

# Über die Reaktion von Kaliumperoxodisulfat mit Schwefeltrioxid-(<sup>35</sup>S) \*

Beiträge

zur Chemie der Peroxoschwefelverbindungen, 7. Mitt.:<sup>1</sup>

Von

**Armand Blaschette<sup>2</sup> und Ulrich Wannagat<sup>3</sup>**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen  
Hochschule Aachen

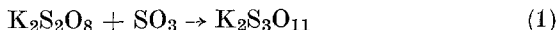
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. Dezember 1961)

Das bei der Umsetzung von  $K_2S_2O_8$  mit  $SO_3$  entweichende  $SO_2$  entstammt dem  $SO_3$  und nicht dem  $K_2S_2O_8$ , wie sich durch Markierung des  $SO_3$  mit  $^{35}S$  beweisen läßt. Der Kern des gleichzeitig gebildeten  $K_2S_3O_{10}$  baut sich ebenfalls aus  $^{35}SO_3$  und nicht aus dem ursprünglichen  $K_2S_2O_8$  auf. Im  $K_2S_3O_{10}$  aus dieser Reaktion tauschen nur 2 S-Atome mit dem  $^{35}S$  des umgebenden Lösungsmittels aus. Durch Zersetzung von  $K_2S_2O_6$  mit  $^{35}SO_3$  entstehendes  $K_2S_3O_{10}$  besitzt dagegen einen inaktiven Kern als Bruchstück des zerstörten Dithionations. Die Reaktionen lassen sich in die vereinfachten Gleichungen fassen:  $K^+[-O-SO_2-OO- -SO_2-O^-]K^+ + x^{35}SO_3 \rightarrow O_2 + ^{35}SO_2 + K^+[O_3^{35}S \cdot O^{35}SO_2O^- \cdot ^{35}SO_3]K^+ + 2SO_3 + (x-4)^{35}SO_3$  und  $K^+[-O-SO_2-SO_2-O^-]K^+ + 2^{35}SO_3 \rightarrow SO_2 + K^+[O_3^{35}S \cdot OSO_2O^- \cdot ^{35}SO_3]K^+$ .

## 1. Einführung

Bei der Umsetzung von Kaliumperoxodisulfat mit flüssigem Schwefeltrioxid, durch die wir die Darstellung höherer Peroxoschwefelsäuren nach



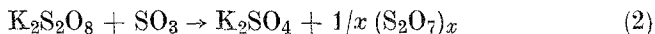
\* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> 6. Mitt. vgl. J. Rademachers und U. Wannagat, Angew. Chem. **69**, 782 (1957) als vorläufige Mitt.; die ausführliche Darst. erfolgt in Z. anorg. allg. Chem. (in Vorbereitung); vgl. auch Angew. Chem. **70**, 405 (1958).

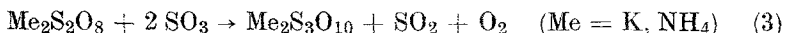
<sup>2</sup> Auszug aus der Dissertation A. Blaschette, Techn. Hochsch. Aachen 1960.

<sup>3</sup> Neue Anschrift: Techn. Hochsch. Graz, Institut für Anorganische Chemie.

oder aber die Bildung von Polyschwefelperoxiden nach

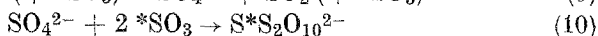
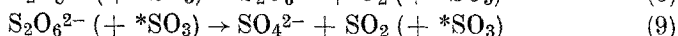
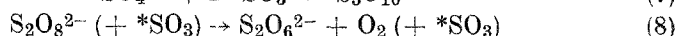
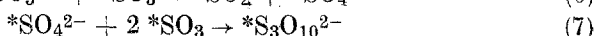
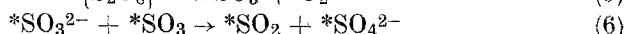
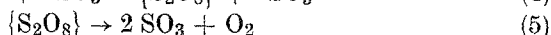


erhofften, war überraschenderweise neben einer starken Sauerstoffentwicklung auch Schwefeldioxid aufgetreten. In der quantitativ verlaufenden Reaktion



ließ sich nicht von vornherein erkennen, ob das Schwefeldioxid dem Peroxodisulfation oder dem Schwefeltrioxid entstammt. Analoge Umsetzungen des Schwefeltrioxids mit Peroxoverbindungen, wie Peroxodicarbonat,  $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ , oder Peroxodiphosphat,  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ , machten das  $\text{SO}_3$  als Quelle des Schwefeldioxids wahrscheinlich<sup>1</sup>, doch war eine eindeutige Antwort erst durch Verwendung von  $^{35}\text{SO}_3$  zu erwarten.

Als Arbeitshypothese schienen uns die Reaktionsschritte (4) bis (7) für eine Bildung des Schwefeldioxids durch Reduktion des Schwefeltrioxids, die Reaktionsschritte (8) bis (10) für seine Entstehung durch intermolekulare Redoxreaktion des Peroxodisulfations am sinnvollsten (\*S steht für  $^{35}\text{S}$ ):



Anmerkungen:

Zu (4): Die Oxydationswirkung des  $\text{SO}_3$  ist an zahlreichen Beispielen bekannt, etwa in der Überführung von  $\text{Br}^-$  zu  $\text{Br}$ , von  $\text{J}^-$  zu  $\text{J}^0$ , von  $\text{P}_4\text{O}_6$  zu  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ <sup>5</sup>, von  $(\text{ClSN})_3$  zu  $(\text{ClOSN})_3$ <sup>6</sup>, von  $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$  zu  $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_5$ <sup>7</sup>, von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_6$  zu  $\text{C}_6\text{Br}_6$ <sup>8</sup>. Die Oxydation des —1-wertigen peroxidischen Sauerstoffs zu elementarem  $\text{O}_2$  ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Zu (5):  $\{\text{S}_2\text{O}_8\}$  stellt ein Bruchstück eines Polyschwefelperoxid-Kettenmoleküls dar. Diese Verbindungen zerfallen zwischen 15 und 50° in  $\text{SO}_3$  und  $\text{O}_2$ <sup>9</sup>.

Zu (6): Diese Reaktion ist gut bekannt<sup>10</sup>.

<sup>4</sup> P. Baumgarten, (Angew.) Chem. **55**, 115 (1942).

<sup>5</sup> R. H. Adie, J. chem. Soc. [London] **59**, 230 (1891).

<sup>6</sup> M. Goehring und H. Matz, Z. Naturforsch. **9b**, 567 (1954).

<sup>7</sup> M. Goehring, H. Hohenschutz und J. Ebert, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 47 (1954).

<sup>8</sup> F. Becke und L. Würtele, Chem. Ber. **91**, 1011 (1958).

<sup>9</sup> U. Wannagat und J. Rademachers, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 81 (1956).

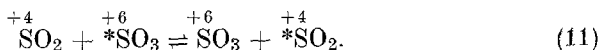
<sup>10</sup> J. L. Huston, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3049 (1951).

Zu (7) und (10): Während die Umsetzung des Sulfations mit Schwefeltrioxid zum Trisulfation unter Variation der Kationen vielfach beobachtet wurde, stand eine genaue Untersuchung mit  $^*\text{SO}_3$  aus.

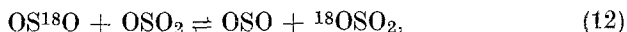
Zu (8): Diese Reaktion, eine innere Redoxreaktion des Dithionations unter katalytischer Wirkung des  $^*\text{SO}_3$ , schien nicht sehr wahrscheinlich, immerhin aber am geeignetsten, eventuell auftretendes inaktives Schwefeldioxid zu erklären.

Zu (9): Auch hier war nur die Umsetzung mit inaktivem  $\text{SO}_3$  bekannt<sup>11</sup>.

Voraussetzung für eine Aufklärung von Reaktion (3) war, daß keine störenden Austauschvorgänge der Reaktionskomponenten auftreten, vor allem nicht nach



Nach *Huston*<sup>10,12</sup> läßt sich in einer Lösung von  $\text{SO}_2$  in flüssigem  $^*\text{SO}_3$  nach 26 Tagen bei  $132^\circ$  nur ein Austausch von 1% nach (11) feststellen; dagegen erfolgt rascher und quantitativer Austausch nach



vermutlich durch Oxidionenübertragung über die Reaktionsschritte

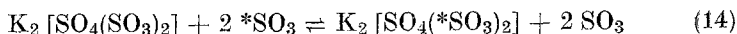


ohne Änderung der Oxydationsstufen der Schwefelatome wie bei (11).

## 2. Über den Austausch von Schwefel zwischen $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ und $^*\text{SO}_3$

Nach den Beispielen (7) und (10) unserer Arbeitshypothese sollte sich aus Sulfat und Schwefeltrioxid ein Trisulfation bilden, wobei im ersten Fall jedoch alle 3, im zweiten Fall nur 2 Schwefelatome des Trisulfations aktiv sein würden. Es interessierte in diesem Zusammenhang, wie weit inaktives  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  mit  $^*\text{SO}_3$  in Austausch tritt.

Wir setzten hierfür  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  ein, das aus Umsetzungen von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  mit inaktivem  $\text{SO}_3$  stammte, also unter recht milden Bedingungen entstanden war. Läßt man auf dieses  $^*\text{SO}_3$  in großem Überschuß bei  $50^\circ$  eine halbe bis eine Stunde lang einwirken, so werden nur 2 Schwefelatome des  $\text{S}_3\text{O}_{10}^{2-}$ -Ions dabei ausgetauscht (vgl. Tab. 1). Es liegt nahe, an Stelle eines Trisulfations  $(^-)\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}(-)$  die isomere Molekülverbindung Sulfat-2 Schwefeltrioxyd,  $(^-)\text{O}_3\text{S}^{(+)} \cdot (-)\text{OSO}_2\text{O}(-) \cdot (+)\text{SO}_3(-)$ , im Ausgangsprodukt anzunehmen, die dann nach



ins Gleichgewicht tritt.

<sup>11</sup> P. Baumgarten und C. Brandenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 558 (1939).

<sup>12</sup> J. L. Huston, J. physik. Chem. **63**, 389 (1959).

Tabelle 1. Austauschversuche im System  $K_2S_3O_{10}/SO_3$ 

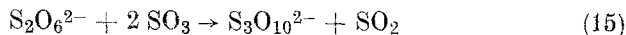
Korrigierte Aktivitäten in Imp. min <sup>-1</sup>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	nach der Rk.	
	484,2 ± 5,1	324,0 ± 3,6
	472,0 ± 4,6	331,4 ± 3,5
Verhältnis der Aktivitäten	0,669	
K <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>10</sub> :SO <sub>3</sub>	0,702	

Neuere Arbeiten von *Spitzyn*<sup>13, 14</sup> führen zu einer analogen Aussage. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, aus K<sub>2</sub>\*SO<sub>4</sub> und SO<sub>3</sub> im Bereich 300—400° dargestellt, in dem K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nicht mehr existent ist, zerfällt bei 800° überwiegend in K<sub>2</sub>\*SO<sub>4</sub> und SO<sub>3</sub> zurück; ein Austausch in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und \*SO<sub>3</sub> ist nur zu 35% erfolgt. Ein Vergleich der Debyeogramme von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, durch Entwässern von KHSO<sub>4</sub> bei 300° gewonnen, mit einem K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aus der Reaktion von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit SO<sub>3</sub> legt nahe, daß das primäre Addukt K<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub> · SO<sub>3</sub>] äußerst langsam bei Zimmertemp., schneller durch längeres Tempern bei mehreren hundert Grad in das normale Disulfat K<sub>2</sub>[OSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>O] übergeht.

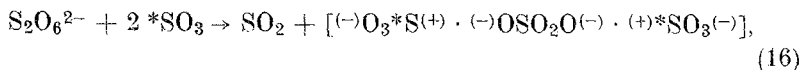
In Widerspruch dazu, aber nicht sehr überzeugend, sind Untersuchungen von *Huston*<sup>10</sup>. Er ließ \*SO<sub>3</sub>-Dampf bei 50° auf K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einwirken, wodurch teilweise K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>10</sub> gebildet wird. Die Aktivität soll sich gleichmäßig über die 3 Schwefelatome verteilen, da die Hydrolyse nach S<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O → 2 H<sup>+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> und die Thermolyse bei 200—250° nach S<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup> → SO<sub>3</sub> + S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> jeweils zu Bruchstücken entsprechender Aktivität führt.

### 3. Die Umsetzung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> mit \*SO<sub>3</sub>

An Hand der in Tab. 2 niedergelegten Mol- und Aktivitätsverhältnisse läßt sich die bekannte<sup>11</sup> Reaktionsgleichung



wie folgt modifizieren:

Tabelle 2. Umsetzung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> mit \*SO<sub>3</sub>

Substanz	Menge in mMol	Mengenverhältnis (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> = 1)	korr. Aktivität Imp. min <sup>-1</sup>	Aktivitätsverhältnis (SO <sub>3</sub> = 1)
SO <sub>3</sub>	65	50	30657 ± 101	1,000
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1,30	1,00	—	—
SO <sub>2</sub>	1,18	0,91	81 ± 1	0,003
K <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1,36	1,05	21936 ± 86	0,716

<sup>13</sup> W. I. *Spitzyn* und I. J. *Michailenko*, J. anorg. Chem. [UdSSR] **3**, 526 (1958); zit. nach Chem. Zbl. **1958**, 13180.

<sup>14</sup> I. J. *Michailenko*, W. I. *Spitzyn* und J. P. *Ssimanow*, J. anorg. Chem. [UdSSR] **2**, 2520 (1957); zit. nach Chem. Zbl. **1959**, 396.

da das entweichende Schwefeldioxid inaktiv ist und der „Trisulfat“-Schwefel zwei Drittel der Aktivität des eingesetzten  $^*\text{SO}_3$ -Schwefels besitzt. Danach erfolgt keine Reduktion des  $\text{SO}_3$ , sondern es liegt in erster Stufe ein Zerfall des Dithionations in entweichendes  $\text{SO}_2$  und in  $\text{SO}_4^{2-}$  nahe, aus dem sich dann der Kern des  $\text{S}_3\text{O}_{10}^{2-}$ -Komplexes aufbaut. Dieser Kern bildet sich nicht durch Einfangen eines oxidischen Sauerstoffteilchens aus dem  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Ion durch  $^*\text{SO}_3$  und dessen Übertragung in  $(\rightarrow)\text{O}^*\text{SO}_2\text{O}(\leftarrow)$ .

#### 4. Die Umsetzung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit $^*\text{SO}_3$

Die eingangs aufgeworfene Frage nach der Herkunft des  $\text{SO}_2$  in Reaktion (3) ließ sich rasch beantworten: das entweichende Schwefeldioxid ist in gleichem Maße aktiv wie das eingesetzte  $^*\text{SO}_3$ . Für den Gesamt Ablauf der Reaktion scheiden somit die Schritte (8) bis (10) mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  als  $\text{SO}_2$ -Quelle aus. Eine sorgfältige Analyse der schwefelhaltigen Produkte vor und nach der Reaktion läßt an Hand der in Tab. 3 niedergelegten Werte folgende Schlüsse für den Reaktionsablauf zu:

Das eingesetzte  $^*\text{SO}_3$  verliert durch die Verdünnung mit dem aus dem  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  gebildeten  $\text{SO}_3$  bei gleichzeitigem Verlust an  $^*\text{SO}_2$  merklich an

Tabelle 3. Umsetzung von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  mit  $^*\text{SO}_3$

Substanz	Vers. Nr.	Menge in mMol	Mengenverhältnis ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1$ )	Mittel	korr. Aktivität Imp. min <sup>-1</sup>	Aktivitätsverhältnis ( $^*\text{SO}_3 = 1$ )	Mittel
eingesetzt:							
$^*\text{SO}_3$ . . . . .	1	ca. 20	ca. 10		$493,5 \pm 5,1$	1,00	1,00
	2	ca. 25	ca. 11		$469,9 \pm 4,6$	1,00	
	3	ca. 15	ca. 10		$30657 \pm 101$	1,00	
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . . . . .	1	2,05	1,00	1,00	—		
	2	2,34	1,00		—		
	3	1,54	1,00		—		
gebildet:							
$\text{O}_2$ . . . . .	1	1,91	0,93	0,97	—		
	2	2,30	0,98		—		
	3	1,54	1,00		—		
$\text{SO}_2$ . . . . .	1	1,90	0,93	0,96	$497,7 \pm 4,9$	1,01	0,98
	2	2,27	0,97		$451,1 \pm 4,5$	0,96	
	3	1,49	0,98		$30041 \pm 100$	0,98	
$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ . . . . .	1	1,98	0,97	0,99	$438,5 \pm 4,7$	0,89	0,92
	2	2,32	0,99		$446,4 \pm 4,1$	0,95	
	3	1,56	1,01		$28043 \pm 97$	0,91	
$^*\text{SO}_3$ . . . . .	1	ca. 16	ca. 8		—		
	2	ca. 20	ca. 9		$425,1 \pm 4,0$	0,90	0,88
	3	ca. 12	ca. 8		$27027 \pm 95$	0,87	

Aktivität ( $\rightarrow$   $^{*}\text{SO}_3$ ). Dieser Verlust sollte etwa 20% betragen, da im Mittel mit einem Überschuß von 10 m Mol  $^{*}\text{SO}_3$  pro m Mol  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  gearbeitet wurde. Daß er dieses Ausmaß nicht ganz erreicht, ist durch den zeitlichen Ablauf der Reaktion (30—60 Min.) bedingt: die in der Zwischenzeit in das Lösungsmittel eingetretenen inaktiven  $\text{SO}_3$ -Anteile des  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  haben noch eine Chance, zu  $\text{SO}_3^{2-}$  reduziert und damit in inaktives  $\text{SO}_2$  übergeführt zu werden oder als Kerne eines  $[\text{SO}_4(^{*}\text{SO}_3)_2]^{2-}$ -Komplexes aufzutreten. So entsteht eine kontinuierliche Folge von Sulfationen, deren Aktivitätswerte im zeitlichen Ablauf der Reaktion von  $^{*}\text{SO}_4^{2-}$  bis  $^{**}\text{SO}_4^{2-}$  reichen und die nach Umsetzung zum Trisulfat in ein Austauschgleichgewicht analog (14) treten. Das Aktivitätsspektrum der „Trisulfat“-Ionen muß sich ca. 1 Stde. nach Reaktionsbeginn von  $[\text{SO}_4(^{*}\text{SO}_3)_2]^{2-}$  bis  $[^{**}\text{SO}_4(^{*}\text{SO}_3)_2]^{2-}$  erstrecken. Dies führt zu der beobachteten Abstufung der mittleren Aktivitäten  $^{*}\text{SO}_3 = 1,00 > \text{SO}_2 = 0,98 > \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10} = 0,92 > ^{**}\text{SO}_3 = 0,88$ . Das molare Mengenverhältnis der Reaktionspartner (Tab. 3, Spalte 5) bestätigt eindeutig die Reaktionsgleichung (3).

### 5. Experimentelles

*Ausgangsprodukte:*  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  wurde als Handelsprodukt „chem. rein“ benutzt und manganometrisch auf Reinheit geprüft.  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  stammte aus früheren Umsetzungen von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  mit  $\text{SO}_3$ <sup>15</sup>.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$  wurde aus  $\text{BaS}_2\text{O}_6$  durch doppelte Umsetzung mit der äquivalenten Menge  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gewonnen und durch schwaches Glühen in einem vorgewogenen Porzellantiegel und Zurückwägen des gebildeten  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf Reinheit geprüft<sup>15</sup>. Schwefeltrioxid (<sup>35</sup>S) erhielten wir ausgehend von 1 mC <sup>35</sup>S in Form einer trägerfreien  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ -Lösung (spezifische Aktivität 1 mC/ml) nach einer von *Houston*<sup>10</sup> angegebenen Methode. Hierzu wurde das Präparat mit destill. Wasser verdünnt, mit 150 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (p. a.) als Träger versetzt, das Sulfat als  $\text{BaSO}_4$  gefällt und isoliert. Das erhaltene  $\text{BaSO}_4$  (ca. 250 mg) wurde in ein 50 ml fassendes Glaskölbchen *K* gegeben und nunmehr innerhalb von 10 Tagen 20mal dieselbe Menge von 25 ml flüss.  $\text{SO}_3$  aufkondensiert und nach dem Erhärten wieder abdestilliert, wobei ein Austausch nach  $\text{Ba}^{*}\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + ^{*}\text{SO}_3$  erfolgte<sup>16</sup>.

Die Aktivitätsmessungen erfolgten mit einem Philips-Meßplatz, Kombination B, und der Meßsonde PV 1506 mit 6 cm<sup>2</sup>-Endfensterzählrohr 18506 der gleichen Firma. Die Proben wurden in Form von  $\text{BaSO}_4$  in „unendlich dicker“ Schicht (wenigstens 30 mg · cm<sup>-2</sup>) auf Tellerchen aus Filtrierpappe in einem die geometrische Reproduzierbarkeit gewährleistenden Messingblock und unter Ausblendung der unscharfen Ränder vermessen<sup>17</sup>. An den auf 1 Min. bezogenen gemessenen Impulsraten ( $n_g$ ) wurde nach der Näherungsformel

$$n_w = n_g (1 + n_g \cdot \tau) \quad (\tau = \text{Totzeit in min.})$$

<sup>15</sup> F. M. Litterscheid und H. Löwenheim, *Chemiker-Ztg.* **48**, 881 (1924); *Z. anal. Chem.* **68**, 177 (1926).

<sup>16</sup> Einzelheiten siehe Dissertation A. Blaschette<sup>2</sup>.

<sup>17</sup> K. Schmeiser, „Radioaktive Isotope“ (Berlin 1957); vgl. ferner Diplomarbeit A. Blaschette, Techn. Hochsch. Aachen 1958.

eine Totzeitkorrektur vorgenommen und von der so erhaltenen wahren Impulsrate ( $n_w$ ) der gesondert ermittelte Nulleffekt ( $n_0$ ) abgezogen. Die Bestimmung des in Tab. 1—3 mitangegebenen mittleren statistischen Fehlers  $\bar{m}_s$  erfolgte nach

$$\bar{m}_s = \pm \sqrt{\frac{n_w}{t_w} + \frac{n_0}{t_0}} \quad (t_w \text{ bzw. } t_0 = \text{jeweilige Meßzeiten in min})$$

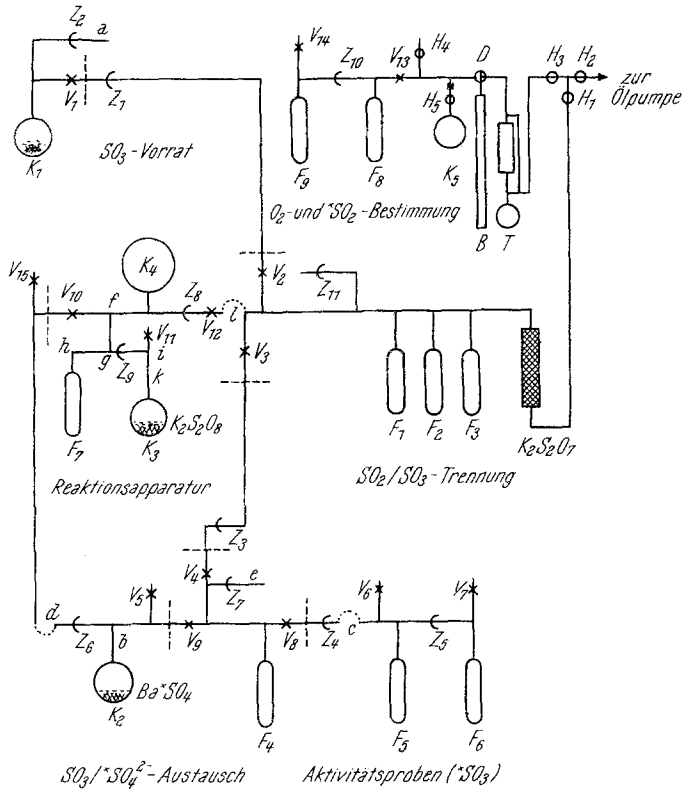


Abb. 1. Apparat zur Umsetzung von  $K_2S_2O_8$  mit  $^{35}SO_3$   
 K = Kolben, F = Falle, H = Hahn, D = Dreiweghahn, Z = Zerschlagventil, V = Verengung und Abschmelzstelle; — — — Trennstelle, ..... Verknüpfungsstelle

**Apparatur:** Für die Umsetzung des  $K_2S_2O_8$  mit flüssigem  $SO_3$  mußte wegen dessen Aggressivität (Zersetzung mit Hahnfett oder Quecksilber unter  $SO_2$ -Bildung) eine Apparatur konstruiert werden, die völlig aus Glas verblasen war. Über Zerschlagventile (Z) und Abschmelzverengungen (V) konnten die einzelnen Apparaturteile wahlweise miteinander verbunden werden, ohne daß Feuchtigkeit zu den umzusetzenden Stoffen gelangte (Abb. 1).

**$SO_3$ -Vorrat:** Das technische asbestartige  $SO_3$  befand sich in einem zuvor evakuierten Vorratskolben  $K_1$ . Es wurde in einer Menge von ca. 25 ml nach Öffnen des Zerschlagventils  $Z_1$  in die Falle  $F_1$  ( $-80^\circ$ ) kondensiert, wobei

die  $\text{SO}_3$ -Reinigungsapparatur ( $Z_1$ ,  $Z_3$  bis  $H_1$ ) über  $H_1$  evakuiert worden war. Nach Abschmelzen bei  $V_1$  und  $V_2$  und Herausschneiden (— — — —) des offenen Ventils  $Z_1$  konnte das Vorrats- $\text{SO}_3$  über  $Z_2$  ein weiteres Mal zur Verfügung stehen. Benötigte man es zu wiederholten Versuchen, so mußte jeweils rechtzeitig bei  $a$  (und so weiter) ein neues Zerschlagventil angesetzt werden.

*$\text{SO}_3$ -Reinigung:* Da dem handelsüblichen  $\text{SO}_3$  in jedem Fall etwas  $\text{SO}_2$  beigemischt ist, war es unerlässlich, dieses durch fraktionierte Destillation abzutrennen. Die Temperatur bei  $F_1$  wurde langsam auf  $-45^\circ$  gesteigert, während  $F_2$  und  $F_3$  jeweils um  $10^\circ$  tiefer gekühlt blieben. Das  $\text{SO}_2$  besitzt hierbei einen hinreichenden Dampfdruck, um über  $H_1$  abgezogen werden zu können. Bei höheren Temperaturen wird der bis dahin verschwindend geringe  $\text{SO}_3$ -Dampfdruck so groß, daß mitgerissene Anteile nicht mehr an der Sperrschicht von festem  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  zurückgehalten werden, was an der Schwärzung des Hahnfetts bei  $H_1$  leicht zu erkennen ist. Das  $\text{SO}_2$  ließ sich aber nur bei mehrfacher Destillation des  $\text{SO}_3$  zwischen den Fallen  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  bei  $-45$  bis  $-55^\circ$  quantitativ entfernen. Die Operationen wurden deshalb so oft wiederholt, bis über das Abpumpen mit der Töplerpumpe über  $H_1$  und  $H_3$  kein  $\text{SO}_2$  mehr zu erfassen war.

#### *$\text{SO}_3$ /\* $\text{SO}_4^{2-}$ -Austausch und Probenahme zur Aktivitätsmessung*

In der Austauschapparatur ( $V_4$ ,  $Z_6$ ,  $Z_4$ ) war der Kolben  $K_2$  (50 ml) mit ca. 250 mg  $\text{Ba}*\text{SO}_4$  bei  $b$  angeschmolzen worden. Dann Evakuierung über  $V_5$  und Abschmelzen. Gereinigtes  $\text{SO}_3$  über das mit einem magnetischen Hammer geöffnete Zerschlagventil  $Z_3$  von  $F_1$  nach  $F_4$  unter Kühlung mit Leitungswasser destillieren. Abschmelzen bei  $V_3$  und  $V_4$  sowie Herausschneiden von  $Z_3$ .  $\text{SO}_3$  durch Kippen in  $K_2$  bringen. Nach Erstarren unter katalytischem Einfluß des  $\text{Ba}*\text{SO}_4$  nach  $F_4$  zurückdestillieren; erneut in  $K_2$  kippen. Vorgang in 10 Tagen zwanzigmal wiederholen.

Zur Bestimmung des  $*\text{SO}_3$ -Aktivitätsgehalts Apparatur ( $V_6$ ,  $c$ ,  $V_7$ ) bei  $c$  an  $Z_4$  anschmelzen, über  $V_6$  bis  $Z_5$  evakuieren, dann abschmelzen.  $Z_4$  öffnen, einige hundert mg  $*\text{SO}_3$  nach  $F_5$  destillieren. Bei  $V_8$  abschmelzen. Über  $V_7$  25 ml 2proz. NaOH in  $F_6$  einfüllen, dann bei  $V_7$  ohne Evakuierung abschmelzen.  $Z_5$  öffnen. Das  $*\text{SO}_3$  gelangt durch Absorption in die Lauge; aus der gebildeten  $*\text{SO}_4^{2-}$ -Lösung wurden Meßproben hergestellt.

Aus  $F_4$  nunmehr nach Anschmelzen bei  $d$  und Öffnen von  $Z_6$  ca. 20 mMol  $*\text{SO}_3$  in die kalibrierte, zuvor über  $V_{15}$  evakuierte Falle  $F_7$  destillieren. Abschmelzen bei  $V_9$  und  $V_{10}$ . Abschneiden bei  $V_8$ ,  $V_9$  und  $V_{10}$ . Das Vorrats- $*\text{SO}_3$  in  $F_4$  steht über  $Z_7$  für einen zweiten Versuch und nach rechtzeitigem Anschmelzen neuer Zerschlagventile bei  $e$  (und so weiter) für folgende Versuche zur Verfügung.

#### *Reaktionsapparatur*

An die Reaktionsapparatur (von  $V_{10}$  bis  $V_{12}$ ) war vor dem Eindestillieren des  $*\text{SO}_3$  in  $F_7$  das Reaktionsgefäß  $K_3$ , ein 30—40 ml fassender Rundkolben mit etwa 600 mg  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (ca. 2 mMol), bei  $k$  angeschmolzen, über  $V_{11}$  bei  $75^\circ$  hochevakuiert und dann bei  $V_{11}$  abgeschmolzen worden. Der Kolben  $K_4$  (150 ml) diente zur Sicherstellung des Volumens für die bei der Umsetzung entwickelten Gase  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$ . In der nach Trennung bei  $V_{10}$  verbliebenen Reaktionsapparatur ist  $F_7$  und  $K_3$  um die Achse  $f/g$  um  $90^\circ$  verdreht, so daß die Achse  $h/i$  in Wirklichkeit senkrecht zur Papierebene steht. Durch lockeres



Einspannen bei  $V_{10}$  und  $V_{12}$  läßt sich die handliche Apparatur um die Achse  $V_{10}/V_{12}$  so weit drehen, daß das flüssige  $^*SO_3$  nach Öffnen von  $Z_9$  nach  $K_3$  herüberläuft. Es setzt sofort lebhaftere Reaktion unter Gasentwicklung ein, die durch Erwärmen auf  $40-50^\circ$  durch ein Wasserbad und — um  $V_{10}/V_{12}$  pendelndes — Schütteln noch gesteigert werden kann. Das  $^*SO_3$  bleibt in ständigem gelindem Sieden, kondensiert dann in  $F_7$  und kann von dort nach  $K_3$  zurückgeschüttet werden. Nach 30 Min. zeigt starkes Nachlassen der Gasentwicklung das Ende der Reaktion an, doch wurde die Versuchsdauer stets auf 1 Stde. ausgedehnt.

#### *Isolierung der Reaktionsprodukte*

Reaktionsapparatur bei  $l$  mit  $SO_3/SO_2$ -Reinigungsapparatur verschmelzen. Über  $H_1$  evakuieren.  $F_1$  bis  $F_3$  mit flüss. Luft kühlen,  $Z_8$  öffnen. Das gebildete  $O_2$  wird über  $H_3$  mit der Töplerpumpe  $T$  abgezogen, in seiner Menge gasvolumetrisch gemessen ( $B$ ) und über  $K_5$  in seinem Molekulargewicht kontrolliert. Nunmehr alles  $^*SO_2$  und  $^{**}SO_3$  durch Erwärmen von  $K_3$  und  $F_7$  auf  $100^\circ$  quantitativ nach  $F_1$  bis  $F_3$  destillieren, bei  $V_{12}$  abschmelzen. Die Trennung des  $^*SO_2$  vom  $^{**}SO_3$  erfolgte wie l. c. bei  $SO_3$ -Reinigung beschrieben, nur wurde das  $^*SO_2$  mit der Töplerpumpe abgepumpt, gemessen ( $B$ ), im Molekulargewicht kontrolliert ( $K_5$ ), schließlich in die mit flüss. Luft gekühlte, vorher evakuierte Falle  $F_8$  kondensiert. Bei  $V_{13}$  abschmelzen, über  $Z_{10}$  Falle  $F_9$  anschmelzen, über  $V_{14}$  25 ml 2proz. NaOH einfüllen,  $V_{14}$  abschmelzen,  $Z_{10}$  öffnen,  $^*SO_2$  in  $F_9$  absorbieren lassen, gebildetes  $^*SO_3^{2-}$  mit Perhydrol zu  $^*SO_4^{2-}$  oxydieren, überschüssiges  $H_2O_2$  verkochen,  $Ba^*SO_4$  ausfällen und für die Aktivitätsmessung präparieren.

Das im Reaktionskolben  $K_3$  gebildete  $K_2^*S_3O_{10}$  stand noch unter Vakuum. Über die angeritzte Abschmelzspitze  $V_{11}$  wurde ein Vakuumschlauch mit Trockenröhrchen gestülpt, die Spitze abgebrochen, vorsichtig belüftet,  $K_3$  abgesprengt und sofort mit einem Gummistopfen verschlossen. Nach der Auswaage und nach Lösen in  $H_2O$  folgten Analyse und Anfertigung von Meßproben zur Aktivitätsbestimmung.

Zur Aktivitätsbestimmung des nach dem Versuch in  $F_1$  bis  $F_3$  vorliegenden  $^{**}SO_3$  mußte bei  $Z_{11}$  die inzwischen instandgesetzte  $SO_3$ -Aktivitätsprobenapparatur ( $V_7$  bis  $c$ ) angeschmolzen werden. Die weiteren Operationen verliefen wie l. c. bei der Probenahme zur Aktivitätsmessung beschrieben.

Unser Dank gilt dem Verband der deutschen Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Apparaturen.