

Pikrat: Fällt beim Vermischen der alkohol. Lösungen der Komponenten aus. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 189—190°.

Pikrolonat: In alkohol. Lösung dargestellt und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Schmp. 195—197°.

*N*-Benzyl-anabasin: Darstellung wie oben aus 7 g Magnesium, 39 g Jodmethyl, 45 g Anabasin und 35 g Benzylchlorid. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt ließ sich durch Vakuum-Destillation leicht in zwei Fraktionen zulegen: 1) 130–135° (7 mm) (Anabasin), 2) 169–171° (7 mm) (Benzyl-anabasin). Zur Reinigung wurde das rohe Benzyl-anabasin in 10-proz. Salzsäure gelöst, mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das wie üblich isolierte Produkt ging nun bei 170–171° (7 mm) farblos über und erstarrte über Nacht zu einer farblosen Krystallmasse. Schmp. 47–48°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 50% d. Th.

$[\alpha]_D^{20} = -22.5^\circ$  (0.886 g Sbst., in Alkohol zu 10 ccm gelöst).

0.2766 g Sbst.: 26.9 cm N (25°, 752 mm). — 0.1677 g Sbst.: 16.2 ccm N (25°, 752 mm)  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Ber. N 11.11. Gef. N 10.68, 10.60.

Pikrat: Dargestellt durch Zusammengießen alkohol. Lösungen der Komponenten und Umkristallisieren aus heißem Alkohol. Schmp. 185°.

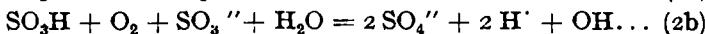
145. H. W. Albu und H. D. Graf von Schweinitz: Über die Bildung von Dithionat bei der Oxydation wäßriger Sulfit-Lösungen (V. Mitteil.<sup>1)</sup> über die Autoxydation).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie in Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 21. März 1932.)

Nachdem Baeckstroem<sup>2)</sup> den Verlauf der Sulfit-Autoxydation als kettenmäßig erkannt hatte, haben Franck und Haber<sup>3)</sup> den Mechanismus der Ketten behandelt. Sulfit wird, wie schon seit Titoff<sup>4)</sup> bekannt, durch die Gegenwart geringer Kupfersalz-Mengen ( $10^{-7}$  Mol/l) autoxydabel. Franck und Haber erkennen die Wirkung des Kupfer-Ions darin, daß es mit dem Anion des Sulfites unter Reduktion des Kupfer(II)-Ions zu Kupfer(I)-Ion Monothionsäure liefert:



welche mit den Gleichungen:



zu einer fortlaufenden Oxydations-Kette führt. Wir bezeichnen die einmalige Folge von (2) und (3), die 1 Mol.  $O_2$  verbraucht und 2 Mol. Sulfat liefert, als ein Kettenglied.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: F. Haber, Naturwiss. **19**, 450 [1931]; II. J. Franck u. F. Haber, Ber. Berl. Akad. Wiss. **1931**, 250; III. F. Haber u. H. Sachsse, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, 831 [1931]; IV. H. W. Albu u. P. Goldfinger, Ztschr. physikal. Chem. (B) (1931) (im Druck); vergl. auch F. Haber u. R. Willstätter, B. **64**, 2844 [1931].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1460 [1927]; Medd. K. Vetenskaps-Akad. Nobel-Inst. **6**, Nr. 15 u. 16 [1927]. <sup>3)</sup> I. c. <sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **45**, 641 [1903].

Die *Mcnothionsäure* ist eine unpaarige Substanz, deren Dimeres die stabile Dithionsäure ( $H_2S_2O_6$ ) darstellt. Im Verlaufe der Autoxydation ergibt jede Kette von  $n$  Gliedern  $2n$  Mol. Sulfat, aber höchstens  $\frac{1}{2}n$  Mol. Dithionsäure, wenn nämlich die *Monothionsäure*:



unter Abbruch zweier Reaktionsketten in Dithionsäure übergeht. Die Monothionsäure kann nämlich auch unter Abbruch der Reaktionskette verschwinden, indem sie Sulfat liefert, und das in doppelter Weise, erstens indem sie mit ungeladenem Hydroxyl reagiert:



oder durch die Reaktion der Disproportionierung, die aus 2 Mol. Monothionsäure 1 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. schweflige Säure hervorgehen läßt.

Je kleiner die stationäre Konzentration der Monothionsäure während des Verlaufes der Autoxydation bleibt, um so kleiner ist die Zahl, umso größer die Länge der Ketten und umso unbedeutender die Dithionsäure-Bildung im Vergleich zur Sauerstoff-Aufnahme.

Stoffe, welche mit Sulfit Dithionsäure liefern, sollten in Gegenwart von elementarem Sauerstoff die Autoxydation beschleunigen, und solche, deren Zusatz nach Baeckstroem<sup>5)</sup> die Autoxydation beschleunigt, sollten in Abwesenheit von elementarem Sauerstoff Dithionsäure (neben mehr oder weniger Sulfat) liefern.

Die übliche Darstellung von Dithionsäure ist die Einwirkung von Schwefel-dioxyd auf in Wasser suspendierten Braunstein. Sie liefert große Mengen dieser Säure. J. Meyer<sup>6)</sup> hat gezeigt, daß die Metalle der Eisengruppe in Form ihrer dreiwertigen Hydroxyde den Braunstein vertreten können. Baubigny<sup>7)</sup> hat sich eingehend mit ihrer Bildung bei der Reaktion zwischen Kupfer- resp. Silbersalzen einerseits und Sulfit andererseits beschäftigt. Friessner<sup>8)</sup> endlich brachte den Nachweis, daß die anodische Oxydation von Bisulfit nur Sulfat, diejenige von Sulfit mit oder ohne Zusatz von Alkali unter geeigneten Bedingungen aber Dithionsäure in erheblichem Umfange liefert.

Die analytische Bestimmung der Dithionsäure erfolgt nach einem von Baubigny<sup>9)</sup> angegebenen, sehr genauen Verfahren. Man entfernt das Sulfit und Sulfat mit Bariumchlorid in schwach alkalischer Lösung, fällt den Überschuß an Barium-Ionen mit Natriumcarbonat, versetzt das Filtrat mit festem Natriumcarbonat und -nitrat in reichlicher Menge, dampft ein und schmilzt im Platin-Tiegel bis zur Dünnlüssigkeit. Dabei wird das Dithionat zu Sulfat oxydiert, das als Bariumsulfat bestimmt wird.

## Alkalisulfit und Kupfer(II)-sulfat.

Wir haben die Versuche von Baubigny, die sich nur auf neutrales Sulfit (als Ausgangsmaterial) und auf die Dithionsäure-Ausbeute beschränken, bezüglich der pH-Abhängigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit ergänzt. Gibt man bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Alkalisulfit-Lösung Kupfersulfat, so verschwindet bei den benutzten Mengenverhältnissen augenblicklich die blaue Farbe des Kupfersulfates. Die eingetretene Reaktion besteht in saurer Lösung in der Bildung eines Komplexes aus Kupfer(II)-

<sup>5)</sup> *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobel-Inst.* 6, Nr. 15 [1927].

<sup>6)</sup> B. 84, 3606 [1901]; J. Meyer u. Schramm, Ztschr. anorgan. Chem. 182, 226 [1924].

<sup>7)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] **20**, 12 [1910]; Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 701 [1912].

<sup>8)</sup> Ztschr. Elektrochem. **10**, 265 [1904]. <sup>9)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] **20**, 22 [1910].

und Sulfit-Ion, an der grünlichgelben Farbe der Lösung erkennbar. Der Komplex ist haltbar und wird durch starkes Ätzalkali in blaues Kupfer(II)-hydroxyd und Sulfit zerlegt. In schwach alkalischer Lösung fällt Kupfer freiwillig als Kupfer(I)-hydroxyd, während Sulfit zu Dithionsäure oxydiert wird.

50 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -molaren Kupfersulfat-Lösung wurden zu 150 ccm einer wässrigen Lösung von Natriumsulfit und Schwefelsäure zugefügt, deren Zusammensetzung vor der Zugabe der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung wie folgt war:

1)  $m/_{30} \text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $n/_{30} \text{H}_2\text{SO}_4$ , folglich<sup>10)</sup>  $\text{p}_{\text{H}}$ , ca. = 4.5 (Anfangswert),

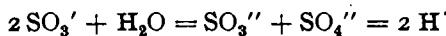
2)  $m/_{10} \text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $n/_{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ , .. .. = 4.5 .. ,

3)  $m/_{30} \text{Na}_2\text{SO}_3$ ; keine Säure, .. .. = 10 .. ,

4)  $m/_{10} \text{Na}_2\text{SO}_3$ ; keine Säure, .. .. = 10 .. ,

Es ist also bei 1 und 2 einerseits, bei 3 und 4 andererseits die Acidität, bei 1 und 3 einerseits und 2 und 4 andererseits die Sulfit-Menge gleich. Das Verhältnis der Gesamtmenge Sulfit zu Kupfer ist entweder 1 zu 1 (Versuch 1 und 3)) oder 3 zu 1 (Versuch 2 und 4)). Beim Vermischen mit der Kupfer-Lösung treten bei 1) und 2) sofort klare, gelbgrüne, beständige Lösungen auf, aus denen  $n/_{10}$ -Alkalihydroxyd das Kupfer als blaues  $\text{Cu}(\text{OH})$ , fällt, während das Filtrat frei von Dithionsäure gefunden wird. 3) und 4) geben gelbe, schlammige Niederschläge und eine grünlichgelbe Flüssigkeit, deren Farbe bei Versuch 3) bleibt, bei 4) in einigen Stunden verschwindet. Die Versuchsfüssigkeit von 3) ergibt mit Alkalihydroxyd einen grünen, die von 4) einen gelben Niederschlag ( $\text{CuOH}$ ), als ein Zeugnis davon, daß bei 3) partielle und bei 4) vollständige Reduktion des zugesetzten Kupfers(II) in Kupfer(I) erfolgt ist, während bei 1) und 2) gar keine Reduktion eintrat. Die Filtrate von 3) und 4), auf Dithionsäure verarbeitet, liefern bei 3) wenige Prozent, bei 4) 45 % der stöchiometrisch nach Gleichung 1 und 4 mit dem verwendeten  $\text{CuSO}_4$  darstellbaren Dithionsäure.

In saurer Lösung, d. h. im Beständigkeitssgebiet des Komplexes, bleibt nennenswerte Autoxydation<sup>11)</sup> aus. Die Reduktion von Kupfer(II) und die Oxydation von Sulfit zu Dithionsäure sind mit der Autoxydation des Sulfits auf das engste verknüpft. In alkalischer Lösung tritt eine Ausscheidung von  $\text{CuOH}$  ein. Für jedes Äquivalent dieses Hydroxydes, das aus der Lösung fällt, wird 1 Äquiv. Säure in der Lösung frei. Dieses Äquivalent kann 1 Äquiv. Dithionsäure sein. In diesem Falle ist die Aciditäts-Zunahme dieselbe, die wir erreichen, wenn wir einer entsprechenden Sulfit-Lösung 1 Äquiv.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entziehen und 1 Äquiv. freier starker Säure (Dithionsäure) zufügen. Treten aber statt Dithionsäure schweflige und Schwefelsäure auf, so wird ein zweites Äquivalent Säure nach:



entstehen. Im Falle 3) verursacht das Auftreten dieser  $\text{H}^+$ -Ionen schon bei einem geringen Umsatz eine starke  $\text{p}_{\text{H}}$ -Verschiebung. Dadurch wird die Reaktion gehemmt, und es entsteht wie in 1) und 2) der stabile Komplex. Dagegen ist im Falle 4) die Lösung durch den Sulfit-Überschuß stark gepuffert, und die Acidität, die den Kupfer(II)-sulfit-Komplex haltbar macht, wird erst erreicht, nachdem der wesentliche Umsatz zu Dithionsäure und zu Schwefelsäure abgelaufen ist. Ob das Verhältnis der Dimerisierung der Monothionsäure (Dithionsäure-Bildung) zu ihrer Disproportionierung (Umsetzung zu Schwefelsäure und schwefliger Säure) bei verschiedener Acidität dasselbe oder ein anderes ist, wird durch die mitgeteilten Versuche nicht entschieden. Hinsichtlich des Unterschiedes in den Dithionsäure-Ausbeuten

<sup>10)</sup> Kolthoff, Ztschr. anorgan. Chem. **109**, 70 [1920].

<sup>11)</sup> vergl. Reinders u. Vles, Rec. Trav. chim. Pays Bas **44**, 249 [1925].

decken sich Versuch 3) und 4) mit Beobachtungen von Baubigny. Auch bei ihm ließ eine Steigerung der Sulfit-Menge auf das Dreifache die Dithionat-Ausbeute auf über das 10-fache anwachsen.

### Alkalisulfit und Ferrichlorid.

Nach den Versuchen von J. Meyer steht die Bildung von Dithionsäure aus Eisen(III)-Salz und Sulfit fest. Aber ebenso fest steht die Unwirksamkeit des Eisen(III)-Salzes bei der Autoxydation des Sulfits. Der hierin im Sinne der Franck-Haberschen Anschauung liegende Widerspruch wird durch die Untersuchung der Umsetzungsgeschwindigkeit geklärt. Vermischt man nämlich Sulfit- und Eisen(III)-chlorid-Lösungen, so erhält man tiefrote, klare Lösungen, deren Farbe die Anwesenheit eines Eisen(III)-sulfit-Komplexes verrät. Die tiefroten Lösungen entfärben sich in den saureren Medien rascher (innerhalb von 3 Stdn.) als in den alkalischen (erst nach Tagen), während der Kupfer(II)-sulfit-Komplex nur in sauren Lösungen beständig ist und in alkalischen Lösungen Kupfer(II) momentan zu Kupfer(I) reduziert wird. Vergleicht man die jeweils günstigsten Bedingungen für die Reduktionsgeschwindigkeit beider Metalle, so wird die unvergleichlich kleinere Geschwindigkeit im Falle des Eisens deutlich und gibt eine ausreichende Erklärung für die Unwirksamkeit der Eisen(III)-Salze auf die Autoxydation des Sulfits. Aus den roten Lösungen fällt mit Ätzalkali Eisen(III)-hydroxyd. Je weiter das Verlassen des Eisenkomplexes fortschreitet, umso mehr Eisen(II)-hydroxyd mischt sich der Alkalifällung bei. Gleichzeitig mit dem Verlassen tritt im alkalischen Gebiet eine Trübung durch Abscheidung

Tabelle I.

Reaktion zwischen Natriumsulfit und Ferrichlorid.

| Versuchs-Nr. | ccm<br>$m/10$ - $\text{FeCl}_3$ | ccm<br>$m/10$ - $\text{Na}_2\text{SO}_3$ | ccm<br>$n/10$ -HCl                  | ccm<br>$n/10$ -KOH | P <sub>u</sub> d. Sulfit-<br>Lösung vor Zu-<br>gabe d. $\text{Fe}(\text{Cl}_3)_3$<br>(ver.) | Eigenschaften der Eisensulfit-<br>Lösungen nach: |   |  |                                     | mit<br>Alkali<br>fällt<br>aus d.<br>Lösung<br>nach<br>30 Stdn.                   | Ausbeute an<br>Dithionat |
|--------------|---------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------|---|--|---|--|-------------------------------------|--|--------------------------|
|              |                                 |  |                                     |                    |   | 0  | 3                                       | 18   | 30                                  |  |                          |
| 1            | 90                              | 90                                       | —                                   | 10                 | 12  | tiefrot  | —                                       | klar   | rot, klar                           | $\text{Fe}(\text{OH})_3$   | 50%                      |
| 2            | 90                              | 90                                       | —                                   | —                  | 10  | tiefrot  | etwas                                   | stärker  | fastfarb-<br>los, Nieder-<br>schlag | Gemisch<br>von $\text{Fe}(\text{OH})_3$<br>mit wenig<br>$\text{Fe}(\text{OH})_2$ | 44%                      |
| 3            | 90                              | 90                                       | 20                                  | —                  | 7.5   | rot  | stark,<br>ausge-<br>blieben,<br>getrübt | hellelbg<br>Niederschlag<br>von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | farblos                             | $\text{Fe}(\text{OH})_2$   | 53%                      |
| 4            | 90                              | 90                                       | 45                                  | —                  | 7.0   | schwach<br>rot                                   | ausgeblieben,                           | klar   | $\text{Fe}(\text{OH})_2$            | 43%  |                          |
| 5            | 80                              | 80                                       | 60                                  | —                  | 6.5   | schwach<br>rot                                   | ausgeblieben,                           | klar   | $\text{Fe}(\text{OH})_2$            | 36%  |                          |
| 6            | 50                              | 50                                       | $n/20$ -<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ | —                  | 4.5   | orange,<br>schwach<br>rot                        | ausgeblieben,                           | klar   | $\text{Fe}(\text{OH})_2$            | 46%  |                          |

von Eisen(II)-hydroxyd auf. Der freiwillige Zerfall der Komplexe verläuft also beim Eisen(III) wie beim Kupfer(II) unter Reduktion zu Eisen(II) bzw. Kupfer(I) unter Bildung von Dithionsäure, wenn auch die  $p_H$ -Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit die entgegengesetzte ist.

Tabelle 1 bringt eine Übersicht über die Eigenschaften der Lösungen und die Ausbeuten an Dithionsäure, bezogen auf das angewandte  $FeCl_3$ . Die Reaktion verläuft in saurer Lösung, in welcher die Ausführung der Dithionsäure-Bestimmung erst nach erfolgter Entfärbung vorgenommen wurde, zum größeren Anteil in Richtung der Sulfat-Bildung, und diese Sulfat-Bildung ergänzt die angegebene Dithionsäure-Bildung von rund 40 % zu 100 %. In alkalischer Lösung erfolgte die Dithionsäure-Bestimmung mit den noch roten, nur teilweise ausgebleichenen Lösungen. Die Beziehung der Dithionsäure-Ausbeute auf das angewandte  $FeCl_3$  kennzeichnet nur den Umsatz in einem willkürlich herausgegriffenen Zeitpunkt, zu welchem die Reaktion noch nicht ihr Ende erreicht hat. Die Ausbeute, die nach den angegebenen Zahlen nach der alkalischen Seite scheinbar nur wenig wächst, würde daher, wenn man ihren vollständigen Ablauf abwartete, mit steigender Alkalität erheblich zunehmen.

#### Natriumsulfit und Wasserstoffsuperoxyd resp. Kaliumpersulfat.

Von diesen beiden Oxydationsmitteln hat Baeckstroem gezeigt, daß sie, in kleinen Mengen zu einer Sulfit-Lösung in Gegenwart von Sauerstoff hinzugegeben, deren Autoxydation beschleunigen. Die mögliche Ausbeute an Dithionsäure konnte nach dem in der Literatur Bekannten jedenfalls nicht groß sein.

Am günstigsten schien eine Anordnung, bei der man in konzentrierte, mit N, durchgerührte Sulfit-Lösung (25 bzw. 15 g in 100 ccm) die verdünnte Lösung des Oxydationsmittels tropfenweise unter Luft-Ausschluß einlaufen ließ. Danach wurde in einem Teil der Flüssigkeit die Dithionsäure nach Baubigny (l. c.) bestimmt. Neben jedem Versuch wurde eine Blindprobe mit derselben Sulfit-Lösung unter Verwendung aller zur Analyse benötigten Chemikalien angestellt. Tabelle 2 gibt die erhaltenen Resultate.

Die normale Reaktion zwischen Sulfit und  $H_2O_2$  ist ohne Zweifel die Reaktion, welche nach der stöchiometrischen Gleichung 6 zu Sulfat führt:



Der Mechanismus dieses Vorganges ist undeutlich. Sicher ist nur, daß daneben die Bildung von Monothionsäure und deren Dimerisierung zu Dithionsäure in bescheidenem Ausmaße verläuft. Für den Nebenvorgang liegen folgende Gleichungen am nächsten:



daran anschließend:



In Tabelle 2 bringt Spalte 7 die Daten der Blindversuche, Spalte 9 die absolute, durch das Oxydationsmittel erzielte Dithionat-Menge, Spalte 11 endlich die prozentuale Ausbeute, bezogen auf die stöchiometrisch mögliche Ausbeute bei Verwendung des gesamten Oxydationsmittels zur Überführung des Sulfits in Dithionat.

Es fällt zunächst der hohe Betrag an Dithionat auf, welchen jeder Blindversuch ergibt. Er stammt aus dem Sulfit selbst, da die Analysen-Reagenzien von Dithionat frei befunden wurden. Das Sulfit ist also mit etwa 2—3 % Dithionat verunreinigt. Nach Abwaschen der etwas verwitterten Oberflächenschicht der Sulfit-Kristalle mit wenig Wasser wurde in den so gereinigten Krystallen der Dithionat-Gehalt gelegentlich um  $\frac{1}{2}$  geringer gefunden.

Ta-  
Versuche über die Bildung von Dithionat

| 1                   | 2                                       | 3  | 4  | 5     | 6   |
|---------------------|---|--|--|-------|---|
| Versuchs-<br>Nummer | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub><br>in g | gelöst<br>in<br>100 ccm                  | Menge des<br>zugesetzten<br>Oxydations-<br>mittels<br>ccm = ccm n/10 | Temp. | a<br>gefunden<br>BaSO <sub>4</sub><br>in mg |
| $H_2O_2$            |   |  |  |       |   |
| 1                   | 25                                      | H <sub>2</sub> O                         | 100 = 172  | 20°   | 56.0  |
| 2                   | 25                                      | "  | 100 = 230  | —2°   | 64.4  |
| 3                   | 25                                      | "  | 100 = 166  | —2°   | 60.8  |
| 4                   | 25                                      | "  | 200 = 220  | —2°   | 85.2  |
| 5                   | 25                                      | "  | 400 = 220  | 20°   | 55.5  |
| 6                   | 15                                      | n/100-<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 400 = 300  | 20°   | 61.5  |
| 7                   | 15                                      | "  | 400 = 300  | 20°   | 81.0  |
| $K_2S_2O_8$         |   |  |  |       |   |
| 8                   | 15                                      | n/100-<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 400 = 300  | 20°   | 121   |
| 9                   | 15                                      | "  | 400 = 300  | 20°   | 91.5  |
| 10                  | 15                                      | "  | 400 = 300  | 20°   | 100   |

Die durch  $H_2O_2$  und  $K_2S_2O_8$  erzielten Ausbeuten sind, wie nicht anders zu erwarten, sehr gering, bei Persulfat aber, dessen Wirksamkeit als Beschleuniger der Autoxydation die stärkere ist, immerhin deutlich größer als bei  $H_2O_2$ .

Man kann nach den Baeckstörenschen Ergebnissen ungefähr die zu erwartende Ausbeute an Dithionat auf folgendem Wege berechnen: Es ist wohl anzunehmen, daß die Kettenlänge einer einmal in Gang gesetzten Autoxydationskette unabhängig ist von dem Primärvorgang, der sie eingeleitet hat. Wenn also Baeckstroem bei seinen Licht-Versuchen Ketten von etwa 50000 Gliedern erhält, so werden unter denselben Bedingungen alle Ketten im Durchschnitt 50000 Glieder haben, mögen sie durch Licht, Kupfer oder Oxydationsmittel in Gang gesetzt sein. Eine Steigerung der stationären Konzentration der Radikale jedoch wird die Kettenlänge verkürzen, da die Wechselwirkung der Radikale (s. S. 730), welche die Ketten bricht, mit dem Quadrat des Radikal-Gehaltes wachsen wird. Nun zeigt Baeckstroem, daß das Verhältnis der durch das Oxydationsmittel eingetretenen Mehraufnahmen an elementarem Sauerstoff zu der Menge des zugefügten Oxydationsmittels klein, d. h. daß die scheinbare Kettenlänge klein (beim  $H_2O_2$  maximal 24, bei Persulfat 540—750 Glieder) ist, aber mit abnehmender Konzentration des Oxydationsmittels wächst. Das bedeutet, daß 1) nur ein kleiner Bruchteil des Zusatzstoffes kettenschaffend wirksam wurde, und daß 2) die durch denselben wirksamen Bruchteil hervorgerufene Sauerstoff-Aufnahme mit abnehmender Radikal-Konzentration tatsächlich zunimmt.

## Tabelle 2.

durch Oxydation vom Sulfit mit  $H_2O_2$  resp.  $K_2S_2O_8$ .

| 7   | 8   | 9  | 10   | 11               |
|---|-----|--|--|------------------|
| $\frac{b}{BaSO_4}$ aus<br>Blindversuch<br>in mg | a—b | Durch<br>Oxydations-<br>mittel<br>gebildetes<br>$Na_2S_2O_6$ in mg | angewendetes<br>$H_2O_2$ konnte<br>bilden Dithionat<br>in mg | Ausbeute<br>in % |

Zusatz.

|      |      |      |        |      |
|------|------|------|--------|------|
| 46.4 | 9.6  | 4.2  | 1771.6 | 0.24 |
| 45.6 | 18.8 | 8.3  | 2371   | 0.35 |
| 44.8 | 16.0 | 7.1  | 1710   | 0.42 |
| 49.5 | 35.7 | 15.7 | 2266   | 0.69 |
| 47.0 | 8.5  | 3.8  | 2266   | 0.17 |
| 49.0 | 12.5 | 5.5  | 3090   | 0.18 |
| 49.0 | 32.0 | 14.1 | 8240   | 0.17 |

Zusatz.

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 34.5 | 86.5 | 38.1 | 3090 | 1.23 |
| 34.5 | 57.0 | 25.1 | 3090 | 0.81 |
| 34.5 | 65.5 | 28.9 | 3090 | 0.84 |

Wir erwarten also entsprechend einer Mehraufnahme von 50000 Mol. Sauerstoff 1 Mol. Monothionsäure bzw.  $\frac{1}{2}$  Mol. Dithionsäure. Da aber 1 Mol. Oxydationsmittel ( $H_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$ ) nur zur Aufnahme von 24 bzw. 540—750 (scheinbare Kettenlänge) Molekülen Sauerstoff führt, erwarten wir für diese Oxydationsmittel nur eine Dithionat-Ausbeute im Verhältnis der scheinbaren zur wirklichen Kettenlänge. Diese Überschlags-Rechnung ergibt offenbar nur eine untere Grenze für die prozentische Bildung von Dithionsäure, indem die Kettenzahl durch das Oxydationsmittel erhöht und in der besprochenen Weise zu einer Verkürzung der tatsächlichen Kettenlänge führen wird. Der Monothionsäure liefernde Bruchteil des Oxydationsmittels berechnet sich so bei  $H_2O_2$  zu  $24/50000 = 48 \times 10^{-5}$  und bei Persulfat zu etwa  $640/50000 = 1280 \times 10^{-5}$  oder 0.05 bzw. 1.3%. Wir werden also als Mindestwert an Dithionsäure 0.025 bzw. 0.65% voraussehen. Ist die Einwirkung des Oxydationsmittels sehr rasch, so erhöht sich momentan die stationäre Konzentration der Radikale erheblich. Dadurch wird die Gliederzahl der Kette vermindert und die Dithionat-Ausbeute entsprechend erhöht. Dies ist besonders beim  $H_2O_2$  der Fall, weil hier die Oxydation praktisch augenblicklich verläuft, während beim Persulfat der Verlauf langsamer ist. Die wirklich gefundenen Werte sind bei  $H_2O_2$  rund 0.2% und beim Persulfat rund 1%, was diesen Überschlags-Rechnungen sehr gut entspricht.

Die Verbesserung der Ausbeute durch Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit werde erwähnt (Versuch 2, 3, 4), ohne darauf näher einzugehen, da bisher die Wirkung der Temperatur auf die Beschleunigung der Autoxydation durch Oxydationsmittel nicht untersucht worden ist.

## Anodische Oxydation von Sulfit.

Friessners Versuche über die anodische Oxydation von Sulfit in wäßriger Lösung und bei Abwesenheit von Sauerstoff beweisen, daß durch anodische Polarisation Dithionat neben Sulfat entstehen kann. Nach ihm ist die Ausbeute stark abhängig von der Acidität der Lösung und der Oberflächen-Beschaaffenheit der Platin-Anode, wenig abhängig jedoch von der Stromdichte. Die Ausbeute ist bei Verwendung neutralen oder alkalischen Sulfits ( $p_{\text{H}} = 10-14$ ) und einer glatten, anodisch vorpolarisierten Platin-Elektrode am besten (43 % der Strommenge). Bisulfit und frisch platinerte, also negativ (kathodisch) vorpolarisierte Anoden geben nur Sulfat.

Goldfinger und Graf von Schweinitz<sup>12)</sup> haben mit Hilfe der anodischen Polarisation in Gegenwart von Sauerstoff die Autoxydation einer Sulfit-Lösung beschleunigt. Ihre Ausführungs-Bedingungen entsprechen aber nicht ganz denen der Friessnerschen Versuche. Wir haben deshalb unter den Bedingungen der eben erwähnten Autoxydations-Versuche eine Dithionsäure-Bestimmung ausgeführt. Der Apparat wird von Goldfinger und Graf von Schweinitz näher beschrieben. Die Platin-Anode dient gleichzeitig zum Röhren der Sulfit-Lösung, welche sich in einem kurzen, luftdicht verschlossenen Rohr befindet. Ein Platinendraht ist als Kathode in einem engen Ansatzrohr untergebracht. Die Luft im Gefäß wird durch Stickstoff verdrängt. Die 50 ccm Versuchslösung enthalten 7.5 g Natriumsulfit (= 30 Millimol), das  $p_{\text{H}}$  ist 9.5, die Temperatur 8°. Ein Strom von 40 Milliamp. fließt bei mäßigen Umdrehungszahlen des Rührers 5 Stdn. lang. Die Analyse gab 2.45 Millimol (0.5716 g) Bariumsulfat aus Dithionat. Da 1 Mol. Monothionsäure 1 Mol. Bariumsulfat liefert, wurden also 2.45 Millimol Monothionsäure erzeugt. Die Strommenge (720 Coul.) würde genügen, um 7.46 Milli-äquiv. Monothionsäure zu liefern. Die Ausbeute an Dithionsäure beträgt demnach 33 %, ein Wert, der mit denen Friessners in guter Übereinstimmung steht.

## Zusammenfassung.

1. Die von Baubigny behandelte Einwirkung von Kupfer(II)-Ionen auf Alkalisulfit wird auf Säure-Abhängigkeit untersucht. In saurer Lösung (Beständigkeitsgebiet des Schwefeldioxyds und der Bisulfit-Ionen) erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reduktion der Kupfer(II)-Ionen und darum keine Oxydation des Sulfits, sondern lediglich Bildung eines durch die Farbe gekennzeichneten Kupfer(II)-sulfit-Komplexes. In alkalischer Lösung wird sofort Kupfer(I)-hydroxyd unter gleichzeitiger Entstehung von Dithionat und Sulfat gebildet. Die Einwirkung von Kupfer(II) auf Sulfit liefert in augenblicklicher Reaktion Dithionat in demselben  $p_{\text{H}}$ -Gebiet, in dem die Autoxydation des Sulfits verläuft. — 2. Bei der Einwirkung von Eisen(III)-chlorid auf Natriumsulfit entsteht bei allen benutzten Aciditäten ein roter Eisen(III)-Sulfit-Komplex, der in saurer Lösung wesentlich kurzelbiger ist als in schwach alkalischer und durch starkes Alkali in Eisen(III)-hydroxyd und Sulfit aufgespalten wird. Sich selbst überlassen, verblaßt er freiwillig unter Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) unter gleichzeitiger Oxydation des Sulfits zu Dithionsäure und Schwefelsäure. Eine momentan verlaufende Reduktion von Eisen(III) und Oxydation von Sulfit tritt hier niemals auf, und dieser Umstand erklärt die fehlende Beschleunigung der Autoxydation. — 3. Wasserstoffsperoxyd und Persulfat, deren Zusatz zu Alkalisulfit-Lösung deren Reaktion mit elementarem Sauerstoff vorübergehend beschleunigt, erzeugen in Abwesenheit von Sauerstoff neben Sulfat kleine Mengen Dithionsäure. — 4. Die von Goldfinger und Graf von Schweinitz beschriebene Beschleunigung der Oxydation des Sulfits im Anoden-Raum einer galvanischen Kette mit unangreifbarer Elektrode erfolgt unter denselben Verhältnissen, unter denen in Abwesenheit des elementaren Sauerstoffs die elektrochemische Oxydation des Sulfits zu Dithionat beobachtet wird. — 5. Die mitgeteilten Beobachtungen werden im Sinne der

<sup>12)</sup> Erscheint demnächst

von J. Franck und F. Haber vorgebrachten Vorstellung über die Natur der Baeckstroem'schen Autoxydations-Ketten gedeutet.

Hrn. Geheimrat Haber möchten wir auch an dieser Stelle für Anregung und Förderung dieser Arbeit unseren Dank aussprechen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Überlassung eines Forschungs-Stipendiums an den einen von uns (H. W. Albu), wodurch uns die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht wurde.

**146. Günther Schiemann und Wilhelm Roselius:  
Über aromatische Fluorverbindungen, X. Mitteil.: Höherfluorierte  
Diphenylverbindungen<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 19. März 1932.)

In der IV. Mitteilung<sup>2)</sup> der Verfasser wurden aus den Eigenschaften und Konstanten der drei isomeren Fluor-diphenyle Schlüsse gezogen auf den Einfluß, den aromatisch gebundenes Fluor in festen Verbindungen ausübt. Um die dort erhaltenen Ergebnisse an höherfluorierten Diphenylen zu prüfen, wurden zunächst die beiden noch fehlenden *symm.* Difluor-diphenyle dargestellt und mit dem früher eingehend bearbeiteten 4.4'-Difluor-diphenyl<sup>3)</sup> verglichen. Sie wurden aus den entsprechenden Diamino-diphenylen über die bemerkenswert beständigen Diphenylen-bis diazoniumborfluoride gewonnen. Für 2.2'-Difluor-diphenyl wurde von *o*-Nitranilin, für 3.3'-Difluor-diphenyl von *m*-Nitranilin ausgegangen.

Die klare Diazoniumsulfat-Lösung aus *o*-Nitranilin gab beim Versetzen mit einer Lösung von Kupferchlorür in konz. Salzsäure in der Kälte, entgegen den Angaben von F. Ullmann und L. Frentzel<sup>4)</sup>, hauptsächlich *o*-Chlor-nitro-benzol neben wenig 2.2'-Dinitro-diphenyl. Aber auch dieses *o*-Chlor-nitro-benzol vom Schmp. 32—33° ließ sich nach F. Ullmann und J. Bielecki<sup>5)</sup> durch Schmelzen mit Kupferpulver bei 240° in 2.2'-Dinitro-diphenyl überführen, das bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in guter Ausbeute 2.2'-Diamino-diphenyl lieferte.

Aus *m*-Nitranilin wurde durch Verkochen der Diazoniumchlorid-Lösung mit Kaliumjodid-Lösung nach P. Jacobson, F. K. Fertsch und F. Heubach<sup>6)</sup> *m*-Jod-nitro-benzol vom Schmp. 35—36° in 68-proz. Ausbeute erhalten. Dieses lieferte beim Schmelzen mit Kupferpulver nur in einer Ausbeute von 26% 3.3'-Dinitro-diphenyl vom Schmp. 200°, das mit Zinn und Salzsäure in guter Ausbeute zum 3.3'-Diamino-diphenyl reduziert wurde.

Nach dem Borfluorid-Verfahren der I. Mitteilung<sup>7)</sup> wurde aus 2.2'-Diamino-diphenyl Diphenylen-2.2'-bis diazoniumborfluorid in einer Ausbeute von 84% in hellgelben Krystallen vom Zers.-Pkt. 134° dargestellt und

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 397 [1931]. — Diese X. Mitteil. ist zugleich IV. Mitteil. über Fluorverbindungen des Diphenyls. Mitteil. I: B. **61**, 1403 [1928], II: B. **62**, 1805 [1929], III: B. **64**, 1332 [1931].

<sup>2)</sup> IV. Mitteil.: B. **62**, 1805 [1929].

<sup>3)</sup> Frühere Literatur: G. Schiemann u. E. Bolstad, B. **61**, 1403, Anm. 2 [1928].

<sup>4)</sup> F. Ullmann u. L. Frentzel, B. **38**, 725 [1905].

<sup>5)</sup> F. Ullmann u. J. Bielecki, B. **34**, 2176 [1901].

<sup>6)</sup> P. Jacobson, F. K. Fertsch u. F. Heubach, A. **303**, 338 [1898].

<sup>7)</sup> G. Balz u. G. Schiemann, B. **60**, 1186 [1927].