Isolation, 7 Aluminiumblock, 8 Trägergaszufuhr, 9 Druckmessung

Metallblock zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurde für die Berechnung des Wärmeüberganges aus der Differenz zwischen Wandtemperatur und Gastemperatur die Wandtemperatur im strömungslosen Zustand punktweise über die gesamte Länge der Bohrung ermittelt.

Verweilzeit

Die Verweilzeit des durch das Reaktionsrohr strömenden Gases ergibt sich, wenn Druck und Temperatur nicht konstant sind, gemäß der Gleichung

$$t = \int_0^l \frac{1}{w} dl \quad (1)$$

(t Verweilzeit, w Strömungsgeschwindigkeit, l Rohrlänge)

Da der Temperaturverlauf punktweise gegeben war, wurde Gl. (1) nach der Trapezformel numerisch integriert; die Ermittlung der Druckwerte erfolgte durch lineare Interpolation, wobei der unterschiedliche Strömungswiderstand für die verschiedenen Lagen des Thermoelementes Berücksichtigung fand. Die Verweilzeit an der Stelle l des Reaktionsrohres ergibt sich damit zu

$$t = \frac{1}{760} \left[p_0 + \frac{1}{2} \Delta p_0 + \frac{1}{2} \frac{L-l}{L} \Delta p_n + \frac{1}{2} \left(\frac{L-l}{L} \right)^2 (\Delta p_n - \Delta p_0) \right] \sum \frac{1}{w_0} \frac{298}{T} \Delta t \quad (2)$$

(hierin bedeuten: p_0 Absolutdruck am Eingang des Reaktionsrohres, Δp_0 Druckabfall, wenn das Thermoelement sich in der Ausgangsstellung und Δp_n , wenn es sich in der Endstellung befindet, L Gesamtlänge der Reaktionszone, l Stelle, an der sich das Thermoelement während des Meßvorganges befindet, w_0 Strömungsgeschwindigkeit, auf Normalbedingungen umgerechnet, und T Temperatur in °K).

Trägheit des Thermoelementes

Weil das Thermoelement wegen des notwendigen Korrosionsschutzes sich als ziemlich träge erwies, mußte die gemessene Temperatur korrigiert werden. Die Korrektur erfolgte in guter Näherung durch die Gleichung

$$T = T_{\text{gem}} + A \frac{dT_{\text{gem}}}{d\tau}. \quad (3)$$

Die Konstante A wurde experimentell aus Messungen bei unbewegtem Thermoelement ermittelt; es ergaben sich in Abhängigkeit von der Reynoldsen Zahl folgende Mittelwerte:

Rey	A_0
500—1200	10,0
1200—2200	7,3
2200—3500	6,0

Durch Abschätzung der Wärmekapazität des Thermoelementes und des Wärmeüberganges zwischen dem strömenden Gas und dem Thermoelement ließen sich die Beziehung (3) und die Zahlenwerte für A auch theoretisch bestätigen. In der Nähe der Substanzzufuhr ergaben sich deutlich niedrigere Werte für die Konstante, wahrscheinlich wegen der dort stärkeren Turbulenz. Dem wurde durch den Ansatz

$$A = A_0 (1 - 0,4 e^{-0,25 l}) \quad (4)$$

Rechnung getragen.

Da der dem Meßprinzip zugrunde liegende adiabatische Reaktionsverlauf nicht genügend exakt geführt werden kann, mußte der Wärmeübergang zwischen dem strömenden Gas und der Rohrwand rechnerisch berücksichtigt werden. Der Wärmeübergang läßt sich in guter Näherung beschreiben durch die Gleichung

$$\frac{dT}{dt} = K(T - T_w) \frac{p_0}{p} \quad (5)$$

mit

$$K = \frac{4\alpha}{C_p \rho_0 d} \quad (6)$$

(T Gastemperatur, T_w Wandtemperatur, ρ_0 Dichte des Trägergases, α Wärmeübergangszahl zwischen Gas und Rohrwand, C_p mittlere Molwärme des Gases bei 1 atm, d Durchmesser des Reaktionsrohres).

Weil die in dieser Beziehung auftretenden Konstanten nicht genügend genau bekannt sind und der Anteil der Wärmestrahlung zwischen Quarzrohr und Kupferblock nicht quantitativ erfaßbar ist, wurde die Konstante K experimentell aus Messungen ohne Substanz bestimmt. Ebenso wie bei der Korrekturkonstante für die Thermoelementträgheit ließ sich auch für die Wärmeübergangskonstante die Abhängigkeit des Abstandes von der Substanzzufuhr durch die Funktion

$$K = K_0(1 + e^{-0,25l}) \quad (7)$$

darstellen.

Da die Wärmeübergangskonstante entscheidend in die Ergebnisse eingeht, mußte weiterhin deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der in Gl. (6) auftretenden Größen⁴ ergibt sich, wenn die nur geringe Temperaturabhängigkeit der Molwärme vernachlässigt wird, in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen

$$K \sim \frac{\alpha}{\rho} \sim T^{1,75}. \quad (8)$$

Auf 1000° K bezogen, errechnen sich folgende Mittelwerte:

Rey	K
500—1200	77 ± 3
1200—2200	108 ± 4
2200—3500	134 ± 8

⁴ J. d'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag 1949.

Aus der Verknüpfung der Gl. (5) und (7) ergibt sich:

$$\frac{dT}{dt} = K_0 (1 + e^{-0,25 t}) (T - T_w) \frac{p_0}{p}. \quad (9)$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (8) folgt durch numerische Integration nach der Trapezformel für die Korrektur des Wärmeüberganges die Gleichung

$$T_{\text{kor}} = T + \sum K \left(\frac{T}{1000} \right)^{1,75} \cdot (1 + e^{-0,25 t}) \frac{p_0}{p} (T - T_w) \Delta t. \quad (10)$$

Auf diese Weise wird der Temperaturverlauf erhalten, wie er bei streng adiabatischer Reaktionsführung auftreten würde.

Berechnung der kinetischen Daten

Für nichtisotherme Reaktionen sind die gebräuchlichen kinetischen Zeitgesetze wegen der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nicht anwendbar. Da im vorliegenden Fall die Temperaturänderungen innerhalb einer Messung relativ gering waren, wurde das folgende Iterationsverfahren angewendet. Allgemein gilt für eine chemische Reaktion

$$kt = f(c). \quad (11)$$

Gehört sie der *Arrheniusschen* Gleichung, so folgt:

$$k_{T+\Delta T} = k_T \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\Delta T} \right) \right]. \quad (12)$$

Aus der Verknüpfung beider Gleichungen ergibt sich:

$$k_{T+\Delta T} t = k_T \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\Delta T} \right) \right] t = f(c)_{T+\Delta T}. \quad (13)$$

Wird als neue Variable

$$\exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\Delta T} \right) \right] t = t^* \quad (14)$$

eingeführt, so gilt:

$$k_T \cdot t^* = f(c)_{T+\Delta T}. \quad (15)$$

Da sich die Temperatur innerhalb einer Messung verändert, muß Gl. (14) in differentieller Form verwendet werden

$$\Delta t^* = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\Delta T} \right) \right] \Delta t. \quad (16)$$

Hieraus folgt durch Integration nach der Trapezformel:

$$t^* = \sum \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta T} \right) \right] \Delta t. \quad (17)$$

Nichtisotherme Messungen können demzufolge durch Umrechnung der Verweilzeiten in die Funktion t^* nach Gl. (17) unter Benutzung der für isotherme Messungen gültigen Gleichungen ausgewertet werden. Dazu ist jedoch die Aktivierungsenergie erforderlich. Zur Auswertung der vorliegenden Messungen diene in 1. Näherung der aus den früheren Messungen erhaltene Wert von 48 kcal/Mol. Durch Iteration wurde der wirkliche Wert bestimmt; es zeigte sich, daß hierzu bereits der 1. Schritt ausreichte.

Verläuft der thermische Zerfall auch bei hohen Temperaturen nach 1. Ordnung, so gilt

$$\frac{dc}{dt} = -kc. \quad (18)$$

Wird für die Konzentration

$$c = \rho \cdot \gamma$$

gesetzt (ρ Dichte und γ Molenbruch der Substanz), so ergibt sich:

$$\rho \frac{d\gamma}{dt} + \gamma \frac{d\rho}{dt} = -\rho\gamma k. \quad (19)$$

Für die Reaktionswärme Q gilt

$$Q = \frac{C_p}{\gamma} (T_\infty - T). \quad (20)$$

(C_p mittlere Molwärme der Mischung, T_∞ Endtemperatur bei völliger Zersetzung.)

Hieraus folgt:

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{C_p}{Q} \frac{dT}{dt}. \quad (21)$$

Weiterhin ist:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = -\frac{\rho}{T} \frac{dT}{dt}. \quad (22)$$

Durch Verknüpfung der Gl. (20), (21) und (22) mit Gl. (19) wird Gl. (23) erhalten

$$\frac{T_\infty}{T} \frac{1}{T_\infty - T} \cdot \frac{dT}{dt} = k. \quad (23)$$

Setzt man weiterhin $\frac{T_\infty}{T} \approx 1$ — dies ist gerechtfertigt, weil sich die Temperatur innerhalb einer Messung relativ nicht sehr stark verändert —, so ergibt sich

$$\frac{dT}{T_\infty - T} = k dt \quad (24)$$

und durch Integration

$$\ln(T_\infty - T) = \ln(T_\infty - T_0) - kt. \quad (25)$$

Durch Bestimmung von T_∞ und Wertepaaren von T und t können somit k und $T_\infty - T_0$ ermittelt werden. Wesentlich für die exakte Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ist eine möglichst genaue Bestimmung der Endtemperaturen. Bei den meisten Messungen war kein längerer Bereich konstanter Endtemperatur erreichbar; die Endtemperatur wurde daher iterativ ermittelt. Zur Berechnung der Ausgleichsgeraden Gl. (25) und der Konstanten in 1. Näherung diente das arithmetische Mittel der letzten Temperaturwerte. Mit den so gewonnenen Zahlenwerten von k und T_0 wurden dann aus den letzten Temperaturen nach Gl. (25) die Endtemperaturen berechnet. Darauf erfolgte dann durch Ausgleichsrechnung die endgültige Bestimmung der kinetischen Daten. Mit dem hierbei erhaltenen Wert ist außerdem die Reaktionsenthalpie der Zersetzung mit Hilfe der Gl. (26) zugänglich

$$\Delta H = \frac{C_p (T_\infty - T_0)}{c}. \quad (26)$$

Meßergebnisse

Wenn der thermische Zerfall bei den hier untersuchten Temperaturen wie bei den tieferen nach 1. Ordnung erfolgt, muß sich eine Gerade ergeben, wenn $\ln(T_\infty - T)$ gegen t aufgetragen wird. Daß dies zutrifft, geht aus Abb. 3 hervor. In Abb. 4 sind sämtliche Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Wie trotz der relativ großen Streuung zu ersehen ist, wird die *Arrhenius*sche Gleichung befolgt. In Anbetracht der Streuung wurde der Einfluß von Konzentration, Druck und Strömungsgeschwindigkeit auf die Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten einer eingehenden Betrachtung unterzogen. Eine Konzentrations- und Druckabhängigkeit konnte nicht nachgewiesen werden, lediglich die Strömungsgeschwindigkeit führt bei den niedrigsten Geschwindigkeiten (6 m/sec) zu einer merklichen Abweichung der Geschwindigkeitskonstanten nach tieferen Werten. Offensichtlich ist hier die Vernachlässigung der Einflüsse des laminaren

Strömungsverlaufs als Ursache anzusehen. Durch Ausgleichsrechnung ergaben sich die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor zu:

$$E = 45,8 \pm 4,0 \text{ kcal/Mol}$$

$$\lg A = 13,1 \pm 0,9$$

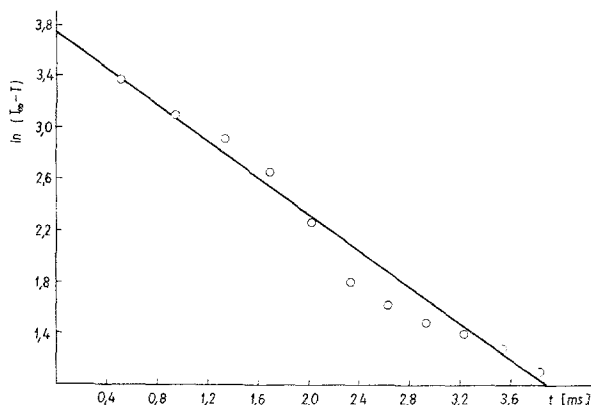


Abb. 3. $\ln (T_\infty - T)/T$ -Abhängigkeit

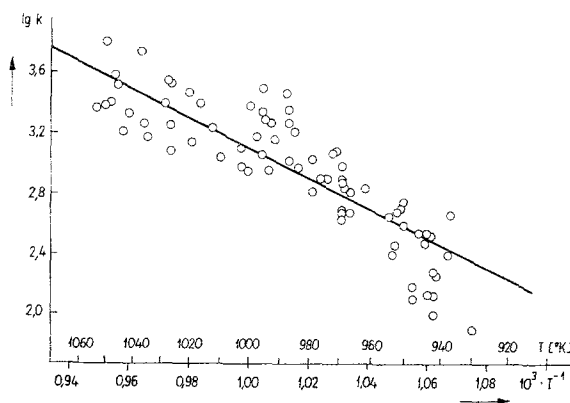


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten

Diese Werte stimmen recht gut mit den früher bei 630—670° K. gewonnenen ($E = 46,6 \text{ kcal/Mol}$ und $\lg A = 13,0$) überein.

Eine Fehleranalyse ergab, daß der Fehler eines Einzelwertes der Geschwindigkeitskonstanten etwa $\pm 30\%$ beträgt. Damit im Einklang steht die mittlere Streuung der Werte bei der Ausgleichsrechnung nach der Arrheniusschen Gleichung von etwa $\pm 40\%$. Die Fehler bei der Temperaturmessung und bei der Ermittlung der Wärmeübergangs-

korrektur sind die maßgebenden Fehler, daneben haben die Extrapolation der Endtemperatur und Einflüsse der Strömungsgeschwindigkeit für die Genauigkeit der kinetischen Daten Bedeutung, während alle anderen Fehlerquellen, insbesondere die Einflüsse der übrigen Korrekturen, vernachlässigbar sind.

Mit Hilfe der Gl. (26) berechnet sich die Reaktionsenthalpie bei der Zersetzungstemperatur zu: $\Delta H = 9 \pm 4$ kcal/Mol.

Aus den gaschromatographischen Analysen der Zersetzungsprodukte ergaben sich die in Tab. 3 aufgeführten Zahlenwerte. Sie beziehen sich sämtlich auf SO_2 , die einzige schwefelhaltige Verbindung.

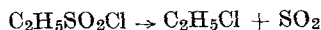
Tabelle 3. Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte bezogen auf $c_{\text{SO}_2} = 1$

Verbindungen	310°	380°	600°	680°	750° C
C_2H_6	0,23	0,16	0,07	0,005	0
C_2H_4	0,19	0,43	0,71	0,65	0,76
HCl	1,2	0,7	1,3	0,7	0,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	0,11	0,04	0,02	0	0
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	0,05	0,05	0	0	0
H_2	0	0,001	0,001	0,003	0,01

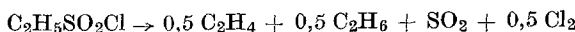
Aus den Zahlenwerten ist zu ersehen, daß bei 680—750° C die Pyrolyse des Äthansulfochlorids fast quantitativ gemäß



verläuft. Bei tieferen Temperaturen gewinnen die Parallelreaktionen



und



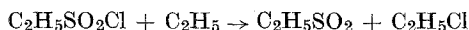
an Bedeutung.

Diskussion der Ergebnisse

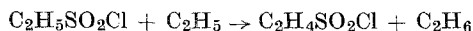
Aus den früheren und den vorliegenden Ergebnissen kann geschlossen werden, daß der Zerfall im homogenen Bereich bei tiefen und hohen Temperaturen offensichtlich nach dem gleichen Mechanismus erfolgt. Da er über einen so großen Temperaturbereich der *Arrheniusschen* Gleichung gehorcht, erscheint es notwendig zu überprüfen, ob der Zersetzungsprozeß — wie ursprünglich angenommen — über Ketten abläuft. Wenn Ketten auftreten, dann müßten sie wesentlich länger sein, als früher abgeschätzt worden ist. Kurze Ketten sind mit Sicherheit auszuschließen, denn dann müßte die Reaktion in einen unimolekularen

Zerfallsprozeß übergehen, was eine Zunahme der Aktivierungsenergie zur Folge hätte.

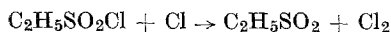
Ein Hauptargument für die Annahme eines Kettenmechanismus war die Reaktion des Sulfochlorids mit aus Azoäthan erzeugten Äthylradikalen unterhalb der Zersetzungstemperatur gewesen. Dabei bildete sich neben SO_2 ausschließlich Äthylchlorid². Das bedeutet, daß die Reaktion



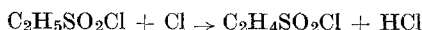
gegenüber der Reaktion



stark bevorzugt ist. An Hand analoger Reaktionen⁵ läßt sich abschätzen, daß die Differenz der Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen gering sein muß, so daß sich die Relation zwischen ihnen bei Temperaturänderung nur wenig verschieben wird. Analog kann angenommen werden, daß auch die Reaktion



gegenüber der Reaktion



bevorzugt ist. Bei einer Kettenreaktion müßten somit Äthylchlorid und Chlor als Hauptreaktionsprodukte entstehen. Daß tatsächlich Äthylen und Chlorwasserstoff gebildet werden, deutet darauf hin, daß die Reaktion zwischen Radikalen und Sulfochlorid nicht wesentlich zum Reaktionsablauf beiträgt, das heißt, daß die Reaktion nicht über Ketten verläuft.

Da die Normalbildungsenthalpien der Sulfohalogenide, mit deren Hilfe genauere energetische Betrachtungen möglich wären, nicht bekannt sind, ist eine exakte Berechnung der Dissoziationsenergien nicht möglich. Mit Hilfe der Hydrolysewärmen⁶ können aber Differenzen von Energiewerten zwischen Äthansulfochlorid und -fluorid berechnet werden. Unter Verwendung der Standardbildungsenthalpien von SO_2 und H_2O ⁷ sowie den Verdampfungsenthalpien der beiden Sulfohalo-

⁵ A. F. Trotman-Dickenson und E. W. R. Steacie, J. chem. Physics **19**, 329 (1951); E. W. R. Steacie, Atomic and free radical reactions, Vol. II, Reinhold, 1954.

⁶ P. Herrmann, J. Sawistowsky und G. Geiseler, Z. Chem. **7**, 118 (1967).

⁷ Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. II. Band, 4. Teil, Springer-Verlag 1961.

genide⁸ ergeben sich die Bildungsenthalpien der gasförmigen Verbindungen zu:

$$\begin{aligned}\Delta H (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl})_g &= \Delta H_{\text{Sre}} + 48,0 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta H (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{F})_g &= \Delta H_{\text{Sre}} + 2,2 \text{ kcal/Mol}.\end{aligned}$$

ΔH_{Sre} bedeutet die Bildungsenthalpie der flüssigen Sulfonsäure, deren Zahlenwert nicht bekannt ist.

Mit Hilfe der Bildungsenthalpien der auftretenden Radikale^{7, 9} erhält man für die Spaltung in die drei Bruchstücke gemäß



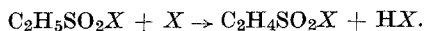
die Summen der Dissoziationsenergien zu

$$\begin{aligned}D (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}) &= -\Delta H_{\text{Sre}} - 64,9 \text{ kcal/Mol} \\ D (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}) &= -\Delta H_{\text{Sre}} - 29,1 \text{ kcal/Mol}.\end{aligned}$$

Nach den in früheren Arbeiten^{2, 10} vorgeschlagenen Kettenmechanismen ergibt sich die Aktivierungsenergie der Bruttoreaktion zu

$$E = \frac{1}{2} (\Sigma D + E' + E'').$$

E' bedeutet die Aktivierungsenergie der Teilreaktion



Sie beträgt für das Sulfochlorid etwa 7 kcal/Mol und für das Sulfofluorid 6 kcal/Mol. E'' , die Aktivierungsenergie der Kettenabbruchreaktion, liegt bei 0 kcal/Mol. Für den Fall einer Kettenreaktion ergeben sich damit die Aktivierungsenergien zu

$$E (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}) = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Sre}} - 29$$

$$E (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}) = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Sre}} - 11,5.$$

Für die Differenz der Aktivierungsenergien resultiert ein Wert von $\Delta E = 17,5$ kcal/Mol. Aus den experimentellen Messungen folgt jedoch ein Wert von 9 kcal/Mol^{2, 10}. Die experimentelle Unsicherheit beider

⁸ K. Quitzsch, C. Nowak, P. Winkler und G. Geiseler, J. prakt. Chem. [4] 20, 92 (1963).

⁹ C. T. Mortimer, Reaction heats and bond strengths, Pergamon Press 1962.

¹⁰ G. Geiseler, P. Herrmann, J. Neumann und D. Kühn, Z. physik. Chem. [N. F.] 36, 347 (1963).

Werte ist mit ± 2 kcal/Mol zu bewerten, so daß die Abweichung weit außerhalb des Meßfehlers liegt und darauf hindeutet, daß der früher angenommene Kettenmechanismus nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Aus der experimentell ermittelten Reaktionsenthalpie der Zersetzung des Sulfochlorids bei 780°C ($\Delta H = 9$ kcal/Mol) errechnet sich die Bildungsenthalpie des Sulfochlorids mit Hilfe der thermodynamischen Daten der Zerfallsprodukte^{7, 9} zu

$$\Delta H (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl})_{1000^\circ\text{K}} = -64 \text{ kcal/Mol.}$$

Unter der weitgehend erfüllten Voraussetzung der Temperaturunabhängigkeit der Dissoziationsenergien folgt hieraus für die Summe der Dissoziationsenergien

$$\Sigma D = 71 \text{ kcal/Mol.}$$

Einen ähnlichen Wert liefert das Inkrementverfahren von Cox¹¹. Der fehlende Inkrementbetrag für die S—Cl-Bindung wurde aus der Standardbildungsenthalpie des Sulfochlorids¹² berechnet. Die Abschätzung ergab für die Normalbildungsenthalpie $\Delta H (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl})_{298} = -92$ kcal/Mol und für die Summe der Dissoziationsenergien

$$\Sigma D = 75 \text{ kcal/Mol.}$$

Auch die Inkrementmethode von Szabó¹³ führt zu einem vergleichbaren Wert. Die zur Berechnung der einzelnen Dissoziationsenergien benötigten Grundwerte für die (SO₂)—C- und (SO₂)—Cl-Bindung waren aus den Standardbildungsenthalpien mehrerer Sulfone sowie der entsprechenden Radikale^{14–16} und der Dissoziationsenergie des Sulfochlorids¹⁷ zugänglich. Es ergaben sich für die Dissoziationsenergien die nachstehend aufgeführten Werte:

$$\begin{aligned} D (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{—Cl}) &= 51 \text{ kcal/Mol,} \\ D (\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2) &= 20 \text{ kcal/Mol,} \\ D (\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2\text{Cl}) &= 59 \text{ kcal/Mol,} \\ D (\text{SO}_2\text{—Cl}) &= 22 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

¹¹ J. D. Cox, Tetrahedron [London] **18**, 1337 (1962); **19**, 1175 (1963).

¹² F. R. Bichowsky und F. D. Rossini, Thermochem. of the chem. subst., New York 1936.

¹³ Z. G. Szabó, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1083 (1957).

¹⁴ W. K. Busfield und K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc. **57**, 1044 (1961).

¹⁵ W. K. Busfield, K. J. Ivin und P. A. G. O'Hare, Trans. Faraday Soc. **57**, 1064 (1961).

¹⁶ H. Mackle und P. A. G. O'Hare, Tetrahedron [London] **19**, 961 (1963).

¹⁷ P. Huhn, T. Berces und Z. G. Szabó, Z. physik. Chem. [N. F.] **23**, 70 (1960).

Hieraus errechnet sich die Summe der Dissoziationsenergien des Sulfochlorids zu 71 bzw. 81 kcal/Mol.

Die drei auf völlig verschiedenem Weg erhaltenen Zahlenwerte zeigen eine befriedigende Übereinstimmung, so daß anzunehmen ist, daß sie dem wahren Wert recht nahe kommen. Unter Berücksichtigung des Grades ihrer Zuverlässigkeit ergeben sich als wahrscheinlichste Werte:

$$\begin{aligned} D(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{—Cl}) &= 51 \text{ kcal/Mol,} \\ D(\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2) &= 24 \text{ kcal/Mol,} \\ D(\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2\text{Cl}) &= 55 \text{ kcal/Mol,} \\ D(\text{SO}_2\text{—Cl}) &= 20 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

Hieraus folgt, daß die früher abgeschätzten Werte $D(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{—Cl}) = 58$, $D(\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2\text{Cl}) = 65$ und $D(\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_2) = 28$ kcal/Mol durchwegs zu hoch sind.

Aus den Dissoziationsenergien lassen sich die Aktivierungsenergien für die beiden möglichen Mechanismen — unimolekularer Zerfall und Kette — abschätzen:

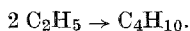
$$\begin{aligned} E_{\text{Kette}} &= 41 \text{ kcal/Mol,} \\ E_{\text{unimol.}} &= 51 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

Der Vergleich mit der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie von $E = 47$ kcal/Mol deutet zwar ebenfalls auf einen unimolekularen Zerfall hin, erlaubt aber keine eindeutige Entscheidung.

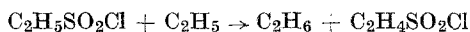
Unabhängig von den energetischen Verhältnissen kann die Frage, ob es sich bei der thermischen Zersetzung des Sulfochlorids um eine Kettenreaktion handelt oder nicht, an Hand der Reaktionsfähigkeit der auftretenden Radikale beantwortet werden. Durch Vergleich der Geschwindigkeiten der Kettenabbruchreaktionen und der Kettenfortpflanzungsreaktion läßt sich hierüber eine Aussage erhalten.

Es sei der Zerfall bei 600° C betrachtet: Reste des Tieftemperaturmechanismus können hier keine Rolle mehr spielen, andererseits tritt bei dieser Temperatur als Reaktionsprodukt in nennenswerten Mengen Äthan auf, das im Falle einer Kette aus Äthylradikalen durch Reaktion mit dem Sulfochlorid entstehen müßte. An Hand der Reaktionsfähigkeit der Äthylradikale, über die brauchbare Literaturangaben vorliegen, ist es möglich, einen Einblick in den Reaktionsablauf zu gewinnen. Die Zerfallskonstante der Pyrolyse beträgt bei 600° C etwa $k = 30 \text{ sec}^{-1}$; bei einer Sulfochloridkonzentration von $c = 10^{-4} \text{ Mol/l}$ — sie entspricht den Meßbedingungen — ergibt sich ein Bruttoumsatz von $3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$. Die Kettenlänge müßte bei dieser Temperatur größer als 10^2 sein, da sich bei kürzeren Ketten zwischen 750 und 800° C Abweichungen in den kinetischen Daten ergeben würden. Daraus resultiert ein maximaler Umsatz für die Abbruchreaktion von $3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$.

Als eine der möglichen Abbruchreaktionen ist zu betrachten die Rekombination



Ihre Geschwindigkeitskonstante beträgt $k = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}^{10}$. Sie führt aber nicht zu einem Zeitgesetz 1. Ordnung, so daß eine schnellere Abbruchreaktion wirksam werden muß, d. h., es wäre $k_{\text{Abbr.}} \gg 1,5 \cdot 10^{10} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$. Mit dem oben abgeschätzten maximalen Umsatz durch die Abbruchreaktion ergibt sich daraus die maximal mögliche Konzentration der Äthylradikale zu $c \ll 5 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/l}$. Für die vorstellbare Kettenfortpflanzung



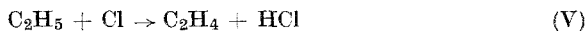
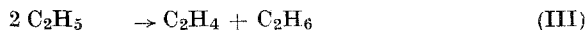
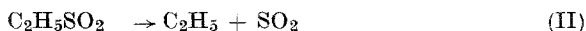
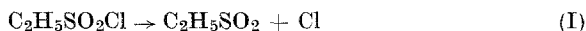
läßt sich aus ähnlichen Reaktionen¹⁰ abschätzen, daß der Frequenzfaktor in der Größenordnung von $10^8 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$ und die Aktivierungsenergie bei etwa 8 kcal/Mol liegen werden, d. h. die Geschwindigkeitskonstante betrage etwa $k_2 \approx 10^6 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$. Mit den oben berechneten Konzentrationen ergibt sich der maximale Umsatz

$$\left(\frac{dc}{dt} \right) = k_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}] [\text{C}_2\text{H}_5] \ll 5 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}.$$

Der tatsächliche Umsatz zu Äthan beträgt etwa 10% des Bruttoumsatzes, also $\approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$, liegt damit also wesentlich höher als der berechnete. Die Unsicherheit der obigen Abschätzung durch den Wert der Konstanten k_2 beträgt maximal eine Zehnerpotenz, so daß ziemlich eindeutig ist, daß bei 600°C die Kettenfortpflanzung wesentlich langsamer verläuft als die Rekombination. Danach wäre der Hochtemperaturmechanismus der Sulfochloridzersetzung keine Kettenreaktion. Sie ist erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen möglich.

Da die Pyrolyse des Sulfochlorids als offene Folge abläuft, in der die Folgereaktionen schneller sind als die Startreaktion, wird das Zeitgesetz nur von der Startreaktion bestimmt; aus diesem Grunde lassen sich über den Ablauf der Folgereaktionen keine genauen Aussagen machen.

Nachstehend sind die wichtigsten Teilvorgänge aufgeführt



Bei höheren Temperaturen hat die Reaktion (V) an der Gesamtreaktion den größten Anteil. Diese Reaktion ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden, ihre Existenz ist aber in Analogie zur Reaktion $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ durchaus plausibel; es ist wahrscheinlich, daß diese Reaktion eine höhere Stoßausbeute hat als die Reaktion (IV), da sie weniger exotherm ist, und infolge ihrer größeren Aktivierungsenergie besonders bei höheren Temperaturen dominiert. Unter Umständen verläuft Reaktion (IV) nur über Dreierstöße, so daß sie dann wesentlich langsamer als Reaktion (V) sein muß.

Reaktion (VI) hat eine sehr hohe Aktivierungsenergie und deswegen nur untergeordnete Bedeutung; durch diese Reaktion können die bei den höchsten Temperaturen nachgewiesenen Wasserstoffspuren erklärt werden.