

384. Paul Baumgarten und Hugo Erbe: Mechanismen der Sulfit-Oxydation (III. Mitteil. über die Oxydation wäßriger Sulfit-Lösungen¹⁾).

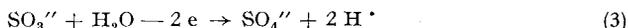
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin; vorgetragen in d. Sitzung am 10. Mai 1937.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1937.)

Bei der Oxydation wäßriger Sulfit-Lösungen entsteht außer Sulfat noch Dithionat, besonders reichlich bei der anodischen²⁾ und der durch KupferII-salze³⁾ bewirkten Oxydation, aber auch, wenn schon in geringem Ausmaße, bei Verwendung von Oxydationsmitteln wie Wasserstoffperoxyd und Persulfat⁴⁾. Zur Deutung der Dithionat-Bildung machten J. Franck und F. Haber⁵⁾ in Anlehnung an eine schon von Baubigny⁶⁾ geäußerte Anschauung die Annahme, daß durch das Oxydationsmittel Sulfit-Ionen zu den einfach geladenen Monothionsäure-Ionen $-\text{SO}_3'$ (mit einer Valenzlücke am Schwefel) entladen werden (Schema 1) und daß diese sich darauf zu Dithionat dimerisieren (Schema 2).



Ein anderer Reaktionsmechanismus wurde für den Fall der Sulfit-Oxydation durch KupferII-salze auf Grund der in der I. Mitteil.¹⁾ über die Sulfit-Oxydation gebrachten Ergebnisse diskutiert. Diese Ergebnisse machten es auch wahrscheinlich, daß die Dithionat-Bildung (zunächst bei der Oxydation durch Cuprisalze) nicht ein selbständiger, neben der Hauptreaktion, der Oxydation von Sulfit zu Sulfat, einhergehender Vorgang ist, sondern daß sie in enger Verbindung mit der Hauptreaktion steht. Diese muß daher über einen komplizierteren Reaktionsmechanismus verlaufen, als es nach dem allgemeinen Oxydations-Schema 3 den Anschein hat.



Die seinerzeit in bezug auf den Reaktionsmechanismus entwickelten Anschauungen müssen indessen, ebenso wie einige Annahmen von Franck und Haber, auf Grund der in vorliegender Arbeit gewonnenen Ergebnisse abgeändert werden. Ganz allgemein kann jetzt ein widerspruchsfreies Bild des Mechanismus der Oxydation von Sulfit sowohl bei Verwendung von KupferII-salzen als auch von anderen Oxydationsmitteln gegeben werden.

Dies wurde dadurch erreicht, daß man die Oxydation von Sulfit durch die verschiedensten Mittel ganz ähnlich, wie es bei der durch Kupfersalze bewirkten Oxydation beschrieben wurde, in Gegenwart von Stoffen, wie z. B. Pyridin, verlaufen ließ, die mit den bei der Umsetzung auftretenden unbeständigen Zwischenprodukten bevorzugt reagieren. Die hierbei entstehenden stabilen Verbindungen gestatten einen Rückschluß auf die Natur der Zwischenreaktions-Produkte und damit auch auf den Oxydationsmechanismus selbst.

Die zur Oxydation verwendeten Mittel waren außer KupferII-salzen: Kaliumpersulfat, Sulfomonopersäure, Wasserstoffperoxyd und

¹⁾ I. Mitteil.: P. Baumgarten, B. **65**, 1637 [1932]; II. Mitteil.: P. Baumgarten, B. **69**, 229 [1936].

²⁾ Foerster u. Friessner, B. **35**, 2515 [1902]; Friessner, Ztschr. Elektrochem. **10**, 265 [1904].

³⁾ Baubigny, Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 434, 701 [1912]; Ann. Chim. [9] **1**, 201 [1914]. ⁴⁾ H. W. Albu u. H. D. von Schweinitz, B. **65**, 729 [1932].

⁵⁾ Ber. Berl. Akad. Wiss. **1931**, 250; F. Haber, Naturwiss. **19**, 450 [1931].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 434 [1912].

der elektrische Strom. Als Indicatoren auf die intermediär auftretenden Reaktionsprodukte dienten neben Pyridin: Harnstoff, Dioxan und Glykokoll; aber auch anorganische Stoffe, wie Ammoniak, Borsäure, Alkalifluorid und Sulfit (im Überschuß) selbst, waren brauchbar. Um ihren Zweck erfüllen zu können, müssen diese Stoffe indessen in großen Konzentrationen angewendet werden.

Das gemeinsame Merkmal der als Indicatoren benutzbaren Substanzen ist ihr ausgesprochen koordinativ ungesättigter Charakter. Nur Stoffe dieser Art scheinen bei der Sulfit-Oxydation wirksam zu sein; denn bei koordinativ gesättigteren Verbindungen, wie Sulfat, Phosphat oder Carbonat, konnte ein entsprechender Einfluß nicht nachgewiesen werden.

Unter den wirksamen Stoffen nimmt Pyridin eine bevorzugte Stellung ein. Es übertrifft in bezug auf Vielfältigkeit der Wirkungsweise die anderen Substanzen bei weitem. Den Sulfit-Oxydationen unter Mitwirkung von Pyridin kommt daher bei der Aufstellung eines allgemeinen Mechanismus der Sulfit-Oxydation eine besondere Bedeutung zu. Sie sollen auch zunächst behandelt werden.

Bei ihnen kommt es nicht immer zu den gleichen Reaktionsprodukten. Diese sind vielmehr von den angewandten Oxydationsmitteln abhängig. Im Hinblick darauf lassen sich nun nach bisheriger Feststellung drei Typen von Sulfit-Oxydationen (s. Tab. 1) unterscheiden:

Tabelle 1.

Übersicht über die Reaktionsprodukte und ihre Ausbeuten bei der Oxydation von Sulfit durch verschiedene Oxydationsmittel in rein wäßriger Lösung und in Gegenwart verschiedener Zusätze. (Die in abgerundeten Prozenten angegebenen Ausbeuten sind, sofern nicht anders vermerkt, des besseren Vergleichs wegen auf das insgesamt oxydierte Sulfit bezogen.)

Oxydationsmittel	in wäßriger Lösung	bei Zusatz von		
		Pyridin	Ammoniak	Harnstoff
a) Kupfer II-salze ⁷⁾	SO ₄ '' 84	SO ₄ '' 30		
	S ₂ O ₆ '' 16	S ₂ O ₆ '' + - 10		
		C ₅ H ₅ N · SO ₂ · O 60		
Sulfomonoper-säure	SO ₄ '' 97	SO ₄ '' 89	SO ₄ '' 80	
	S ₂ O ₆ '' 3	S ₂ O ₆ '' + - 1	S ₂ O ₆ '' 1	
		C ₅ H ₅ N · SO ₂ · O 10	NH ₂ · SO ₂ · O' 19	
b) Kaliumpersulfat	SO ₄ '' 98	SO ₄ '' 62	SO ₄ '' 75 ⁹⁾	SO'' 64
	S ₂ O ₆ '' 2 ⁸⁾	S ₂ O ₆ '' 38	S ₂ O ₆ '' 1 ⁹⁾	S ₂ O ₆ '' 36
		[C ₅ H ₅ N · C ₅ H ₄ N]' 16 ⁹⁾	NH ₂ · SO ₂ · O' 24 ⁹⁾	
Elektr. Strom	SO ₄ '' 91	SO ₄ '' 58	SO ₄ '' 65	SO ₄ '' 70
	S ₂ O ₆ '' 9	S ₂ O ₆ '' 42	S ₂ O ₆ '' 20	S ₂ O ₆ '' 30
c) Wasserstoff-peroxyd	SO ₄ '' 99.6	SO ₄ '' 99.6		
	S ₂ O ₆ '' 0.4 ⁸⁾	S ₂ O ₆ '' 0.4		

⁷⁾ Das Verhältnis Cu²⁺:SO₃'' ist in allen Beispielen 2:1, mit Ausnahme bei Verwendung des Sulfit-Überschusses, wo Cu²⁺:SO₃'' = 2:8 (nach einem Versuch von Baubigny, Ann. Chim. [9] 1, 229 [1914]).

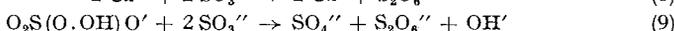
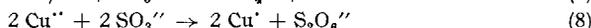
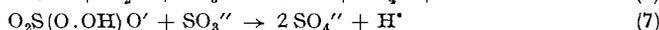
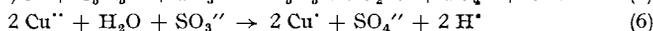
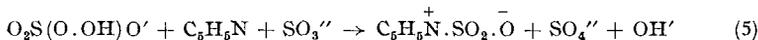
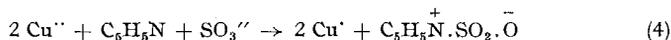
⁸⁾ Albu u. von Schweinitz, B. 65, 735 [1932]: Die an dieser Stelle angegebenen, auf das Oxydationsmittel bezogenen Ausbeuten sind hier auf das oxydierte Sulfit umgerechnet.

⁹⁾ auf Persulfat bezogen.

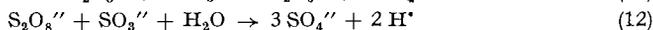
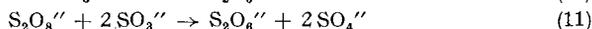
Tabelle 1 (Fortsetzung).

Oxydationsmittel	bei Zusatz von					
	Dioxan	Glykokoll	Borsäure	Sulfit (Überschuß)	Fluorid	Sulfat, Bi- carbonat, Phosphat
a KupferII-salze ⁷⁾	SO ₄ '' 52 S ₂ O ₆ '' 48			SO ₄ '' 18 S ₂ O ₆ '' 82		
b Kaliumpersulfat	SO ₄ '' 70 S ₂ O ₆ '' 30	SO ₄ '' 80 S ₂ O ₆ '' 20	SO ₄ '' 64 S ₂ O ₆ '' 36	SO ₄ '' 81 S ₂ O ₆ '' 19	SO ₄ '' 88 S ₂ O ₆ '' 12	SO ₄ '' 98—99 S ₂ O ₆ '' 1—2

a) Mit KupferII-salzen¹⁰⁾ oder Sulfomonopersäure bildet sich als charakteristisches Produkt im Sinne der Gleichungen 4 und 5 *N*-Pyridinium-sulfonsäure¹¹⁾, C₅H₅N⁺.SO₂.O⁻, d. i. eine Verbindung, die für gewöhnlich nur aus Pyridin und Schwefeltrioxyd oder dieses absplattendem Mitteln entsteht. Als weitere Produkte treten, etwa im Sinne der summarischen Gleichungen 6 bis 9, Sulfat und Dithionat auf.



b) Bei der anodischen und der durch Persulfat bewirkten Sulfit-Oxydation entsteht keine *N*-Pyridinium-sulfonsäure; dagegen ist hier die Ausbeute an nach Gleich. 10 und 11 gebildetem Dithionat (etwa 42 und 38%) um ein Vielfaches höher als unter sonst gleichen Bedingungen in Abwesenheit von Pyridin (etwa 9% bzw. 2%). Im übrigen bildet sich Sulfat (Gl. 3 und 12).



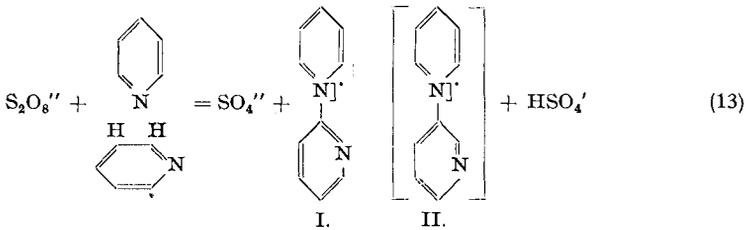
Bei der Oxydation mittels Persulfats — und nur hier — kommt es außerdem zur Bildung eines Gemisches von 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridiniumsalz (I und II). Diese Verbindungen entstehen nach dem Schema 13 auch bei der Oxydation von Pyridin mit Persulfat allein¹²⁾. Da aber hierbei die Reaktion über eine Stunde dauert, während sie in Anwesenheit von Sulfit in Sekunden abläuft, so muß im letzten Falle die oxydative Verkettung von Pyridin zu den Pyridyl-pyridiniumsalzen mit der zugleich

¹⁰⁾ P. Baumgarten, B. **65**, 1637 [1932].

¹¹⁾ P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926].

¹²⁾ P. Baumgarten u. E. Dammann, B. **66**, 1633 [1933]; P. Baumgarten, B. **69**, 1938 [1936].

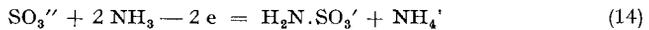
vor sich gehender Oxydation von Sulfrit in ursächlichem Zusammenhang stehen.



c) Mit Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel bildet sich auch in Gegenwart von Pyridin fast ausschließlich Sulfat. Das Auftreten von *N*-Pyridinium-sulfonsäure oder Pyridyl-pyridiniumsalzen wurde nicht beobachtet. Auch bewirkte in diesem Falle der Pyridin-Zusatz keine Erhöhung der an sich geringen Dithionat-Ausbeute (etwa 0.4%) in rein wäßriger Lösung.

Wird die Oxydation von Sulfrit durch die unter a und b angeführten Oxydationsmittel in Gegenwart der anderen oben aufgezählten Stoffe statt Pyridin vorgenommen, so bildet sich wie im Falle der anodischen Sulfrit-Oxydation in Pyridin-Lösung außer Sulfat nur noch Dithionat, und zwar in einer Ausbeute, die ebenfalls das Mehrfache von derjenigen in nur wäßriger Lösung (s. Tab. 1) beträgt.

Nur Ammoniak macht unter den erwähnten Stoffen eine Ausnahme. In seiner Anwesenheit entsteht, dem Schema 14 entsprechend, Amidosulfonsäure; so bei der Oxydation von Sulfrit durch Sulfomonopersäure, Persulfat und den elektrischen Strom, nicht aber durch Kupfersalze, da der Cupri-ammin-Komplex Sulfrit nicht zu oxydieren vermag.



Die Dithionat-Ausbeute wird mit Ausnahme bei der anodischen Oxydation durch den Ammoniak-Zusatz gegenüber der in rein wäßriger Lösung nicht erhöht.

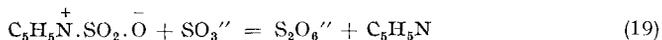
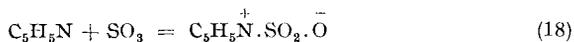
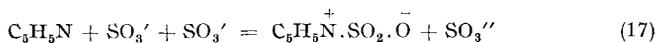
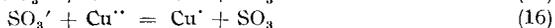
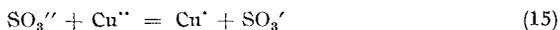
Wasserstoffperoxyd liefert auch in Gegenwart anderer Zusatzstoffe wie Pyridin das gleiche Ergebnis, also keine Beeinflussung der Sulfrit-Oxydation.

Weitere Versuchsergebnisse werden im Zusammenhang mit der theoretischen Auswertung der vorstehend gebrachten erörtert.

Zur Deutung der beschriebenen Versuche (zunächst unter Ausschluß der mit Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel durchgeführten) lag es nahe, die früher gegebene Erklärung¹³⁾ für den Verlauf der Sulfrit-Oxydation durch Cuprisalze in Anwesenheit von Pyridin sinngemäß heranzuziehen. Nach dieser Erklärung sollte entspr. den Gleichungen 15 bis 20 Pyridin mit den durch Sulfrit-Entladung entstandenen Monothionsäure-Ionen oder auch mit freiem, durch weitere Entladung von Monothionsäure-Ion gebildetem Schwefeltrioxyd *N*-Pyridinium-sulfonsäure, und weiterhin die *N*-Pyridinium-

¹³⁾ P. Baumgarten, I. Mitt.: B. 65, 1637 [1932].

sulfonsäure bzw. auch das primär gebildete freie Schwefeltrioxyd mit unumgesetztem Sulfit Dithionat ergeben.



Wie in vorliegender Arbeit indessen gezeigt wird, läßt sich die Dithionat-Bildung bei der in Gegenwart von Pyridin bewirkten Sulfit-Oxydation keineswegs auf eine Reaktion von koordinativ gebundenem oder freiem Schwefeltrioxyd mit unumgesetztem Sulfit, entsprechend den Gleichungen 19 und 20, zurückführen. Abgesehen von anderen in diese Richtung weisenden Befunden, spricht hiergegen die Tatsache, daß z. B. *N*-Pyridinium-sulfonsäure nur in alkalischer Lösung, nicht aber in saurer, mit Sulfit Dithionat zu bilden vermag¹⁴⁾, während bei der Sulfit-Oxydation auch in schwach saurer Lösung Dithionat in erheblicher Ausbeute entsteht. Freies Schwefeltrioxyd kommt für die Dithionat-Bildung aus dem gleichen Grunde nicht in Frage. Überdies konnte in besonderen Versuchen nachgewiesen werden, daß freies Schwefeltrioxyd, wenn es im Luftstrom durch eine Lösung von Sulfit geschickt wird¹⁵⁾, dieses auch in alkalischem Medium nicht zu Dithionat zu sulfonieren vermag, vermutlich wohl deshalb nicht, weil freies Schwefeltrioxyd im Gegensatz zum koordinativ gebundenen oxydierend wirkt, also Sulfit zu Sulfat oxydiert.

Bei der Sulfit-Oxydation mittels Persulfats könnte man besonders zur Erklärung der Bildung von Amido-sulfonsäure in ammoniakalischer Lösung an eine Reaktion (Gl. 21) denken, bei der Persulfat in Pyrosulfat übergeht, das nun auf das anwesende Ammoniak sulfonierend einwirkt¹⁶⁾. Diese



Möglichkeit müßte aber auch bei der mit Persulfat in ammoniakalischer Lösung durchgeführten Oxydation von anderen Stoffen wie Sulfit vorliegen. Eine Oxydation von Oxalat oder Wasserstoffperoxyd mit Persulfat unter entsprechenden Bedingungen lieferte indessen Amido-sulfonsäure auch nicht spurenweise.

Um weitere Anhaltspunkte für einen Reaktionsmechanismus der Sulfit-Oxydation zu gewinnen, wurde in orientierenden Versuchen¹⁷⁾ die Kinetik der Sulfit-Persulfat-Reaktion untersucht. Hierbei wurde bei Umsetzungen in alkalischen Lösungen annähernd konstant bleibender Hydroxylionen-Konzentration eine Reaktion zweiter Ordnung festgestellt. Folgerungen in bezug auf bestimmte Zwischenreaktionen ließen sich daraus aber nicht ableiten.

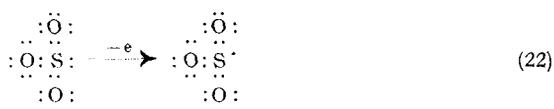
¹⁴⁾ P. Baumgarten, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1570.

¹⁵⁾ vergl. die entspr. Versuche einer Pyrosulfat-Bildung aus Sulfat und Schwefeltrioxyd in wäßriger Lösung, Baumgarten, B. **67**, 1100 [1934].

¹⁶⁾ Bildung von Amido-sulfonsäure, Baumgarten, B. **64**, 1502 [1931].

¹⁷⁾ Über Einzelheiten s. die Dissertat. von H. Erbe: Über den Mechanismus der Sulfit-Oxydation, Berlin 1937.

Eine bisher widerspruchsfreie Deutung der im vorstehenden geschilderten Ergebnisse, die alle Fälle der Sulfit-Oxydation (unter Verwendung der verschiedensten Oxydationsmittel und in Gegenwart aller in Frage kommenden Zusatzstoffe) umfaßt, läßt sich nun auf folgender Grundlage geben. Als einfachste Annahme, die schon durch das Auftreten von Dithionat nahe gelegt wird, drängt sich die auf, daß bei der Sulfit-Oxydation zunächst eine Entladung des Sulfit-Ions eintritt. Nach Franck und Haber soll diese am Schwefel erfolgen und hierbei das eine Valenzlücke am Schwefel aufweisende Ion der Monothionsäure ($-\text{SO}_3\text{H}$) liefern. Der Vorgang läßt sich am besten durch die Elektronen-Formulierung (Schema 22) wiedergeben. Durch die weitere Reaktion der Monothionsäure-Ionen werden dann, wie noch zu zeigen ist, Dithionat und auch Sulfat gebildet.



Indessen darf man die Bildung der *N*-Pyridinium-sulfonsäure oder der Pyridyl-pyridiniumsalze nicht ebenfalls einer Wirkung der Monothionsäure-Ionen zuschreiben, entstehen doch besagte Stoffe nicht bei allen in Anwesenheit von Pyridin verlaufenden Sulfit-Oxydationen. So liefert die anodische Oxydation von Sulfit in Wasser-Pyridin-Lösung außer Sulfat nur Dithionat, aber keine Spur von *N*-Pyridinium-sulfonsäure, während diese Verbindung bei der Oxydation mit KupferII-salzen Hauptprodukt ist. Da nicht einzusehen ist, warum im ersten Falle Monothionsäure-Ionen keine *N*-Pyridinium-sulfonsäure, im zweiten aber unter sonst gleichen Bedingungen gerade diese Verbindung bilden sollen, so wird man wohl zur Erklärung des Auftretens von *N*-Pyridinium-sulfonsäure die Reaktion eines anderen Zwischenproduktes als die von Monothionsäure-Ion mit Pyridin heranziehen müssen.

Als ein solches könnte nun ein Stoff fungieren, der ähnlich wie Monothionsäure-Ion durch Entladung von Sulfit entsteht, nur daß diese nicht am Schwefel, sondern am Sauerstoff, dem Schema 23 entsprechend, erfolgt. Zweckmäßig wird man das hierbei gebildete Radikal als Isomonothionsäure-Ion bezeichnen. Schon F. Haber und O. H. Wansbrough-Jones¹⁸⁾

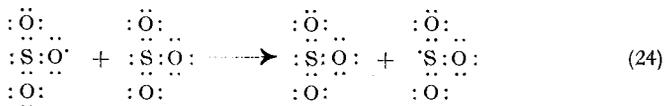


haben gelegentlich auf die mögliche Existenz einer am Sulfit-Sauerstoff entladenen Form neben der am Schwefel entladenen hingewiesen. In vorliegender Arbeit sollen nun beide Formen zur Deutung der beschriebenen Versuche herangezogen werden. Das Eintreten der Entladung am Schwefel oder Sauerstoff des Sulfits wird dabei als abhängig vom angewandten Oxydationsmittel angenommen, und zwar soll bei den Sulfit-Oxyda-

¹⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 18, 112 [1932].

tionen des Typs a, wo in Gegenwart von Pyridin *N*-Pyridinium-sulfonsäure als charakteristisches Produkt entsteht, Isomonothionsäure-Ion als Zwischenprodukt auftreten, bei denjenigen des Typs b mit Dithionat als dem kennzeichnenden Produkt hingegen Monothionsäure-Ion.

Diese Annahme wird aus folgendem Grunde gemacht: Sicherlich sind die Elektronenaffinitäten von Schwefel und Sauerstoff im Sulfit verschieden, wobei dem Sauerstoff die größere Elektronenaffinität zuzuschreiben ist. Daraus ergibt sich, daß zwar Isomonothionsäure-Ion Sulfit zu Monothionsäure-Ion zu entladen vermag (Schema 24), aber nicht umgekehrt Monothion-



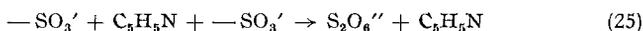
säure-Ion Sulfit zu Isomonothionsäure-Ion. Es darf daher erwartet werden, daß in dem Fall, wo primär Isomonothionsäure-Ion auftritt, sekundär Monothionsäure-Ion und damit auch dessen weitere Umsetzungsprodukte entstehen werden. Nähme man also entgegen der vorhin gemachten Aussage an, daß bei der anodischen Sulfit-Oxydation z. B. primär Isomonothionsäure-Ion gebildet werde, so müßten in Gegenwart von Pyridin nicht nur die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Isomonothionsäure-, sondern auch die mit Monothionsäure-Ion, also die Gesamtheit der bei den Sulfit-Oxydationen im Beisein von Pyridin möglichen Verbindungen: neben Sulfat und Dithionat auch *N*-Pyridinium-sulfonsäure, entstehen. Tatsächlich tritt nun aber *N*-Pyridinium-sulfonsäure im fraglichen Versuch nicht auf, sondern neben Sulfat nur Dithionat. Deshalb ist hierin als Primärprodukt auch nur Monothionsäure-Ion anzunehmen, das seinerseits Sulfit nicht zu Isomonothionsäure-Ion zu entladen vermag und somit auch nicht dessen Umsetzungsprodukte zu liefern braucht. Da andererseits bei der durch KupferII-salze in Anwesenheit von Pyridin bewirkten Sulfit-Oxydation außer Sulfat und Dithionat auch noch *N*-Pyridinium-sulfonsäure entsteht, so muß hier ein Primärprodukt auftreten, das mit Pyridin alle drei Produkte ergibt. Ein solches kann Isomonothionsäure-Ion sein, von dem allerdings vorauszusetzen ist, daß es sich in erster Linie mit Pyridin zu *N*-Pyridinium-sulfonsäure umsetzt und daß es dann noch entweder unmittelbar oder über Monothionsäure-Ion Sulfat und Dithionat bildet.

Was schließlich die Bildung der Pyridyl-pyridiniumsalze betrifft, die nur bei der in Gegenwart von Pyridin durchgeführten Oxydation von Sulfit mittels Persulfats beobachtet wurde, so muß hier noch eine (später zu besprechende) speziell dem Persulfat zukommende Wirkungsweise angenommen werden.

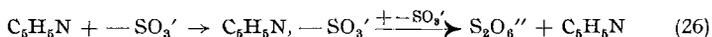
In welcher Weise erfolgt nun das Weiterreagieren von Monothionsäure- und Isomonothionsäure-Ionen zu den beobachteten Endprodukten?

Da bei der in Gegenwart von Pyridin verlaufenden Oxydation von Sulfit durch Persulfat oder den elektrischen Strom neben Sulfat Dithionat in weitaus größerer Ausbeute als in rein wäßriger Lösung entsteht, so muß man annehmen, daß das im Reaktionsgemisch befindliche Pyridin imstande ist, mit dem nach Schema 22 mutmaßlich auftretenden Primärprodukt Monothionsäure unter Bildung von Dithionat zu reagieren. Wahrscheinlich spielt

hier Pyridin die Rolle des bevorzugten Stoßpartners bei der Dimerisierung von Monothionsäure- zu Dithionat-Ion (Schema 25), wofür schon der Umstand spricht, daß es, wenn es wirksam sein soll, in beträchtlichen Konzentrationen vorliegen muß.



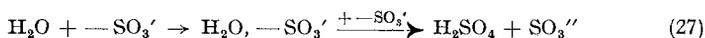
Von wesentlicher Bedeutung scheint dabei der koordinativ ungesättigte Stickstoff des Pyridins zu sein. Denn vermutlich kommt es zunächst zur Bildung einer instabilen Zwischenverbindung von Pyridin und Monothionsäure-Ion, die sich weiterhin mit einem zweiten Monothionsäure-Ion zu Dithionat umsetzt, wie das die Formulierung 26 rein schematisch ausdrückt. Die einfachste Annahme, daß Pyridin nur als Stoßpartner im Dreierstoß



nach 25 reagiert, ist nämlich schon deswegen unwahrscheinlich, weil das stark koordinativ ungesättigte Wasser nur zu sehr geringer Dithionat-Bildung Veranlassung gibt.

Auch bei den anderen wie Pyridin wirkenden Stoffen: Harnstoff, Dioxan, Glykokoll, Borsäure, Fluorid und Sulfit selbst, deren gemeinsames Kennzeichen, wie oben ausgeführt, ihr koordinativ ungesättigter Charakter ist, wird ein entsprechendes labiles Zwischenprodukt anzunehmen sein.

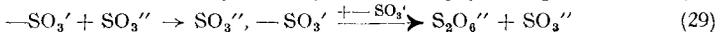
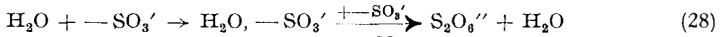
Auch Wasser, das gleichfalls koordinativ ungesättigt ist, sollte zur erhöhten Dithionat-Bildung Veranlassung geben. Das ist aber, wie gesagt, nicht der Fall: In rein wäßriger Lösung ohne die genannten Zusätze sind die Ausbeuten an Dithionat zumeist nur geringfügig. Der hier aufgezeigte Widerspruch ist indessen bloß scheinbar. Wie Pyridin und die anderen Substanzen ist auch Wasser zur Bildung einer Zwischenverbindung mit Monothionsäure-Ion befähigt (Schema 27); aber in ihr ist wegen des leicht beweglichen Protons die Möglichkeit einer Umlagerung gegeben, so daß es beim Zusammenstoß mit einem weiteren Monothionsäure-Ion unter Abgabe der überschüssigen Ladung zur Bildung von Schwefelsäure kommen muß. Im Endergebnis stellt dieser Vorgang eine unter Mitwirkung von Wasser verlaufende Disproportionierung von Monothionsäure-Ion zu Sulfit und Schwefelsäure dar.



Eine Disproportionierung dieser Art liegt nun wohl der Sulfat-Bildung bei der Sulfit-Oxydation durch die betrachteten Mittel, Persulfat und den elektrischen Strom, ganz allgemein zugrunde, also auch bei der Umsetzung in rein wäßriger Lösung. Der Reaktionsmechanismus der nach Bruttogleichung 3 verlaufenden Oxydation von Sulfit zu Sulfat stellt sich demnach als eine Folge der beiden durch (22) und (27) wiedergegebenen Reaktionen dar.

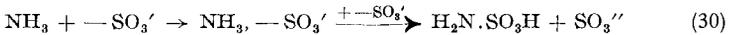
Da auch bei den in rein wäßriger Lösung durchgeführten Sulfit-Oxydationen außer Sulfat stets noch eine gewisse Menge Dithionat entsteht, so ist anzunehmen, daß sich Monothionsäure-Ion unter Mitwirkung von Wasser nicht nur disproportionieren, sondern außerdem, wenschon in geringerem Ausmaß, ähnlich wie unter Beteiligung von Pyridin oder dergl., dimerisieren kann (Schema 28). Weiterhin ist die Möglichkeit einer Umsetzung nach (29) gegeben, nach der das (koordinativ ungesättigte) Sulfit selbst als ein bevorzugter Stoßpartner bei der Dimerisierung fungiert oder

auch, was zum gleichen Ergebnis führt, an ihm sich eine Disproportionierung von Monothionsäure-Ion zu Dithionat und Sulfit vollziehen kann.



Für solche Möglichkeiten spricht der experimentelle Befund, daß auch bei der durch Persulfat bewirkten Sulfit-Oxydation mit einem großen Sulfit-Überschuß ähnlich hohe Dithionat-Ausbeuten erhalten werden wie mit Pyridin oder den sich entsprechend verhaltenden Stoffen, daß also Sulfit die Rolle dieser Verbindungen übernehmen kann.

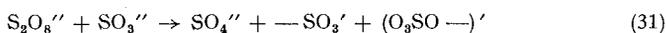
Ebenso wie die Wirkungsweise von Wasser ist die von Ammoniak aufzufassen. Da auch in dem aus Ammoniak mit Monothionsäure-Ion sich bildenden Anlagerungsprodukt (Schema 30) wegen der Protonen-Beweglichkeit im Ammoniak eine Umlagerung möglich ist, so wird bei der Entladung durch ein weiteres Monothionsäure-Ion die der Schwefelsäure entsprechende



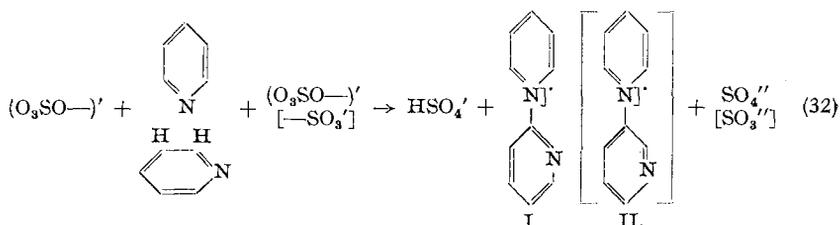
Ammoniak-Verbindung, d. i. Amido-sulfonsäure, entstehen. In Übereinstimmung mit der Annahme eines solchen Reaktionsmechanismus wird z. B. bei der mittels Persulfats in ammoniakalischer Lösung durchgeführten Sulfit-Oxydation Amido-sulfonsäure in Ausbeuten von 24% der nach Gleichung 14 stöchiometrisch möglichen, dagegen nur wenig Dithionat gebildet.

Auch bei der anodischen Oxydation ammoniakalischer Sulfit-Lösungen tritt Amidosulfonsäure auf. Doch ist hierbei die Dithionat-Ausbeute (s. Tab. 1) nicht entsprechend vermindert, sondern im Gegenteil höher als in rein wäßriger Lösung. Dieses Verhalten ist wohl auf die besonderen Verhältnisse bei der anodischen Oxydation zurückzuführen, wie sie u. a. durch die ortsgebundene Entladung des Sulfit-Ions an der Oberfläche der Elektrode und die hierbei auftretenden Beziehungen von Monothionsäure-Ion zum Elektrodenmaterial gegeben sind. Die so bedingte Wirkung könnte ähnlich der von Pyridin oder einer der anderen die Dithionat-Ausbeute erhöhenden Verbindung sein. Auf sie ist vermutlich auch die verhältnismäßig große Dithionat-Ausbeute bei der Elektrolyse rein wäßriger Sulfit-Lösungen zurückzuführen. Allerdings könnte sich hier noch der Umstand günstig auswirken, daß die frei werdenden Monothionsäure-Ionen im Verlauf der Elektrolyse an der Anode stets genügend Sulfit-Ionen für eine Reaktion unter Dithionat-Bildung nach Gleichung 29 vorfinden werden. Der zuletzt genannte Umstand bedingt vielleicht auch in Verbindung mit den schon erwähnten besonderen Verhältnissen bei der anodischen Entladung das von Friessner gefundene Ergebnis, daß die Dithionat-Ausbeute anscheinend von der Sulfit-Konzentration unabhängig ist. Die hier bestehenden Beziehungen sollen im Zusammenhang mit der oben besprochenen starken Erhöhung der Dithionat-Ausbeute durch Zusätze, wie Ammoniak, Pyridin und Harnstoff, in einer späteren Arbeit noch eingehend untersucht werden. Doch lassen die im vorliegenden mitgeteilten Versuchsergebnisse die Ähnlichkeit des Verlaufs der anodischen und der durch Persulfat bewirkten Sulfit-Oxydation schon klar erkennen, so daß die Auffassung eines gleichen Reaktionsmechanismus gerechtfertigt erscheint.

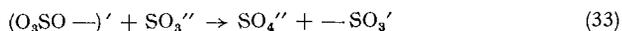
Die bisher diskutierten Reaktionsmöglichkeiten geben noch keine Erklärung für das Auftreten von Pyridyl-pyridiniumsalzen bei der in Gegenwart von Pyridin verlaufenden Persulfat-Sulfit-Umsetzung. Denn das Monothionsäure-Ion kommt hierfür ebensowenig wie das Isomonothionsäure-Ion in Frage; entstehen doch Pyridyl-pyridiniumsalze weder bei der elektrolitischen noch bei der durch Cuprisalze, sondern nur bei der durch Persulfat bewirkten Sulfit-Oxydation. Ihre Bildung muß daher mit einer Wirkung des Persulfates zusammenhängen, zumal auch dieses allein, ohne gleichzeitiges Vorhandensein von Sulfit, Pyridin zu Pyridyl-pyridiniumsalzen gemäß Schema 13 zu oxydieren vermag. Da dieser Vorgang aber, wie schon eingangs erwähnt, außerordentlich viel langsamer abläuft als in Anwesenheit von Sulfit, so muß im letzten Falle das Sulfit noch eine Rolle spielen. Die besteht vermutlich im Sinne der Gl. 31 darin, daß Sulfit aus Persulfat in beschleunigter



Reaktion unter Übergang in Monothionsäure-Ion Sulfat-Radikale in Freiheit setzt. Die Sulfat-Radikale führen nun, möglicherweise unter Beteiligung von Monothionsäure-Ionen, nach Schema 32 eine oxydative Verkettung von zwei Mol. Pyridin zu den beiden Pyridyl-pyridiniumsalzen (I und II) herbei.

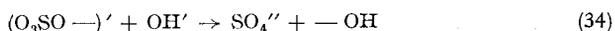


Als Konkurrenz-Reaktion haben wir den Vorgang der Gleichung 33 anzunehmen, d. i. eine Entladung von Sulfit zu Monothionsäure-Ion durch Sulfat-Radikal. Wegen dieser Umsetzung kann die Bildung von Pyridyl-pyridiniumsalzen auch nur dann Bedeutung erlangen, wenn Sulfit in nicht

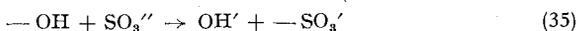


allzu großer Konzentration vorliegt, da sonst die Sulfat-Radikale vorwiegend zur Sulfit-Entladung verbraucht werden. Bei der Beobachtung des Verlaufs der in Anwesenheit von Pyridin vorgenommenen Persulfat-Sulfit-Umsetzung treten Pyridyl-pyridiniumsalze auch erst dann nennenswert in Erscheinung, wenn etwa 90% des Sulfits bereits oxydiert sind.

Bei alkalischer Reaktion der Lösung werden Sulfat-Radikale außerdem zur Entladung von Hydroxyl-Ionen (Gl. 34) verbraucht, denn die Zersetzungsspannung von Hydroxyl-Ion ist geringer als die von Sulfat-Ion.



So entstandenes Hydroxyl kann Sulfit zu Monothionsäure-Ion (Gl. 35) entladen. Eine andere Reaktion von Hydroxyl könnte vielleicht den Abfall



der Ausbeute an Dithionat bis zu dessen fast völligem Verschwinden bei der Sulfit-Oxydation durch Persulfat in alkalischer Wasser-Pyridin-Lösung

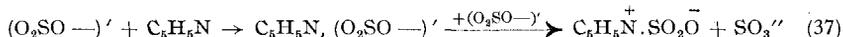
erklären, wenn man annimmt, daß Hydroxyl bevorzugt mit dem Anlagerungsprodukt von Monothionsäure-Ion an Pyridin nach Schema 36 unter



Bildung von Sulfat reagiert. Auch die anderen sonst zu Dithionat führenden Reaktionen könnten unter Mitwirkung von Hydroxyl ähnlich verlaufen. Bei der Sulfit-Oxydation durch Persulfat in ammoniakalischer Lösung sollten Hydroxyl-Radikale ebenfalls eine Rolle spielen und sich an der Entladung des Zwischenproduktes des Schemas 30 zu Amidosulfonat beteiligen.

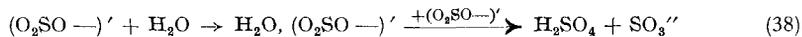
Ähnliche Reaktionen, wie sie dem Primärprodukt der anodischen oder mittels Persulfats durchgeführten Sulfit-Oxydation, dem Monothionsäure-Ion, zugeschrieben werden, dürften auch dem Isomonothionsäure-Ion, dem angenommenen Erstprodukt der durch Sulfomonopersäure oder Kupfer-salze bewirkten Sulfit-Oxydation, zukommen.

Die auffälligste Umsetzung des Isomonothionsäure-Ions ist die mit Pyridin zu *N*-Pyridinium-sulfonsäure, ein Vorgang, der dem Schema 37 gemäß als eine Disproportionierung an Pyridin aufgefaßt werden kann.



Man ist hier zu der Annahme gezwungen, daß das Addukt von Isomonothionsäure-Ion an Pyridin im Gegensatz zu dem von Monothionsäure-Ion zu einer Umlagerung fähig ist, so daß es bei der Entladung durch ein weiteres Isomonothionsäure-Ion zur Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure kommen kann.

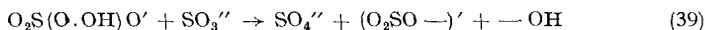
Die entsprechende Reaktion mit Wasser (Schema 38) führt zur Bildung von Schwefelsäure, wobei es gleich sein sollte, ob die Sulfit-Oxydation



in Anwesenheit von Pyridin oder in dessen Abwesenheit, in rein wäßriger Lösung, verläuft. Schema 38 gibt also in Verbindung mit Schema 23 die Auflösung der Bruttogleichung 3 einer Sulfit-Oxydation durch Sulfomonopersäure oder KupferII-salze.

Vermutlich wird hier Schwefelsäure auch über Monothionsäure-Ion, das sekundär als Folge der Sulfit-Entladung durch Isomonothionsäure-Ion (Schema 24) entstehen kann, nach dem Vorgang der Formulierung 27 gebildet werden.

Besonders bei der Sulfit-Oxydation durch Sulfomonopersäure könnte man mit dem Auftreten von Monothionsäure rechnen, wird doch der Oxydationsvorgang im wesentlichen im Sinne der Gleichung 39 verlaufen, wobei

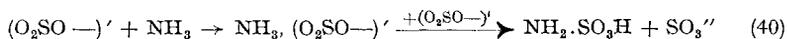


neben Isomonothionsäure-Ion freies Hydroxyl entsteht, das nun auch in den Reaktionsmechanismus eingreifen wird und u. a. Sulfit nach Gl. 35 zu Monothionsäure-Ion entladet. Sulfat-Radikale scheinen nicht aufzutreten, da Bildung von Pyridyl-pyridiniumsalzen nur zu einem an und für sich geringen Betrage beobachtet wird, wie sich diese etwa auch bei der Umsetzung von Sulfomonopersäure mit Pyridin allein bilden.

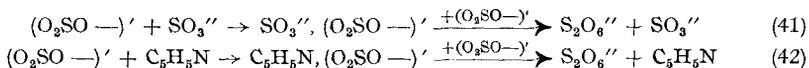
Die nach Gl. 39 entstehenden Produkte erklären auch am besten die bei der Sulfit-Oxydation durch Sulfomonopersäure erhaltenen Versuchsergebnisse: bei Anwesenheit von Pyridin die im Verhältnis zur Oxydation durch Cuprisalze geringere Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure und die

hierbei noch wesentlich kleinere Ausbeute an Dithionat. Beide Befunde finden ihre Deutung durch die Annahme einer zu Sulfat führenden Reaktion von Hydroxyl mit dem Anlagerungsprodukt von Isomonothionsäure-Ion an Pyridin, und zwar sowohl bei dem Vorgang des Schemas 37 als auch bei dem des später zu erörternden Schemas 42. Auch eine Reaktion von Hydroxyl mit sekundär gebildetem Monothionsäure-Ion, der Formulierung 36 entsprechend, führt zur Verminderung der Dithionat-Ausbeute.

Ebenso wie mit Wasser und Pyridin vermag Isomonothionsäure-Ion auch mit Ammoniak zu reagieren, allerdings nur in den Versuchen mit Sulfomonopersäure, da der Cupri-ammin-Komplex, wie eingangs erwähnt, Sulfid nicht zu oxydieren vermag. Im Sinne des Schemas 40 entsteht Amidosulfonsäure.



Für die Dithionat-Bildung stehen mehrere Reaktionsmöglichkeiten des Isomonothionsäure-Ions zur Auswahl. Entweder könnte es sich zu diesem Zwecke ähnlich wie an Pyridin und Wasser an Sulfid disproportionieren (Schema 41) oder, wie das auch beim Monothionsäure-Ion angenommen wird, unter Mitwirkung von Stoßpartnern, wie Wasser, Sulfid, Pyridin oder ähnlich wirkenden Stoffen, nach Schema 42 (mit Pyridin als Beispiel) dimerisieren, wobei im letzteren Falle also bezüglich der Rolle der wirksamen Substanzen

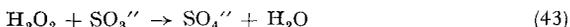


ähnliche Betrachtungen gelten wie bei der entsprechenden Dimerisierung von Monothionsäure-Ion, nur muß mit der Dimerisierung von Isomonothionsäure-Ion zu Dithionat noch eine Umlagerung einhergehen. Die Dithionat-Bildung könnte schließlich, wenigstens teilweise, auch über durch sekundäre Sulfid-Entladung entstandenes Monothionsäure-Ion erfolgen.

Bei der Oxydation von Sulfid durch Kupfer II-salze sind die Dithionat-Ausbeuten (s. Tab. 1) schon in rein wäßriger Lösung verhältnismäßig groß. Pyridin-Zusatz setzt sie sogar etwas herab; er wirkt eben im wesentlichen im Sinne der als Hauptreaktion sich vollziehenden Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure. Bei Verwendung von Dioxan (Harnstoff und Glykokoll bilden ebenso wie Ammoniak mit Kupfer-Ionen gegen Sulfid beständige Komplexe) kommt es indessen zu einer Verdreifachung der Dithionat-Ausbeute, vermutlich weil hier die Dimerisierungs-Reaktion von Isomonothionsäure-Ion zu Dithionat im Vergleich zur Disproportionierungs-Reaktion an Dioxan, die hier wegen der Unbeständigkeit eines der *N*-Pyridinium-sulfonsäure entsprechenden Schwefeltrioxyd-Anlagerungsproduktes zu Schwefelsäure führt, begünstigt ist. Auch ein Sulfid-Überschuß erhöht, wie bereits Baubigny fand, die Dithionat-Ausbeute ganz beträchtlich, eine Wirkung, die als Disproportionierungs- und Dimerisierungs-Reaktion von Isomonothionsäure-Ion, beide durch Gl. 41 darstellbar, zu deuten ist.

Einen dritten Reaktions-Typ der Sulfid-Oxydation stellt diejenige durch Wasserstoffperoxyd dar. Es kommt hier in sehr schneller Reaktion zur fast ausschließlichen Bildung von Sulfat; Dithionat tritt nur in geringen Mengen (um 0.4%) auf. Das Reaktionsbild ändert sich auch nicht in Gegenwart von Pyridin oder einem der ähnlich wirkenden Stoffe, und somit kann sich der Reaktionsverlauf nur in ganz untergeordnetem Maße über Zwischen-

stufen der vorstehend betrachteten Art vollziehen. Da in Anwesenheit von Pyridin keine Anzeichen für das Auftreten von *N*-Pyridinium-sulfonsäure gefunden wurden, so scheint es, als ob die geringfügige Nebenreaktion über Monothionsäure-Ion als Primärprodukt verläuft. Der Hauptvorgang, die Bildung von Sulfat, besteht indessen aller Wahrscheinlichkeit nach im wesentlichen in einer unmittelbaren Sauerstoff-Übertragung vom Wasserstoffperoxyd auf das Sulfit, entsprechend Gl. 43.



Wie im vorstehenden gezeigt werden konnte, läßt sich ein widerspruchsfreies Bild eines allgemeinen Mechanismus der Sulfit-Oxydation nur dann entwerfen, wenn u. a. die der üblichen Franck-Haberschen Auffassung entgegenstehende Annahme gemacht wird, daß bei der Oxydation von Sulfit durch Kupfersalze eine Entladung am Sulfit-Sauerstoff unter Bildung von Isomonothionsäure-Ion eintritt. Diese Annahme zwingt nun zu einer kleinen Änderung des Schemas der Sulfit-Autoxydation¹⁹⁾ in bezug auf die darin unterstellte Primärreaktion, falls diese durch Cupri-Ion ausgelöst wird. Unter diesen Umständen hat man jetzt als Primärreaktion Bildung von Isomonothionsäure-Ion anzunehmen. Dieses kann nun entweder von sich aus zur Reaktion mit molekularem Sauerstoff unter Bildung des bei der Autoxydation wirksamen Moloxydes befähigt sein, oder aber es entladet erst Sulfit zu Monothionsäure-Ion, das dann nach dem bekannten Schema weiterreagiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren verbindlichsten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Reaktion zwischen Sulfit und Persulfat in wäßriger, pyridinhaltiger Lösung.

Zu einer Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol analysenreinem Kaliumpersulfat in 55 ccm ausgekochtem Wasser und 30 ccm frisch destilliertem Pyridin wurden 10 ccm 1-mol. Natriumsulfit-Lösung²⁰⁾ gegeben. Das Reaktionsgemisch setzte sich beim Stehenlassen bei etwa 20° erst im Verlaufe von 6 Stdn. völlig um. Wesentlich schneller verlief die Umsetzung beim Erwärmen. Hier trat bei 60° Gelbfärbung ein, bei 70° war der tiefste Farbton erreicht und nach kurzem Aufsieden die Reaktion beendet. Persulfat war völlig verbraucht, Sulfit nur noch in Spuren nachweisbar.

Zur Prüfung auf Persulfat fällt man Sulfit und Sulfat mit Bariumchlorid-Lösung aus und versetzt das Filtrat mit angesäuerter Jodkalium-Lösung. Es trat innerhalb mehrerer Minuten keine Jodausscheidung ein.

Zur quantitativen Bestimmung der gebildeten Reaktionsprodukte wurde ein Ansatz auf 100 ccm aufgefüllt. Das unverbrauchte Sulfit wurde in 10 ccm der Lösung bestimmt. Vorgelegt: 10 ccm angesäuerte $n_{/100}$ -Jod-Lösg., zur Rücktitration verbraucht: 9.73 ccm $n_{/100}$ -Thiosulfat. Unumgesetztes Sulfit 0.135%.

¹⁹⁾ vergl. Anm. 5; P. Baumgarten, II. Mitt.: B. 69, 229 [1936].

²⁰⁾ Das Sulfit war sulfatfrei, sein Dithionat-Gehalt betrug 0.1%.

Sulfat-Bestimmung: Da pyridinhaltiges Wasser auf Bariumsulfat lösend wirkt, wurde zunächst das Pyridin aus 10 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Versuchslösung nach Zugabe von Kaliumbicarbonat (zur Vermeidung der Hydrolyse von Dithionat) durch Eindampfen vertrieben. Man nahm dann in 300 ccm Wasser auf und versetzte die mit Salzsäure angesäuerte Lösung siedend heiß in einem Gusse mit 100 ccm 1-proz. Bariumchlorid-Lösung. Gef. I. 0.6111 g, II. 0.6007 g, III. 0.6194 g BaSO_4 . Ber. (nach Gl. 12) 0.7003 g BaSO_4 . Aus der Differenz von ber. und gef. Bariumsulfat läßt sich das bei der Reaktion gebildete Dithionat errechnen.

Direkte Dithionat-Bestimmung: Das Filtrat von der Sulfat-Bestimmung wurde mit Kaliumbicarbonat alkalisch gemacht und weitgehend eingengt. Man säuerte mit konz. Salzsäure an, versetzte (zweckmäßig in einem Becherglas, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden) mit wenig Kaliumchlorat und verdampfte unter wiederholter Erneuerung verbrauchten Chlorats völlig zur Trockne. Man zerstörte dann überschüss. Chlorat durch Kochen mit Salzsäure, nahm in viel Wasser auf und filtrierte²¹⁾. Gef. I. 0.0890 g, II. 0.0879 g, III. 0.0906 g BaSO_4 .

Die Dithionat-Ausbeute wurde unter Zugrundelegung des nach Gl. 12 berechneten Gesamtsulfates der auf 100 ccm aufgefüllten Versuchslösung (auf 10 ccm kamen 0.7003 g BaSO_4 , von denen 0.4668 g BaSO_4 aus dem Persulfat stammten) und der bei der direkten Dithionat-Bestimmung gefundenen Werte errechnet, und zwar zu I. 38.12%, II. 37.65% und III. 38.80%, bezogen auf das angewandte Sulfit.

Da bei der Reaktion 0.135% Sulfit unoxydiert geblieben ist, so müssen I. 61.75%, II. 62.22% und III. 61.07% des angewandten Sulfits in Sulfat übergegangen sein.

In bezug auf das angewandte Persulfat ergeben sich ebenfalls 61.75% (62.22%, 61.07%) gemäß Gl. 12 als Verbrauch für die Sulfat-Bildung, aber nur 19.06% (18.82%, 19.40%) im Sinne von Gl. 11 für die Dithionat-Bildung.

Präparative Darstellung des Dithionats: Isoliert wurde das Kaliumsalz. Zu diesem Zwecke gelangte nicht Natrium-, sondern Kaliumsulfid mit Kaliumpersulfat zur Umsetzung. Da übliche Handelspräparate von Kaliumsulfid (Pyrosulfid) stark dithionathaltig sind, so ging man von einer Kaliumsulfid-Lösung aus, die durch Einleiten von 1.28 g ($\frac{2}{100}$ Mol) Schwefeldioxyd in eine Lösung von 2.24 g ($\frac{4}{100}$ Mol) Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser hergestellt wurde. Die Sulfid-Lösung wurde mit einer Auflösung von 5.4 g ($\frac{2}{100}$ Mol) Kaliumpersulfat in 100 ccm Wasser und 60 ccm Pyridin, wie oben beschrieben, durch kurzes Aufkochen umgesetzt. Man fällte Sulfat mit überschüss. Bariumacetat-Lösung, wusch das abfiltrierte Bariumsulfat mit heißem Wasser sorgfältig aus und entfernte aus den vereinigten Filtraten Barium durch Einleiten von Kohlendioxyd. Das Filtrat vom Bariumcarbonat wurde mit Kaliumbicarbonat alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Man nahm in etwa 30 ccm Wasser auf, säuerte mit Essigsäure gerade an und versetzte mit etwa 120 ccm Alkohol. Das hierbei ausfallende, noch unreine Kaliumdithionat wurde 2-mal umkrystallisiert. Ausb. 1 g,

²¹⁾ In dieser Weise durchgeführte Dithionat-Bestimmungen lieferten, wie Vergleichsanalysen mit reinem Dithionat zeigten, einwandfreie Werte.

d. s. 42 % d. Th., auf Sulfit bezogen. Es zeigte die charakteristischen Eigenschaften eines Dithionates.

0.0908 g Sbst.: 0.0666 g K_2SO_4 . — 0.0702 g Sbst.: 0.1356 g $BaSO_4$.

$K_2S_2O_6$ (238.31). Ber. K 32.81, S 26.90. Gef. K 32.91, S 26.53.

Bestimmung und Isolierung der Pyridyl-pyridiniumsalze:

Zur ungefähren quantitativen Bestimmung wurden die Pyridyl-pyridiniumsalze ohne vorherige Isolierung nach alkalischer Spaltung in das Hydrochlorid des Glutaconaldehyd-dianils²²⁾ übergeführt. Man gab zu 15 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Versuchslösung 15 ccm 16-proz. Natronlauge, schüttelte mit einigen Tropfen Anilin gut durch und säuerte unter Eiskühlung und kräftigem Umrühren mit konz. Salzsäure (*d* 1.12) an, worauf sofort ein hellroter, dichter Niederschlag des Glutaconaldehyd-dianil-hydrochlorids ausfiel. Nach 20-stdg. Stehenlassen wurde dieser abgesaugt, mit eiskalter, verd. Salzsäure gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Gef. I. 0.0645 g, II. 0.0664 g, III. 0.0630 g $C_{17}H_{16}N_2 \cdot HCl + 4 H_2O$. Schmp. (nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol) 140°.

Die präparative Darstellung der beiden Pyridyl-pyridiniumsalze wurde an einem besonderen, größeren Ansatz durchgeführt. Man löste 13.5 g ($\frac{5}{100}$ Mol) Kaliumpersulfat in 300 ccm Wasser, gab zur Lösung 150 ccm Pyridin sowie 50 ccm 1-mol. Natriumsulfit hinzu und erhitze zum Sieden. Die Reaktionsflüssigkeit wurde zur Entfernung von Pyridin 10-mal ausgeäthert und dann weiter aufgearbeitet, wie in der früheren Mitteilung²³⁾ beschrieben. Nach der Behandlung mit Perchlorsäure und schwachem Einengen erhielt man 1.05 g eines bräunlichen Produktes, das nach wiederholtem Umlösen bei 211—212°, dem Schmp. des 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorates, schmolz. Durch stärkeres Einengen der Mutterlauge ließen sich 0.65 g eines bei 182° schmelzenden Rohproduktes gewinnen, aus dem durch fraktionierte Krystallisation noch 0.1 g 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorat und als zweite Fraktion 0.5 g einer Substanz vom Schmp. 236—245° erhalten wurden. Letztere wurde aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle und Perchlorsäure umkrystallisiert und erwies sich als 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat. Schmp. 275.5°, auch im Gemisch mit in anderer Weise hergestelltem 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat. Aus der Mutterlauge des bei 182° schmelzenden Produktes konnten schließlich noch nach starkem Einengen durch Versetzen mit Alkohol 0.015 g 3-Pyridyl-pyridinium-monoperchlorat vom Schmp. 169—170° ausgefällt werden. Das braune Filtrat zeigte immer noch eine ziemlich starke Reaktion nach Behandeln mit Natronlauge, Anilin und Salzsäure (Bildung von Glutaconaldehyd-dianil-Hydrochlorid); doch gelang es nicht, darin außer sehr wenig Ammonium- oder Amin-perchlorat einen weiteren Stoff nachzuweisen.

Die Gesamtausbeute an 2-Pyridyl-pyridinium-monoperchlorat betrug 1.15 g, an 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat 0.52 g, d. s. 8.96 % und 2.91 % d. Th., bezogen auf das angewandte Persulfat. Legt man der Ausbeute-Berechnung für die Pyridyl-pyridiniumsalze das gefundene Glutaconaldehyd-dianil-hydrochlorid (s. oben) zugrunde, so errechnet sich als Gesamtausbeute, da man in der gesamten auf 100 ccm aufgefüllten Versuchslösung 0.43 (0.442, 0.42) g Glutaconaldehyd-dianil-hydrochlorid fand und bei dessen Bildung aus

²²⁾ P. Baumgarten u. E. Dammann, B. **66**, 1633 [1933]; P. Baumgarten, B. **69**, 1938 [1936].

²³⁾ B. **69**, 1940 [1936].

Pyridyl-pyridiniumsalzen erfahrungsgemäß nur etwa 75% der theoretisch zu erwartenden Menge erhalten werden, etwa 16% d. Th., bezogen auf das gesamte in Reaktion getretene Persulfat.

Im ganzen sind bei der Umsetzung von Sulfit mit Persulfat in Gegenwart von Pyridin 61.75% + 19.06% + 16% = 96.8% des Persulfats für die Bildung der gefundenen Reaktionsprodukte: Sulfat, Dithionat und Pyridyl-pyridiniumsalze, verbraucht worden. Das restliche Persulfat hat wohl zur weiteren Oxydation des Pyridins gedient, wofür auch die Braunfärbung der Reaktionslösung und die Bildung geringer Mengen von Ammoniak (oder Alkylamin) sprechen.

Einfluß der Sulfit-Konzentration auf die Bildung der Pyridyl-pyridiniumsalze: Um diesen feststellen zu können, ermittelte man nicht nur die Menge des durch Persulfat nach bestimmten Zeitabschnitten oxydierten Sulfites, sondern schätzte zugleich auch die ungefähre Menge an gebildetem Pyridyl-pyridiniumsalz durch Verfolgung der Dianil-Reaktion ab. Unter dieser soll die Bildung des roten, schwer löslichen Glutaconaldehydianil-hydrochlorids verstanden werden, das nach alkalischer Aufspaltung der Pyridyl-pyridiniumsalze bei der Umsetzung mit Anilin und Salzsäure entsteht. Zu einer wäßrigen Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Natriumsulfit und 30 ccm Pyridin in einem 100 ccm-Meßkolben gab man eine wäßr. Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat, füllte möglichst schnell bis zur Marke auf und verteilte die Lösung auf 2 Büretten. In abgemessenen Anteilen aus der einen titrierte man in immer größer werdenden Zeitabständen das noch vorhandene Sulfit und führte gleichzeitig in jeweils ungefähr gleichen Teilen der Lösung aus der anderen Bürette die Dianil-Reaktion durch. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Tabelle 2.

Zeit (in Min.)	SO ₃ '' oxydiert (in %)	Dianil-Reaktion
9	53	hellgelbe Lösung
30	71	gelbe Lösung
45	78	orange Lösung
75	86	rotorange Lösung
85	87	intensiv rote Lösung
155	92	roter Niederschlag

Reaktion zwischen Sulfit und Persulfat in wäßriger, pyridinhaltiger Lösung bei p_H 6.5: Zu einer Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat in 50 ccm Wasser gab man 30 ccm Pyridin, 10 ccm 1-n. Schwefelsäure und 10 ccm 1-mol. Sulfit und erhitzte kurz zum Sieden. In einer genau so bereiteten und behandelten Vergleichslösung bestimmte man die p_H -Änderung mit Hilfe des Folien-Colorimeters nach P. Wulff. Das Anfangs- p_H betrug 6.5, der Endwert 6.4—6.5. Die Wasserstoffionen-Konzentration der Reaktionslösung war also infolge der puffernden Wirkung des Pyridins konstant geblieben.

In der ersten Versuchslösung bestimmte man nach Auffüllen auf 250 ccm aus 25 ccm in der oben beschriebenen Weise das vorhandene Sulfat. Gef. 0.7397 g BaSO₄. Das Filtrat hiervon ergab bei der direkten Dithionat-

Bestimmung 0.0774 (0.0732) g BaSO₄. Da das Sulfid (übrigens auch das Persulfat) bei der Umsetzung völlig verbraucht war, so betrug die Dithionat-Ausbeute, auf Sulfid bezogen, 33.2 (31.4) % d. Th. Eine Bestimmung der Pyridyl-pyridiniumsalze lieferte aus 25 ccm der aufgefüllten Versuchslösung 0.0081 g C₁₇H₁₆N₂, HCl + 4 H₂O, entspr. einer Ausbeute von etwa 3 % d. Th., bezogen auf Persulfat.

Reaktion zwischen Sulfid und Persulfat in bicarbonat-alkalischer Wasser-Pyridin-Lösung: Man setzte $\frac{1}{100}$ Mol Natriumsulfid und $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat in 60 ccm Wasser und 30 ccm Pyridin unter Zusatz von $\frac{3}{100}$ Mol Kaliumbicarbonat durch kurzes Siedenlassen der Reaktionsflüssigkeit miteinander um. Das p_H der Lösung fiel dabei nur von 8.9 auf 8.6. Man füllte auf 250 ccm auf und bestimmte aus 25 ccm das entstandene Dithionat²⁴). Gef. 0.0400 (0.0393) g BaSO₄, entspr. einer auf Sulfid bezogenen Dithionat-Ausbeute von 17.14 (16.84) % d. Th. Aus weiteren 25 ccm der Lösung erhielt man 0.016 g C₁₇H₁₆N₂, HCl + 4 H₂O. Die Ausbeute an Pyridyl-pyridiniumsalzen betrug also rund 6 % d. Th., bezogen auf Persulfat.

Reaktion zwischen Sulfid und Persulfat in stark alkalischer, pyridinhaltiger Lösung (Versuch eines Nachweises von *N*-Pyridinium-sulfonsäure): Um die leicht hydrolysierende *N*-Pyridinium-sulfonsäure bei ihrem etwaigen Auftreten in der unter Mitwirkung von Pyridin zwischen Sulfid und Persulfat verlaufenden Reaktion nachweisen zu können, arbeitete man in stark alkalischer Lösung. *N*-Pyridinium-sulfonsäure wird nämlich durch Alkalilauge (es genügt bereits eine $n_{/10}$ -Lauge) über das Salz der ϵ -Oxy- α -imino- β , δ -pentadien-*N*-sulfonsäure zu Glutaconaldehyd und Amidosulfonsäure²⁵) aufgespalten. Durch Prüfung auf die leicht nachzuweisende Amidosulfonsäure kann daher festgestellt werden, ob *N*-Pyridinium-sulfonsäure ursprünglich vorhanden war oder nicht.

Eine Lösung von $\frac{5}{100}$ Mol Natriumhydroxyd und $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat in 50 ccm Wasser wurde nach Versetzen mit 30 ccm Pyridin und 10 ccm 1-mol. Sulfid-Lösung 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die dunkelrotbraune Reaktionsflüssigkeit enthielt danach noch etwas Sulfid und Persulfat. Zur Zerstörung des Persulfats erhitzte man, nachdem man das Sulfid durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd in Sulfat übergeführt hatte, eine Zeitlang auf dem Wasserbade. Die Lösung wurde angesäuert, aus ihr Sulfat als Bariumsulfat gefällt und zur Überführung etwa vorhandener Amidosulfonsäure in Schwefelsäure mit Ammoniumnitrit-Lösung versetzt. Dabei trat keine Bariumsulfat-Fällung auf; also war in der Reaktionsflüssigkeit keine Amidosulfonsäure und daher ursprünglich auch keine *N*-Pyridinium-sulfonsäure entstanden. Aber auch Dithionat ließ sich hierin nur noch in Spuren nachweisen.

Über die Sulfonierung von Sulfid durch *N*-Pyridinium-sulfonsäure²⁶).

Um Sulfid unter den Bedingungen der Reaktion zwischen Persulfat und Sulfid in Wasser-Pyridin-Lösung mit *N*-Pyridinium-sulfonsäure zu dithionat zu sulfonieren, trug man diese ($\frac{1}{200}$ Mol) unter Eiskühlung und kräf-

²⁴) Das vorher ausgefällte Sulfat wurde hier wie auch in den meisten folgenden Versuchen nicht gesondert bestimmt. ²⁵) P. Baumgarten, B. 59, 1167 [1926].

²⁶) P. Baumgarten, B. 65, 1645 [1932].

tigem Rühren in eine Lösung von $\frac{1}{200}$ Mol Natriumsulfit und 10 ccm Pyridin in 30 ccm Wasser ein. Man steigerte die Temperatur allmählich auf 12° , später auf $15-20^\circ$. Nach 2-stdg. Rühren wurde unterbrochen. Das p_H betrug dann 6.4, der Anfangswert lag um 9. Man füllte auf 100 ccm auf und bestimmte aus 25 ccm nach der üblichen Methode Dithionat. Gef. 0.0551 g $BaSO_4$. Ausb. 9.44 %.

Eine entspr. Sulfonierung in schwach saurer Lösung (p_H 6.6—6.4) wurde unter gleichen Bedingungen wie oben durch Eintragen von $\frac{1}{200}$ Mol *N*-Pyridinium-sulfonsäure in eine Lösung von $\frac{1}{200}$ Mol Natriumsulfit in 30 ccm Wasser, die noch mit 10 ccm Pyridin und 5 ccm 1-*n*. Schwefelsäure versetzt worden war, vorgenommen. Die Dithionat-Bestimmung erfolgte ebenfalls aus 25 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Reaktionsflüssigkeit. Gef. 0.0062 g $BaSO_4$. Ausb. 1.06 % d. Th.

Oxydation von Sulfit durch Persulfat in ammoniakalischer Lösung.

2.7 g (0.01 Mol) Kaliumpersulfat wurden in 30 ccm Wasser, 20 ccm 25-proz. Ammoniak und 11 ccm 1-*mol*. Natriumsulfit-Lösung (0.011 Mol) unter Umschütteln zur Lösung gebracht, wobei nach wenigen Min. kräftige Erwärmung eintrat. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde über Nacht stehengelassen oder $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, worauf auf 100 ccm aufgefüllt wurde. Persulfat war völlig verbraucht, Sulfit noch in geringen Mengen vorhanden. Zur Amidosulfonsäure-Bestimmung oxydierte man in 10 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Reaktionsflüssigkeit nach Verdünnen und Neutralisieren unumgesetztes Sulfit durch Wasserstoffperoxyd, säuerte an und fällte mit 1-proz. Bariumchlorid-Lösung, entweder in der Kälte mit längerem Stehenlassen vor dem Filtrieren oder schnell in der Hitze mit sofortigem Filtrieren. Fällung I: 0.6650 g $BaSO_4$. In weiteren 10 ccm wurde ebenfalls Sulfit durch Wasserstoffperoxyd oxydiert, dann aber nach dem Ansäuern Amidosulfonsäure durch Hinzugabe einiger ccm 8-proz. Ammoniumnitrit-Lösung in Schwefelsäure übergeführt und die Lösung heiß mit Bariumchlorid gefällt. Fällung II: 0.7210 g $BaSO_4$. Die Differenz von Fällung I und II (0.0560 g $BaSO_4$) entspricht der in 10 ccm enthaltenen Amido-sulfonsäure. Ausb. daran 24 % d. Th., bezogen auf das angewandte Persulfat. Im Filtrat von Fällung II wurde Dithionat bestimmt. Gef. 0.0057 g $BaSO_4$, entspr. einer auf Persulfat bezogenen Ausbeute von 1.22 % d. Th.

Präparative Darstellung der Amido-sulfonsäure: Eine Lösung von 4.4 g Kaliumpyrosulfit und 4 g Kaliumbicarbonat in 120 ccm Wasser wurde mit 80 ccm 25-proz. Ammoniak und darauf mit 10 g Kaliumpersulfat versetzt. Nach Auflösung des Persulfats wurde die Reaktionsflüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das dann noch in geringem Überschuß vorhandene Persulfat wurde durch Zugabe von 0.2 g Kaliumpyrosulfit reduziert. Die heiße Lösung wurde jetzt mit heißer Barytlauge (40 g Barythydrat in 100 ccm Wasser) versetzt, aus dem mit den Waschwässern vereinigten Filtrat überschüss. Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat vom Bariumcarbonat stark eingeeengt. Nach Ansäuern mit Essigsäure konnte schließlich mit absol. Alkohol das Kaliumsalz der Amidosulfonsäure ausgefällt werden. Ausb. 0.57 g. Aus dem Kalium-

salz wurde zur weiteren Identifizierung die freie Säure dargestellt, in dem dessen konz. wäßrige Lösung vorsichtig mit konz. Schwefelsäure versetzt wurde. Die dabei ausfallende Amido-sulfonsäure war nach dem Absaugen (Glasfilternutsche) und längerem Verweilen auf Ton an der Luft fast rein. Ließ man ihre wäßrige Lösung bei Raumtemperatur bis zur Krystallisation eindunsten, so konnte sie in völlig reiner Form erhalten werden. Identifizierung durch Schmp. (206⁰) und die charakteristischen Reaktionen.

Versuch eines Nachweises von Pyrosulfat bei der Oxydation von Sulfit durch Persulfat.

Man löste $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat unter Erwärmen in 30 ccm Wasser auf, fügte 30 ccm 25-proz. Ammoniak und darauf eine Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumoxalat in 10 ccm Wasser hinzu. Nachdem die Reaktionslösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Persulfat-Reaktion erhitzt worden war, wurde in einem Teil auf Amidosulfonsäure geprüft. Nach Verdünnen wurde siedend heiß mit heißer 1-proz. Bariumchlorid-Lösung gefällt, der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat zum Vertreiben von Ammoniak eingengt. Nach Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit Ammoniumnitrit-Lösung trat aber selbst nach 1-tägigem Stehenlassen keine Fällung von Bariumsulfat ein. Amidosulfonsäure und somit auch Pyrosulfat waren also bei der Reaktion nicht entstanden.

Ersetzte man im obigen Versuch das Oxalat durch $\frac{1}{100}$ Mol Wasserstoffperoxyd, so ließ sich ebenfalls keine Bildung von Amidosulfonsäure nachweisen.

Oxydation von Sulfit durch Persulfat in Gegenwart von Harnstoff.

Man versetzte eine Lösung von 0.01 Mol Kaliumpersulfat und 22.5 g Harnstoff in 80 ccm Wasser mit 15 ccm 1-mol. (0.015 Mol) Natriumsulfit-Lösung und erhitzte 25 Min. zum schwachen Sieden. Wegen der hierbei zum Teil eintretenden Hydrolyse von Harnstoff zu Ammoniak blieb die Lösung während der Umsetzung alkalisch, und es konnte daher auch kein Schwefeldioxyd entweichen. Nach dem Abkühlen füllte man auf 100 ccm auf. Persulfat erwies sich als verbraucht.

In 20 ccm bestimmte man das unumgesetzte Sulfit. 20 ccm $n_{/10}$ -Jod vorgelegt, mit 8.81 ccm $n_{/10}$ -Thiosulfat zurücktitriert. Insgesamt nicht umgesetztes Sulfit daher 0.0028 Mol. Zur Sulfat-Bestimmung entfernte man erst die überschüss. schweflige Säure durch kurzes Kochen der verd. salzsauren Lösung, wobei keine nennenswerte Hydrolyse von Dithionat eintrat. Gef. in 20 ccm 1.3003 g BaSO₄. Bei der üblichen im Filtrat vorgenommenen Dithionat-Bestimmung erhielt man weitere 0.2052 g BaSO₄. Dithionat-Ausbeute daher 21.98% d. Th., bezogen auf Persulfat, bzw. 36.03% d. Th., auf das oxydierte Sulfit bezogen.

Die Menge des oxydierten Sulfits wurde hier wie auch in folgenden Versuchen aus der Menge des gefundenen Dithionats und des angewandten Persulfats berechnet, wobei die für die betr. Versuche wohl zutreffende Annahme gemacht wurde, daß das Persulfat nur zur Oxydation von Sulfit zu Sulfat und Dithionat verbraucht wird. Die im vorliegenden Versuch ausgeführte direkte Bestimmung des oxydierten Sulfites durch Titration des nicht umgesetzten Anteiles oder Sulfat-Bestimmung nach Vertreiben der überschüss. schwefligen Säure lieferte wegen geringfügiger Autoxydation des Sulfits etwas zu hohe Werte.

Bei der Ausführung der obigen Bariumsulfat-Fällungen war zuvor in besonderen Versuchen geprüft worden, ob Harnstoff von Einfluß auf die Löslichkeit von

Bariumsulfat ist. Es konnte festgestellt werden, daß z. B. aus einer in bezug auf Harnstoff etwa 3-proz. Lösung Sulfat quantitativ als Bariumsulfat gefällt werden kann.

Das bei der in Anwesenheit von Harnstoff vorgenommenen Sulfit-Persulfat-Umsetzung gebildete Dithionat wurde auch in ähnlicher Weise, wie bei dem entspr. Versuch mit Pyridin beschrieben, präparativ dargestellt. Zu einer Lösung von 0.01 Mol Kaliumpersulfat und 20 g Harnstoff in 50 ccm Wasser gab man 50 ccm einer wäßrigen Lösung von Kaliumsulfit, die durch Einleiten von 0.98 g (~ 0.015 Mol) Schwefeldioxyd in 30 ccm 5.6-proz. Kalilauge und nachheriges Verdünnen bereitet worden war. Man erhitzte die Reaktionsflüssigkeit 20 Min. zum Sieden, fällte dann mit schwach überschüss. Bariumhydroxyd Sulfit und Sulfat aus, entfernte aus dem Filtrat überschüss. Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd, säuerte das mit Kohlendioxyd noch nachträglich gesättigte²⁷⁾ und dann eingeeingte Filtrat vom Bariumcarbonat mit Essigsäure an und fällte Kaliumdithionat durch Zugabe absol. Alkohols aus. Ausb. 0.435 g, d. s. 18.3% d. Th., bezogen auf das angewandte Persulfat. Zur Analyse wurde umkrystallisiert.

0.0927 g Sbst.: 0.0247 g Glühverlust (SO_2), 0.0680 g K_2SO_4 .
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. SO_2 26.88, K 32.81. Gef. SO_2 26.65, K 32.92.

Oxydation von Sulfit durch Persulfat in Gegenwart von Dioxan.

Zu einer Lösung von 0.01 Mol Kaliumpersulfat in 55 ccm Wasser und 30 ccm Dioxan wurden 15 ccm 1-mol. Natriumsulfit-Lösung gegeben, worauf auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis keine schweflige Säure mehr entwich. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 250 ccm aufgefüllt. Die Prüfung auf Persulfat verlief negativ. In 25 ccm der Lösung wurde Dithionat bestimmt. Gef. 0.0811 g BaSO_4 . Ausb. 17.4% d. Th., bezogen auf Persulfat, bzw. 29.6% d. Th. in bezug auf das oxydierte Sulfit.

Durchführung der Umsetzung in alkalischer Lösung: In diesem Falle wurde die bei der Hydrolyse von Persulfat entstehende Schwefelsäure zunächst durch Kaliumbicarbonat neutralisiert. 0.005 Mol Kaliumpersulfat wurden in 35 ccm Wasser und 15 ccm Dioxan mit 7.5 ccm 1-mol. Sulfit unter Zugabe von 0.01 Mol Kaliumbicarbonat in der Hitze umgesetzt. Die Dithionat-Bestimmung (nach Ausfällen von Sulfat und nicht oxydiertem Sulfit in alkalischer Lösung) lieferte aus 20 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Reaktionslösung (Prüfung auf Persulfat negativ) 0.0612 g BaSO_4 , entspr. einer Ausbeute von 13.1% d. Th., bezogen auf das angewandte Persulfat.

Wurde die bei der Hydrolyse von Persulfat entstehende Schwefelsäure durch Natronlauge abgestumpft, arbeitete man also in stärker alkalischer Lösung, so ging die Dithionat-Ausbeute wesentlich zurück. Zu einer Lösung von 0.01 Mol Persulfat und 0.02 Mol Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser und 30 ccm Dioxan wurden 15 ccm 1-mol. Sulfit-Lösung gegeben, worauf das Reaktionsgemisch 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

²⁷⁾ Die nachträgliche Sättigung mit Kohlendioxyd ist erforderlich, um das in Lösung befindliche freie Kaliumhydroxyd in Bicarbonat überzuführen. Zu starkes Alkali vermag nämlich, wie hier gefunden wurde, bei Einwirkung in der Hitze Dithionat zu Sulfit und Sulfat zu hydrolysieren.

Man füllte auf 100 ccm auf und nahm, nachdem man auf Abwesenheit von Persulfat geprüft hatte, in 20 ccm die direkte Dithionat-Bestimmung vor. Gef. 0.0158 g BaSO₄. Ausb. in bezug auf Persulfat also nur 1.7% d. Th.

Durchführung der Umsetzung in ausschließlich saurer Lösung: Es wurde ein Reaktionsgemisch aus 0.005 Mol Persulfat, 25 ccm Wasser, 15 ccm Dioxan und 7.5 ccm 1-mol. Sulfit-Lösung unter einem dem Sulfit vorangehenden Zusatz von 15 ccm 1-n. Schwefelsäure bereitet. Unter diesen Bedingungen verlief die Reaktion außerordentlich langsam. Man ließ 7 Tage bei 15—20° in verschlossenem Gefäß stehen und füllte auf 250 ccm auf. Persulfat und auch Sulfit waren aber noch nicht völlig verbraucht. Man erhitze daher zur Zerstörung von Persulfat 50 ccm der Lösung, nachdem man sie zur Vermeidung einer Hydrolyse von Dithionat mit Kaliumbicarbonat alkalisch gemacht hatte, 1 Stde. auf dem Wasserbade. Jetzt oxydierte man das noch vorhandene Sulfit durch tropfenweisen Zusatz von Jod-Lösung. Nach Fällung von Sulfat lieferte die Dithionat-Bestimmung dann 0.0615 g BaSO₄, einer auf das angewandte Persulfat bezogenen Ausb. von 13.2% d. Th. entsprechend.

Isolierung des Dithionats: 0.01 Mol Kaliumpersulfat, gelöst in einem Gemisch von 55 ccm Wasser und 30 ccm Dioxan, wurde mit einer durch Einleiten von 0.96 g Schwefeldioxyd in 25 ccm Kalilauge (1.68 g KOH enthaltend) bereiteten Lösung von 0.015 Mol Kaliumsulfid umgesetzt, zu welchem Zweck die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden war. Man fällte Sulfat durch Barytlauge aus und arbeitete in der gleichen Weise weiter auf, wie bei den entspr. Versuchen beschrieben. Ausb. 0.32 g Kaliumdithionat, d. s. 13.4% d. Th., auf das angewandte Persulfat bezogen.

Oxydation von Sulfit durch Persulfat in Gegenwart von Glykokoll.

Man ließ in eine Lösung von $\frac{1}{1000}$ Mol Kaliumpersulfat und 2.5 g Glykokoll in 8 ccm Wasser 1.5 ccm 1-mol. Natriumsulfit einfließen und erhitze das Gemisch 15 Min. auf dem Wasserbade. Dann verdünnte man auf 200 ccm, machte mit Ammoniak schwach alkalisch und fällte in der Siedehitze Sulfit und Sulfat mit überschüss. Bariumchlorid-Lösung aus. Im mit Salzsäure schwach angesäuerten Filtrat ließ sich Persulfat mit Kaliumjodid nicht mehr nachweisen. Eine Prüfung der Lösung auf *N*-Glycinsulfonsäure²⁸⁾, die möglicherweise durch Sulfonierung von Glykokoll infolge der Sulfit-Oxydation hätte entstehen können, mittels Ammoniumnitrit-Lösung verlief negativ; eine Bariumsulfat-Fällung als Folge einer Schwefelsäure-Abspaltung trat selbst nach längerem Stehenlassen nicht ein. Man machte die Lösung jetzt mit Kaliumbicarbonat alkalisch, engte auf ein geringes Volumen ein und bestimmte nach Hydrolyse mit Chlorsäure das gebildete Dithionat als Bariumsulfat. Gef. 0.0498 g BaSO₄, entspr. einer Dithionat-Ausbeute von 10.7% d. Th., bezogen auf das angewandte Persulfat, bzw. 19.3% d. Th. in bezug auf das oxydierte Sulfit.

Durchführung der Umsetzung in alkalischer Lösung: Nur wenig geringer war die Dithionat-Ausbeute, wenn man die Sulfit-Oxydation unter gleichen Bedingungen wie oben, nur noch unter Zusatz von $\frac{2}{1000}$ Mol Kaliumbicarbonat, also in alkalischer Lösung ausführte. Man erhielt,

²⁸⁾ P. Baumgarten, Ztschr. physiol. Chem. **171**, 65 [1927].

auch hier nach vergeblicher Prüfung auf *N*-Glycin-sulfonsäure, eine dem entstandenen Dithionat äquivalente Menge von 0.0464 g BaSO₄. Dithionat-Ausbeute also 9.95% d. Th. in bezug auf Persulfat.

Erheblich geringer war die Dithionat-Ausbeute in carbonat-alkalischer Lösung. Auch hier wurde keine *N*-Glycin-sulfonsäure gefunden. Zur Reaktion kamen 0.001 Mol Persulfat und 0.0015 Mol Sulfit in einer Lösung von 0.001 Mol Kaliumcarbonat und 2.5 g Glykokoll in 10 ccm Wasser. Bei der Dithionat-Bestimmung gef. 0.0232 g BaSO₄, d. s. 4.97% d. Th., bezogen auf Persulfat.

Noch weiter, bis auf 2.2% ging die Dithionat-Ausbeute in hydroxyd-alkalischer Lösung zurück. Gleicher Ansatz wie oben, nur Ersatz von Carbonat durch 0.002 Mol Kaliumhydroxyd. Gef. 0.0102 g BaSO₄.

Durchführung der Umsetzung in ausschließlich saurer Lösung: Zu einer Lösung von 0.001 Mol Kaliumpersulfat und 2.5 g Glykokoll in 6 ccm Wasser und 2 ccm etwa 2-*n*. Schwefelsäure gab man 1.5 ccm 1-*mol*. Natriumsulfit-Lösung. Man kochte, nachdem das Reaktionsgemisch 5 Tage bei Raumtemperatur in verschlossenem Gefäß gestanden hatte, nach Verdünnen auf 100 ccm etwa 3 Min., um überschüssige schweflige Säure zu vertreiben. (Unter diesen Verhältnissen wird Dithionat nicht merklich zerlegt.) Darauf machte man mit Bicarbonat alkalisch und erwärmte zur Zerstörung von Persulfat so lange, bis die angesäuerte Lösung aus Kaliumjodid kein Jod mehr frei machte. Dann wurde Sulfat ausgefällt und Dithionat bestimmt. Gef. 0.0142 g BaSO₄. Ausbeute an Dithionat 3%, auf das angewandte Persulfat bezogen.

Oxydation von Sulfit durch Persulfat in Gegenwart von Borsäure.

Man löste 10 g Borsäure und 1.352 g (0.005 Mol) Kaliumpersulfat in 40 ccm Wasser unter Erwärmen auf, gab 7.5 ccm 1-*mol*. Natriumsulfit hinzu und erhitzte im Wasserstoffstrom, der frei werdendes Schwefeldioxyd wegführte, 15 Min. auf dem Wasserbade. Die Lösung wurde auf 500 ccm aufgefüllt und auf Sulfit und Persulfat geprüft. Beide Prüfungen fielen negativ aus. Sulfat-Bestimmung mit 50 ccm der Lösung: Gef. 0.3279 g BaSO₄. Die Dithionat-Bestimmung im Filtrat davon lieferte 0.0510 g BaSO₄. Ausb. an Dithionat 21.85% d. Th., bezogen auf Persulfat, bzw. 35.9% d. Th. in bezug auf das oxydierte Sulfit. Bei einem anderen in gleicher Weise behandelten Ansatz ergab die Dithionat-Bestimmung aus 50 ccm 0.0492 g BaSO₄, entspr. einer auf Persulfat bezogenen Ausb. von 21.1% d. Th.

Umsetzung von Persulfat mit überschüssigem Sulfit.

In einer Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Natriumsulfit in 100 ccm Wasser wurde unter Vermeidung von Luftzutritt $\frac{1}{200}$ Mol Kaliumpersulfat aufgelöst. Nach 1-stdg. Stehenlassen verlief eine Prüfung auf Persulfat negativ. Ein Teil der Lösung (10 ccm) wurde nach Verdünnen schwach ammoniakalisch gemacht und zur Fällung von Sulfit und Sulfat mit heißer verd. Bariumchlorid-Lösung versetzt. Das Filtrat lieferte bei der Dithionat-Bestimmung 0.0269 g BaSO₄. Da das angewandte Sulfit, wie ein Blindversuch zeigte, bei der Dithionat-Bestimmung auf $\frac{1}{100}$ Mol selbst rund 3 mg BaSO₄ ergab, so entsprach das bei der Oxydation von Sulfit durch Persulfat insgesamt gebildete Dithionat 0.239 g BaSO₄. Dithionat-Ausbeute also 10.2%

d. Th., bezogen auf Persulfat, bzw. 18.6% d. Th. in bezug auf das oxydierte Sulfit.

Präparative Darstellung des Dithionats: Es wurde eine $\frac{1}{5}$ Mol Kaliumsulfid enthaltende Lösung durch Einleiten von Schwefeldioxyd (12.8 g) in Kalilauge (22.4 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm ausgekochtem Wasser) hergestellt, die sich in einer Blindprobe als dithionatfrei erwies. Zu dieser Lösung wurden 2.7 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Kaliumpersulfat hinzugefügt, das sich unter Abscheidung von Kaliumsulfat schnell löste. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehenlassen wurde durch Zugabe von 50 ccm Wasser alles in Lösung gebracht und weitere $\frac{3}{4}$ Stdn. stehen gelassen. Persulfat war dann nicht mehr nachweisbar. Es wurde wie in den entspr. Versuchen mit Barytlauge gefällt und ein Überschuß daran aus dem Filtrat durch Kohlendioxyd entfernt. Das mit Kohlendioxyd gesättigte Filtrat vom Bariumcarbonat-Niederschlag ergab bei genügend starkem Einengen und vorsichtigem Auswaschen von mitausrystallisiertem Kaliumcarbonat 150 mg reines Kaliumdithionat. Aus der Mutterlauge ließ sich nach Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Alkohol weiteres Dithionat gewinnen, das nach Umkrystallisieren noch 110 mg eines reinen Produktes lieferte. Gesamtausbeute also 0.26 g Kaliumdithionat oder 10.9% d. Th.

Oxydation von Sulfit durch Persulfat in Gegenwart von Fluorid.

2 g Kaliumpersulfat und 24 g Kaliumfluorid wurden in 75 ccm Wasser gelöst und zur Lösung 10 ccm einer 1.058-mol. Natriumsulfid-Lösung gegeben. Man erwärmte $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade und füllte auf 500 ccm auf. Persulfat war völlig verbraucht. Das oxydierte Sulfit betrug 0.00795 Mol. (60 ccm der Lösung verbrauchten 3.16 ccm n_{10} -Jod.) Das Dithionat wurde aus 40 ccm bestimmt. Man fällte nach Zugabe von etwas Ammoncarbonat Sulfit, Sulfat und Fluorid mit Bariumchlorid aus und zerstörte im Filtrat Dithionat wie üblich. Das erhaltene Bariumsulfat wurde, da kieselsäurehaltig, mit Flußsäure abgeraucht und mit Soda verschmolzen. Die Sulfatfällung aus der filtrierten Lösung der Sodaschmelze ergab 0.0171 g BaSO_4 . Dithionat-Ausbeute also 6.19% d. Th., bezogen auf Persulfat, bzw. 11.7% d. Th. in bezug auf das oxydierte Sulfit.

Oxydation von Sulfit durch Persulfat in Gegenwart von Sulfat, Bicarbonat oder Phosphat.

Man löste unter Erwärmen 15 g wasserfreies Natriumsulfat und 1.3517 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Kaliumpersulfat in 40 ccm Wasser und gab 7.5 ccm 1-mol. Natriumsulfid-Lösung hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis kein Schwefeldioxyd mehr entwich, und dann auf 100 ccm aufgefüllt. Prüfung auf Persulfat negativ. Aus 20 ccm der Lösung wurde Dithionat bestimmt. Gef. 0.0040 g BaSO_4 , d. s. 0.85% d. Th., auf Persulfat bezogen, bzw. 1.7% d. Th. in bezug auf oxydiertes Sulfit.

Entsprechend wurden Versuche durchgeführt unter Zusatz von 18 g Kaliumbicarbonat bzw. 25 g sek. Natriumphosphat, wobei letzterem zur Herabsetzung der Alkalität noch 11 ccm 25-proz. Phosphorsäure zugesetzt wurden. Die Dithionat-Bestimmung aus je 20 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösungen ergab 0.0022 g BaSO_4 (beim Bicarbonat-Versuch) und 0.0038 g BaSO_4 (beim Phosphat-Versuch), entspr. Dithionat-Ausbeuten von 0.47% und 0.81% d. Th., auf Persulfat bezogen.

Auch hier ist der Einfluß der Alkalität des Mediums auf die Dithionat-Bildung bei der Sulfit-Persulfat-Reaktion deutlich erkennbar. Die in allmählich sauer werdender Lösung verlaufenden Versuche unter Zusatz von Sulfat und Phosphat liefern rund die doppelte Dithionat-Ausbeute wie die Reaktion in Anwesenheit von Bicarbonat, die sich im pH-Bereich 8—9 abspielt.

Anodische Sulfit-Oxydation.

Die elektrolytische Sulfit-Oxydation wurde unter Verwendung eines cylindrischen Platin-Drahtnetzes als Anode, eines spiraligen Platin-Drahtes als Kathode und eines von der Anode umgebenen Diaphragmas (Tonzelle oder Kerze aus Glas-Sintermasse) durchgeführt. Um den Einfluß der Zusätze zur Elektrolytflüssigkeit auf die Dithionat-Ausbeute eindeutig erkennbar und die Versuchsergebnisse vergleichbar zu machen, wurden die betr. Versuche unter möglichst gleichbleibenden allgemeinen Bedingungen ausgeführt. Besonderer Wert wurde dabei auf die Verwendung der gleichen Elektroden und deren Vorbehandlung gelegt. Beide Elektroden wurden stets 1 Min. vor Beginn der Elektrolyse kurze Zeit ausgeglüht²⁰⁾. Nach beendeter Elektrolyse wurden Anoden- und Kathoden-Flüssigkeit zusammen mit dem Waschwasser des Diaphragmas — so nicht anders vermerkt — auf 250 ccm aufgefüllt und in je 25 ccm das nicht oxydierte Sulfit durch Titration mit $n/_{10}$ -Jod (Jod-Lösung vorgelegt, mit Thiosulfat zurücktitriert) und das gebildete Dithionat in üblicher Weise nach Fällung von Sulfat und unumgesetztem Sulfit bestimmt. Bei dem Versuch mit ammoniakalischem Elektrolyten kam noch eine Amidosulfonsäure-Bestimmung hinzu, die vor der von Dithionat durch Überführung von Amidosulfonsäure mittels salpetriger Säure in Schwefelsäure ausgeführt wurde. Die erhaltenen Ausbeuten wurden stets auf das insgesamt oxydierte Sulfit bezogen.

Anodische Sulfit-Oxydation in Gegenwart von Pyridin: Als Anodolyt diente eine Lösung von 0.01 Mol Natriumsulfit in 60 ccm Wasser, die mit 33 ccm Pyridin versetzt worden war, als Kathodolyt eine Lösung von 0.0038 Mol Natriumsulfit in 35 ccm Wasser. Diaphragma war eine Kerze aus Glas-Sintermasse. Die Temperatur während der Elektrolyse betrug 65—70°, der Strom 1 A bei einer Klemmenspannung von 4 V, die Dauer 30 Min. Verbraucht bei der Titration: 3.69 ccm Jod-Lösung; gef. bei der Dithionat-Bestimmung: 0.1126 g BaSO₄. Insgesamt oxydiert 0.01195 Mol Sulfit, davon 40.4% zu Dithionat. Bei einer zweiten unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Elektrolyse betrug die Dithionat-Ausbeute 42.4%.

Zum Vergleich wurde eine anodische Oxydation unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Pyridin durchgeführt. Anodolyt: 0.011 Mol Sulfit in 95 ccm Wasser, Kathodolyt: 0.0038 Mol Sulfit in 35 ccm Wasser, Temperatur 68—72°, Strom von 1 A bei 4.2 V, Dauer 30 Min. Verbraucht bei der Titration: 6.21 ccm Jod-Lösung; gef. bei der Dithionat-Bestimmung: 0.0236 g BaSO₄. Insgesamt oxydiert 0.0117 Mol Sulfit, davon 8.65% zu Dithionat.

In gesondert ausgeführten Elektrolysen wurde auf das Auftreten von *N*-Pyridinium-sulfonsäure geprüft. Zu diesem Zweck wurde, um Hydrolyse von *N*-Pyridinium-sulfonsäure zu vermeiden, bei Temperaturen von

²⁰⁾ vergl. F. Friessner, Ztschr. Elektrochem. 10, 265 [1904].

0° elektrolysiert. Sofort nach Unterbrechung des Stromes, der hierbei nur etwa 15 Min. floß, wurde die Anoden-Flüssigkeit mit etwa der Hälfte ihres Volumens eiskaltem 25-proz. Ammoniak versetzt, worauf man auf Raumtemperatur anwärmen ließ (Überführung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure in Amidosulfonsäure³⁰). Nach insgesamt 30 Min. langem Stehenlassen wurden Sulfit und Sulfat mit überschüss. Bariumchlorid-Lösung gefällt. Das bis zum Verschwinden von Ammoniak eingeengte Filtrat wurde angesäuert und mit Ammonnitrit-Lösung versetzt. Auch nach längerem Aufbewahren trat keine Bariumsulfat-Fällung ein, ein Zeichen, daß keine Amidosulfonsäure und daher auch ursprünglich keine *N*-Pyridinium-sulfonsäure entstanden waren. Dithionat war auch in diesen Versuchen reichlich gebildet worden, wie die übliche Prüfung nach oxydierender Hydrolyse ergab. Auf die Abwesenheit von *N*-Pyridinium-sulfonsäure und zugleich von Pyridylpyridiniumsalzen deutet auch das Ausbleiben einer starken Reaktion nach Umsetzen der Anodenflüssigkeit nacheinander mit Natronlauge, Anilin und Salzsäure hin. Der sich übrigens schon während des Stromdurchganges sehr schwach gelb färbende Anodolyt nimmt dabei nur eine mäßige Orangefärbung an. Diese ist sicher aber nur auf die Beteiligung des bei der Elektrolyse entstandenen Sulfates³¹) oder auch auf Autoxydation von Sulfit³²) zurückzuführen.

Präparative Darstellung des Dithionates: Man elektrolysierte eine Lösung von 0.01 Mol Kaliumsulfid in 65 ccm Wasser und 34 ccm Pyridin als Anodolyt und eine solche von 0.005 Mol Kaliumsulfid in 35 ccm Wasser als Kathodolyt 30 Min. mit einem Strom von 1 A und etwa 4 V bei 70—80°. Aus dem vereinigten Elektrolyten fällte man Sulfit und Sulfat mit überschüss. Barytlauge und verfuhr weiter, wie in den entspr. Fällen weiter oben ausgeführt. Das anfallende Kaliumdithionat (0.552 g) war auch ohne Umlösen schon analysenrein.

0.0519 g Sbst.: 0.0139 g Glühverlust (SO₂), 0.0380 g K₂SO₄.

K₂S₂O₆. Ber. SO₂ 26.88, K 32.81. Gef. SO₂ 26.78, K 32.86.

Anodische Sulfit-Oxydation in Gegenwart von Harnstoff: Es wurden mit 1 A, 4.8 V 0.011 Mol Natriumsulfid, gelöst in 90 ccm wäßr. 20-proz. Harnstoff-Lösung, als Anodolyt und 0.0038 Mol Natriumsulfid in 35 ccm Wasser als Kathodolyt bei 80° 40 Min. lang elektrolysiert. Verbraucht bei der Titration: 2.1 ccm Jod-Lösung; gef. bei der Dithionat-Bestimmung: 0.0967 g BaSO₄. Insgesamt oxydiert 0.01375 Mol Sulfit, davon 30.1% zu Dithionat.

Anodische Sulfit-Oxydation in ammoniakalischer Lösung. Anodolyt: 10 ccm 1-mol. Natriumsulfid, 30 ccm Wasser und 50 ccm 25-proz. Ammoniak-Wasser; Kathodolyt: 4 ccm 1-mol. Natriumsulfid und 40 ccm Wasser; Temperatur 20.5°; Strom: 0.55—0.8 A und 5—6.5 V; Dauer: 30 Min. Als Diaphragma diente eine Tonzelle. Es wurde auf 200 ccm aufgefüllt. Zur Titration des nicht oxydierten Sulfits in 20 ccm wurden 12.3 ccm Jod-Lösung verbraucht. Vom angewandten Sulfit sind also 56.05% umgesetzt worden. Zur Amidosulfonsäure-Bestimmung oxydierte man

³⁰) P. Baumgarten, B. **59**, 1978 [1926].

³¹) P. Baumgarten u. F. Dammann, B. **66**, 1637 [1933].

³²) P. Baumgarten, B. **69**, 229 [1936].

in 20 ccm nach Verdünnen Sulfit durch Wasserstoffperoxyd, säuerte an und fällte mit Bariumchlorid. Fällung I: 0.2577 g BaSO₄. Mit weiteren 20 ccm verfuhr man ähnlich, versetzte aber nach dem Ansäuern noch mit Ammonnitrit. Fällung II: 0.2851 g BaSO₄. Die Differenz von Fällung I und II (0.0274 g BaSO₄) entspricht der in 20 ccm enthaltenen Amidosulfonsäure. Im Filtrat von Fällung II wurde Dithionat bestimmt. Gef. 0.0353 g BaSO₄. Vom oxydierten Sulfit sind also 14.95% in Amidosulfonat und 19.26% in Dithionat übergegangen.

Zum Vergleich wurde die Elektrolyse einer mit Natronlauge versetzten wäßrigen Sulfit-Lösung unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt. Anodolyt: 10 ccm 1-mol. Natriumsulfit-Lösung zu einer Lauge aus 8 g Natriumhydroxyd in 80 ccm Wasser; Kathodolyt: 4 ccm 1-mol. Sulfit-Lösung zu einer Lauge aus 4 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser; Temperatur 20—28.5°; Strom 1 A und 3.05 V; Dauer: 40 Min. Es wurde auf 200 ccm aufgefüllt. Verbraucht bei der Titration (20 ccm): 7.38 ccm Jod-Lösung; bei der Dithionat-Bestimmung (20 ccm) gef. 0.0276 g BaSO₄. Oxydiert 73.61% Sulfit, davon 11.47% zu Dithionat.

Oxydation von Sulfit durch KupferII-salze.

Umsetzung in rein wäßriger Lösung: Es wurden Versuche angestellt mit dem Mol.-Verh. Kupfersalz zu Sulfit wie 1:1 und 2:1, und nach kurzer und längerer Reaktionsdauer das in den betreffenden Zeiten insgesamt oxydierte Sulfit und dessen in Dithionat übergegangener Anteil ermittelt.

Versuch 1: $\frac{1}{50}$ Mol Kupfersulfat wurde in 80 ccm Wasser gelöst und in einem 200 ccm-Meßkolben mit einer Lösung von $\frac{1}{50}$ Mol Natriumsulfit³³⁾ in 100 ccm Wasser versetzt. Man füllte gleich auf 200 ccm auf und ließ verschlossen stehen. Nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. entnahm man 10 ccm der Lösung zusammen mit dem Niederschlag (vor der Probenahme wurde gut umgeschüttelt) und ließ in siedende salzsaure (1% HCl), 1-proz. Bariumchlorid-Lösung einfließen. Das erhaltene Bariumsulfat (0.2911 g) entsprach dem gebildeten Sulfat. Im Filtrat oxydierte man schweflige Säure durch Wasserstoffperoxyd, filtrierte und bestimmte das Dithionat. Gef. 0.0122 g BaSO₄. Nach 44 Stdn. wurden in gleicher Weise aus 20 ccm 0.6778 g BaSO₄ (Sulfat) und 0.0273 g BaSO₄ (Dithionat) gefunden.

Versuch 2: $\frac{1}{100}$ Mol Kupfersulfat in 40 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Sulfit in 50 ccm Wasser umgesetzt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. ließ man die gesamte Lösung in heiße salzsaure Bariumchlorid-Lösung einlaufen. Gef. 2.8806 g BaSO₄. Bei der Dithionat-Bestimmung gef. 0.1073 g BaSO₄.

Versuch 3: $\frac{1}{50}$ Mol Kupfersulfat in 100 ccm Wasser, 10 ccm 1-mol. Sulfit-Lösung, auf 200 ccm aufgefüllt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. (aus 20 ccm): 0.5577 g BaSO₄ (Sulfat) und 0.0165 g BaSO₄ (Dithionat); nach 6 Tagen (aus 20 ccm): 0.5813 g BaSO₄ und 0.0196 g BaSO₄.

Bezüglich der Auswertung der Versuche s. Tab. 3.

³³⁾ Das in den drei folgenden Versuchen verwandte Sulfit enthielt auf $\frac{1}{100}$ Mol eine 0.1212 g BaSO₄ äquivalente Sulfat-Menge.

Tabelle 3.

Versuch	oxydiertes Sulfit (%)	Dithionat-Ausbeuten (%), bezogen auf	
		oxydiert. Sulfit	angewandt. Sulfit
1) nach 1½ Stdn.	24.8	21.1	5.22
nach 44 Stdn.	45.9	12.75	5.85
2) nach ¼ Stde.	22.8	20.1	4.6
3) nach ¼ Stde.	40.8	17.3	7.07
nach 6 Tagen	52.3	16.1	8.4

Umsetzung in Gegenwart von Dioxan: Eine Lösung von 5.290 g (2 Mol.) kryst. Kupfersulfat in 20 ccm Wasser wird mit 30 ccm Dioxan und 10 ccm 1.058-mol. (1 Mol.) Sulfit-Lösung (ihr Sulfat-Gehalt ist 0.1497 g BaSO₄ äquivalent) versetzt. Man läßt in verschlossenem Gefäß 74 Stdn. stehen. Dann gibt man bis zur Lösung des entstandenen gelbbraunen Niederschlages Salzsäure (*d* 1.12) hinzu, leitet zur Vertreibung von Schwefeldioxyd 3½ Stdn. CO₂ hindurch und füllt auf 200 ccm auf. Aus 20 ccm wird mit Bariumchlorid Sulfat gefällt. Gef. 0.5940 g BaSO₄. Aus dem Filtrat erhält man aus Dithionat 0.0783 g BaSO₄. Es sind also 47.91% des insgesamt oxydierten oder 31.7% des angewandten Sulfits in Dithionat übergegangen.

Umsetzung in Gegenwart von Pyridin: Die hier gebrachten Versuche³⁴⁾ sind das Beweismaterial dafür, daß *N*-Pyridinium-sulfonsäure nicht für die Bildung von Dithionat bei der in Gegenwart von Pyridin durch Kupfersalze bewirkten Sulfit-Oxydation in Frage kommt.

Reaktion unter sofortiger Entfernung des nicht gleich umgesetzten Sulfits: Man gab zu einer eisgekühlten Lösung von 1/100 Mol Kupfersulfat und 10 ccm Pyridin in 10 ccm Wasser 10 ccm eiskalte 1-mol. Natriumsulfit- und sofort darauf überschüssige, verd. Bariumchlorid-Lösung. Nach einiger Zeit filtrierte man vom Sulfat- und Sulfit-Niederschlag ab, engte Filtrat und Washwasser nach Zusatz von Kaliumbicarbonat genügend ein, filtrierte und füllte auf 250 ccm auf. 25 ccm der Lösung dienten zur Dithionat-Bestimmung. Gef. 0.0478 g BaSO₄, entsprechend 20.5% d. Th. Das ist die gleiche Ausbeute wie in einem Versuch³⁵⁾, in dem die gebildete *N*-Pyridinium-sulfonsäure längere Zeit mit Sulfit in Berührung blieb.

Durchführung der Reaktion in saurer Lösung: 1/100 Mol Kupfersulfat wurde in 10 ccm etwa 2-n. Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach Zusatz von 10 ccm Pyridin unter Kühlung mit 10 ccm 1-mol. Natriumsulfit-Lösung versetzt. Nach kurzem Stehenlassen füllte man auf 100 ccm auf und bestimmte das gebildete Dithionat aus 15 ccm nach Zerstörung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure durch Aufkochen der Lösung. Gef. 0.0574 (0.0584) g BaSO₄. Ausb. 16.4% (16.7%) d. Th.

Über das Verhalten von in Gegenwart eines großen Sulfit-Überschusses entstehender *N*-Pyridinium-sulfonsäure: Zu einer Lösung von 0.011 Mol Natriumsulfit und 30 ccm Pyridin in 200 ccm Wasser tropfte man bei -2° im Verlaufe von 15 Min. unter starkem Rühren eine Lösung von 0.0012 Mol Kupfersulfat in 7.5 ccm Wasser. Man setzte zur Um-

³⁴⁾ andere Versuche s. P. Baumgarten, B. **65**, 1637 [1932].

³⁵⁾ P. Baumgarten, B. **65**, 1644 [1932].

wandlung der entstandenen *N*-Pyridinium-sulfonsäure in Amidosulfonsäure sofort 200 ccm eiskaltes 25-proz. Ammoniak-Wasser zur Reaktionsflüssigkeit hinzu und ließ dann langsam auf 15–20° anwärmen. Man ließ noch 20 Min. stehen, erhitzte zum Sieden und fällte mit heißer Bariumchlorid-Lösung Sulfit und Sulfat aus. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wurde zur Vertreibung von Ammoniak eingengt, mit Salzsäure angesäuert und mit Ammonnitrit-Lösung versetzt. Das ausgefallene Bariumsulfat betrug 0.0779 g. Das entspricht einer Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure von 55.62% d. Th., bezogen auf das angewandte Kupfersalz. Da diese Ausbeute fast gleich der optimalen (60%) ist, so kann im vorstehend beschriebenen Versuch *N*-Pyridinium-sulfonsäure nicht mit Sulfit in Reaktion getreten sein.

Oxydation von Sulfit durch Sulfomonopersäure.

Umsetzung in wäßriger Lösung: Es wurde eine schwach alkalische Lösung von Sulfomonopersäure hergestellt, indem $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat unter Eiskühlung mit 2 ccm gekühlter konz. Schwefelsäure (d 1.84) versetzt, das Gemisch etwa 15 Min. auf Eis belassen und dann zu einer Mischung von 22 g Eis und Natronlauge (4 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser) gegeben wurde, und die so erhaltene Lösung sofort mit 10 ccm 1-mol. Natriumsulfit-Lösung umgesetzt. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Reaktionsflüssigkeit auf 100 ccm aufgefüllt. Aus 10 ccm wurde das nicht oxydierte Sulfit bestimmt, indem nach Zusatz von etwas Ammoniak-Wasser Sulfit zusammen mit Sulfat durch Bariumchlorid gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, darauf in Wasser suspendiert, mit Salzsäure angesäuert und mit $n/_{10}$ -Jod titriert wurde. Verbraucht 0.8 ccm Jod-Lösung; also waren 4% des angewandten Sulfits nicht oxydiert worden. Das Filtrat des Sulfit-Sulfat-Niederschlages wurde zur Dithionat-Bestimmung verwandt, nachdem bei schwach alkalischer Reaktion bis zur restlosen Zerstörung etwa nicht umgesetzter Sulfomonopersäure auf dem Wasserbade erhitzt worden war. Gef. 0.0063 g BaSO₄, entspr. einer auf das oxydierte Sulfit bezogenen Ausbeute an Dithionat von 2.8% d. Th.

Umsetzung in Gegenwart von Pyridin: Ein aus $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat und 2 ccm konz. Schwefelsäure hergestellter Ansatz von Sulfomonopersäure wurde nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehenlassen auf Eis zu einer Mischung von 22 g Eis und 16 ccm Pyridin gegeben und darauf mit 10 ccm 1-mol. Sulfit umgesetzt. Man ließ $\frac{1}{4}$ Stde. auf Eis stehen und führte die gebildete *N*-Pyridinium-sulfonsäure durch Hinzufügen von 30 ccm eiskaltem 25-proz. Ammoniak-Wasser zur Reaktionsflüssigkeit in Amidosulfonsäure über. Man beließ 5 Min. auf Eis, dann etwa 20 Min. bei Raumtemperatur und fällte nach Verdünnen und Zugabe von etwas Ammoncarbonat mit Bariumchlorid-Lösung. Von dem insgesamt 720 ccm betragenden Gemisch wurden nach möglichster Homogenisierung 56 ccm abfiltriert. Der Sulfit, Sulfat (und etwas Carbonat) enthaltende Niederschlag verbrauchte bei der im vorigen Versuch beschriebenen Titration mit $n/_{10}$ -Jod 3.64 ccm. Es waren also 23.4% des Sulfits nicht oxydiert worden. Das Filtrat (mit den Waschwässern) wurde zur Vertreibung von Ammoniak und Zerstörung unumgesetzter Sulfomonopersäure auf dem Wasserbade etwas eingengt und dann nach Filtration und Ansäuern mit Ammonnitrit-Lösung versetzt. Die hierbei

eingetretene Fällung von Bariumsulfat betrug 0.0128 g. Ihr entspricht eine Ausbeute an Amidosulfonsäure und damit an *N*-Pyridinium-sulfonsäure von 9.2% d. Th., bezogen auf das oxydierte Sulfite. Im Filtrat von dieser Fällung wurde Dithionat bestimmt. Gef. 0.0016 g BaSO₄, d. s. 1.15% d. Th., ebenfalls auf oxydiertes Sulfite bezogen. — Bei einer zweiten Amidosulfonsäure-Bestimmung wurden 100 ccm des ursprünglich 720 ccm betragenden Gemisches angewandt. Gef. 0.0262 g BaSO₄. Ausb. an Amidosulfonsäure bzw. *N*-Pyridinium-sulfonsäure 10.5% d. Th.

Um festzustellen, ob sich bei der in Gegenwart von Pyridin vorgenommenen Oxydation von Sulfite durch Sulfomonopersäure ebenso Pyridyl-pyridiniumsalze wie bei der entsprechenden Oxydation mittels Persulfats bilden, wurde $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat mit 2 ccm konz. Schwefelsäure zu Sulfomonopersäure umgesetzt, die Mischung nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehenlassen zu etwa 55 g Eis und 30 ccm Pyridin gegeben und das Ganze mit 10 ccm 1-mol. Sulfite-Lösung versetzt, während gleichzeitig eine entspr. Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat in 55 g Wasser und Eis, 30 ccm Pyridin und 10 ccm 1-mol. Sulfite-Lösung hergestellt wurde. Beide Reaktionslösungen ließ man unter Vermeidung von Autoxydation bei Raumtemperatur stehen und prüfte nach etwa 1 Stde. bzw. längerer Reaktionsdauer auf Pyridyl-pyridiniumsalze. Dazu wurden zunächst die nicht umgesetzten Persäuren durch Reduktion mit Ferrosulfat-Lösung zerstört. Nach Ausfällung von Eisenhydroxyd durch Alkalibicarbonat wurde angesäuert, gekocht (zur Zerstörung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure), mit Natronlauge und schließlich mit Anilin und konz. Salzsäure versetzt. Die hierbei eintretende Dianil-Reaktion war bei der mit Sulfomonopersäure hergestellten Versuchslösung stets wesentlich schwächer als bei der mit Persulfat bereiteten.

Umsetzung in ammoniakalischer Lösung: Setzt man Ammoniak wie im Pyridin-Versuch ohne weiteres mit dem Sulfomonopersäure-Schwefelsäure-Gemisch um, ohne dieses vorher mit Natronlauge in eine schwach alkalische Lösung überzuführen, so entstehen beachtenswerterweise nur Spuren von Amidosulfonsäure. Eine wie in den voranstehenden Versuchen aus $\frac{1}{100}$ Mol. Kaliumpersulfat hergestellte Sulfomonopersäure wurde mit 22 g Eis vermischt und mit 25 ccm eiskaltem 25-proz. Ammoniak-Wasser und 10 ccm 1-mol. Sulfite-Lösung umgesetzt. Man ließ 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und füllte auf 100 ccm auf. In 25 ccm wurde nach Fällung von Sulfat und Sulfite, Verjagen von Ammoniak usw. die gebildete Amidosulfonsäure mittels Ammonitrits zerstört. Gef. 0.0009 g BaSO₄. Ausb. an Amidosulfonsäure 0.15% d. Th., auf das angewandte Sulfite bezogen.

Dieser Versuch zeigt auch, daß im Falle der in Gegenwart von Pyridin vorgenommenen Sulfite-Oxydation die hierbei nach Zusatz von Ammoniak erhaltene Amidosulfonsäure aus *N*-Pyridinium-sulfonsäure und nicht unmittelbar aus Ammoniak und dem sich oxydierenden Sulfite erhalten wird. Die direkte Bildung größerer Mengen von Amidosulfonsäure bei der in ammoniakalischer Lösung durch Sulfomonopersäure bewirkten Sulfite-Oxydation läßt sich anscheinend nur unter den im folgenden Versuch eingehaltenen Bedingungen verwirklichen.

Das aus $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumpersulfat bereitete Sulfomonopersäure-Schwefelsäure-Gemisch wurde zunächst durch mit 25 g Eis vermischte Natronlauge (4 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser) in eine alkalische Lösung der Natriumsalze übergeführt und darauf erst mit 50 ccm eiskaltem

25-proz. Ammoniak und 10 ccm 1-mol. Sulfit versetzt. Man ließ $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemperatur stehen und füllte auf 200 ccm auf. Aus 20 ccm wurden Sulfit und Sulfat mit Bariumchlorid gefällt, worauf das Sulfit im Niederschlag, wie oben beschrieben, titriert wurde. Verbraucht 3.58 ccm $n/_{10}$ -Jod. 17.9% des Sulfits waren demnach nicht oxydiert worden. Im Filtrat wurde Amidosulfonsäure in bekannter Weise bestimmt. Gef. 0.0341 g BaSO_4 , bei einer zweiten Bestimmung 0.0364 g BaSO_4 . Ausb. an Amidosulfonsäure 17.8% bzw. 19.0% d. Th., bezogen auf das oxydierte Sulfit. Im Filtrat der Amidosulfonsäure-Bestimmung wurde noch Dithionat ermittelt. Gef. 0.0021 g BaSO_4 , d. s. 1.1% d. Th.

Oxydation von Sulfit durch Wasserstoffperoxyd.

Zu einer eiskühlten Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Natriumsulfit in 60 ccm Wasser und 30 ccm Pyridin wurden 13 ccm eiskalte 2.6-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung ($\frac{1}{100}$ Mol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Min. auf Eis belassen und dann zur Prüfung auf etwa gebildete *N*-Pyridinium-sulfonsäure mit 80 ccm kaltem 25-proz. Ammoniak versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde auf 250 ccm aufgefüllt. Qualitative Prüfungen auf Sulfit, Wasserstoffperoxyd und Pyridyl-pyridiniumsalze verliefen negativ. Zur Untersuchung auf Amidosulfonsäure prüfte man in 50 ccm der Lösung nach Ausfällen von Sulfat in bekannter Weise mittels Ammonnitrit-Lösung. Es trat auch nach Stehenlassen über Nacht keine Bariumsulfat-Fällung auf. *N*-Pyridinium-sulfonsäure war also bei der Sulfit-Oxydation nicht gebildet worden. Die weiterhin ausgeführte Dithionat-Bestimmung lieferte 0.0019 g BaSO_4 , d. s. 0.41% d. Th., auf Sulfit bezogen.

Bei der in ähnlicher Weise vorgenommenen Oxydation von Sulfit durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ammoniak statt Pyridin konnte ganz entsprechend weder das Auftreten von Amidosulfonsäure noch eine größere als spurenhafte Dithionat-Ausbeute festgestellt werden.

385. Gerhard Hesse: Über das Oleandrin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1937.)

In dieser Zeitschrift hat kürzlich Wilhelm Neumann¹⁾ über Versuche berichtet, die die Konstitution des Oleandrins, eines herzwirksamen Bestandteils der Oleanderblätter, betreffen. Danach ist es ein Acetylderivat eines Gitoxigenin-Glykosids. Es ist unter dem Namen „Folinerin“ in die Therapie eingeführt worden.

Ich habe mich ebenfalls mit dem Oleandrin beschäftigt und bin auf einem ganz anderen Weg gleichzeitig zu denselben Ergebnissen gekommen wie W. Neumann. Darüber soll hier berichtet werden.

Die Formel des Oleandrins, die F. Flury und W. Neumann²⁾ ursprünglich zu $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_8$ angenommen haben, muß in $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_9$ abgeändert werden. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (250°) gibt Oleandrin ein Mol. Essigsäure ab. Der Rückstand, der den Zuckeranteil noch enthält, ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. Man isoliert daraus als Haupt-

¹⁾ B. 70, 1547 [1937].

²⁾ Klin. Wschr. 14, 562 [1935].