

Die elektrochemische Oxydation freier Fetten-Sulfonsäure. II. Sulfoessigsäure.

Von Moriaki YOKOYAMA und Wataru ISHIKAWA.

(Eingegangen am 7. Februar 1944.)

Als Fr. Fichter und T. Lichtenhahn⁽¹⁾ die elektrochemische Oxydation der freien Sulfoessigsäure untersuchten, erhielten die genannten Autoren, an Platinanoden in wässriger Lösung, als charakterisierbares Produkt Schwefelsäure und Kohlendioxyd.

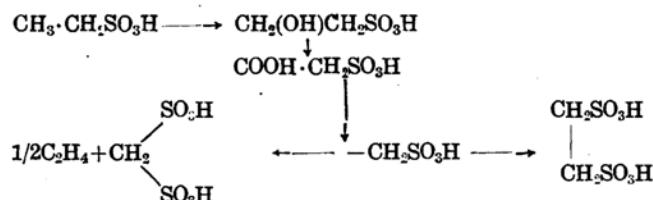
Nun haben wir bei Gelegenheit einer Untersuchung über die elektrochemische Oxydation der Äthansulfonsäure⁽²⁾ zeigen können, dass Methan- und Äthylendisulfonsäure in der Elektrolysenprodukte gefunden wurde. Die Bildung wurde dabei nach folgendem Schema erklärt:

Es ist darnach anzunehmen, dass Sulfoessigsäure bei elektrochemischer Oxydation auch die gleichen Disulfonsäuren ergaben.

Um einerseits die Annahme über den Verlauf der Oxydation von Äthansulfonsäure zu stützen, und um anderseits die Fichtersche Arbeit zu ergänzen, haben wir daher jetzt auch den Verlauf der elektrochemischen Oxydation von Sulfoessigsäure studiert.

(1) Fr. Fichter und T. Lichtenhahn, *Ber.* **48** (1915), 1959.

(2) M. Yokoyama und W. Ishikawa, dieses Bulletin, **19** (1944), 85.



4 gr. freier Sulfoessigsäure⁽³⁾ wurde nach derselben Einrichtung und Bedingungen, wie die bei der Oxydation der Äthansulfonsäure erwähnten wurde, an der Bleidioxyanoden oder an der Platinanoden elektrolysiert.

Während des Verlaufes der Elektrolyse wurde nach den gleichen Absicht und Methode die in den Anodenraum entweichenden Gase vorsichtig analysiert. Die folgende Tabelle zeigt einige typische Versuche:

Tabelle 1.

Anode: Bleidioxyd.

Stromstärke: 2.6 Amp.

Stromdichte: 0,05 Amp./cm².

Stomach contents:

Anolyt: 4 gr. in 100 ccm 10%iger H_2SO_4 .

| F/Mol | Sauer- stoff- stoffs- coulom. (ccm) | Anoden- gas (ccm) | Aufgefangene Gase | | | | | | | | Strom- ausbeute | |
|-------|---|-------------------------|-------------------|-----|-------------------------------|-----|----------------|------|-----|-----|--------------------|--|
| | | | CO ₂ | | C ₂ H ₄ | | O ₂ | | CO | | | |
| | | | ccm | % | ccm | % | ccm | % | ccm | % | | |
| 1.5 | 85.6 | 79.3 | 5.7 | 7.2 | 0.3 | 0.5 | 69.8 | 91.6 | 0.5 | 0.5 | 18.4 | |
| 3 | 85.6 | 79.8 | 4.4 | 5.5 | 0.6 | 0.7 | 72.6 | 93.6 | 0.2 | 0.2 | 15.2 | |
| 4.5 | 80.6 | 77.6 | 5.7 | 7.3 | 0.5 | 0.6 | 70.0 | 91.9 | 0.2 | 0.2 | 13.1 | |
| 6 | 81.2 | 79.2 | 5.2 | 6.6 | 0.5 | 0.6 | 72.2 | 92.6 | 0.2 | 0.2 | 11.1 | |
| 7.5 | 81.7 | 79.0 | 5.0 | 6.3 | 0.6 | 0.7 | 72.4 | 92.7 | 0.3 | 0.3 | 11.1 | |
| 9 | 82.5 | 79.2 | 4.7 | 5.9 | 0.4 | 0.5 | 73.3 | 93.9 | 0.2 | 0.2 | 11.1 | |
| 10.5 | 82.4 | 79.5 | 4.6 | 5.8 | 0.3 | 0.4 | 73.0 | 94.2 | — | — | 11.4 | |
| 12 | 84.0 | 79.5 | 4 | 5.0 | 0.3 | 0.4 | 75.8 | 95.0 | — | — | 9.8 | |
| 13.5 | 81.0 | 79.3 | 3.6 | 4.5 | — | — | 79.7 | 95.5 | — | — | 7.8 | |
| 15 | 81.6 | 80.0 | 3.6 | 4.5 | — | — | 75.0 | 95.5 | — | — | 8.1 | |

Wie aus der Tabelle ersieht, ist das Verhalten der Anodengase nicht so verschiedlich, doch ist die Stromausbeute an der Platinanode etwas geringer als die an der Bleidioxydanode. Die stromausbeute bei der beiden Anoden ist am Anfang verhältnismässig grösser, steigt aber in Gegensatz zu der bei der Oxydation von Äthansulfonsäure langsam ab. Zum Unterschied von der Oxydation freier Äthansulfonsäure, wo an der Anode erst nach dem Durchsenden von 15F/Mol Äthylen entwickelt werden, beobachtet man nach halbstündige Elektrolyse freier Sulfoessigsäure regelmässig das Auftreten von Äthylen.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der fast farblose Anolyt

(3) Die verbrauchte Sulfoessigsäure wurde aus Chloressigsäure nach Angaben von Stillich (*J. pr. Chem.* (2) 73 (1906) 541) hergestellt.

Tabelle 2.

Anode: Platiniertes Platin.
 Stromstärke: 2.5 Amp.
 Stromdichte: 0.05 Amp./cm².
 Temp.: 75°C.
 Elyt.: 4 gr. freier Sulfoessigsäure in 150 ccm Wasser.

| F/Mol | Sauer- stoff- Coulom. (ccm) | Anoden- gas (ccm) | Aufgefange Gase | | | | | | | | Strom- ausbente | |
|-------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|-----|-------------------------------|-----|----------------|------|-----|-----|--------------------|--|
| | | | CO ₂ | | C ₂ H ₄ | | O ₂ | | CO | | | |
| | | | ccm | % | ccm | % | ccm | % | ccm | % | | |
| 1.5 | 82.7 | 79.8 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 68.3 | 96.5 | 2.1 | 2.6 | 17.6 | |
| 3.0 | 86.1 | 80.3 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 74.5 | 98.6 | 0.7 | 0.8 | 13.6 | |
| 4.5 | 84.1 | 79.9 | 0.2 | 0.2 | 0.7 | 0.8 | 74.5 | 98.2 | 0.7 | 0.8 | 12.6 | |
| 6.0 | 85.4 | 80.2 | 0.1 | 0.1 | 0.7 | 0.9 | 76.0 | 97.8 | 1.0 | 1.2 | 10.1 | |
| 7.5 | 82.2 | 79.5 | 0.2 | 0.2 | 0.6 | 0.7 | 74.7 | 98.0 | 0.9 | 1.1 | 8.0 | |
| 9.0 | 81.6 | 79.3 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 75.7 | 98.1 | 0.9 | 1.1 | 6.3 | |
| 10.5 | 80.2 | 79.0 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 74.6 | 98.5 | 0.8 | 1.0 | 6.2 | |
| 12.0 | 80.0 | 79.2 | 0.2 | 0.2 | 0.8 | 0.9 | 74.8 | 97.8 | 0.9 | 1.1 | 5.6 | |
| 13.5 | 81.2 | 79.9 | 0.1 | 0.1 | 0.4 | 0.5 | 76.2 | 98.5 | 0.7 | 0.9 | 6.1 | |
| 15.0 | 79.5 | 79.5 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 75.7 | 98.6 | 0.8 | 1.0 | 5.1 | |

mit Äther mehrmals (etwa 10 mals) ausgeschüttelt. Der Ätherlösung hinterliess keine säureartige (z. B. Essigsäure) und merkenswerte Substanz.

Der mit Äther extrahierte Elektrolyt wurde mit Bleicarbonat gegen Lackmus neutralisiert und abfiltriert. (Der Niederschlag wird hinunter die Rede sein). Das Filtrat ergab sich nach der Vakuumdestillation eine bräunlich gefärbte Masse, die danach durch Behandlung mit Wasser in einen löslichen und unlöslichen Teil abgeschieden. Die wässrige Lösung wurde nach dem Befreien des Bleis mit Schwefelwasserstoff in Vakuum eingedampft. Es hinterliess eine weisse Kristalle, die im Alkohol löslich, sauer gegen Lackmus und sehr hygroskopisch war und bei 83°C schmolz. Es war also das Ausgangsmaterial.

Die im Wasser sehr schwer lösliche Masse wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff zur Abscheidung des Bleis hindurchgeschickt wurde. Das von Blei-Ionen befreite Filtrat hinterblieb, nachdem es unter Minderdruck zur Trockne eingedampft worden war, einen braunen, sehr zerfließlichen und sauer reagierenden Rückstand. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und nach dem Verdampfen des Alkohols im Vakuum über Schwefelsäure eingedünstet. Nach dieser Behandlung haben wir weisse kleine tafelförmige Kristalle⁽⁴⁾ neben harzige Oel erhalten. Nach dem Abpressen auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure und dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol schmolzen die Krystalle bei 99–101°C⁽⁵⁾. Es liegt somit nahe der Äthylen-

(4) R. Otto, *J. pr. Chem.* (2), 36 (1887), 438.

(5) Es sollte nach Miolati bei 104°C liegen. (*Ann.* 262 (1891), 66).

disulfonsäure. Zur weiteren Identifizierung der Säure wurde mit Natruimcarbonat Natriumsalz dargestellt und analysiert. Es ergab sich folgende Werte.

1.4910 gr. Subst. verloren bei 130°C 0.2045 gr. H₂O.

Subst.=1.4910 H₂O=0.2045 Gef.: H₂O=13.41%;

Ber. für C₂H₄SO₄Na+2H₂O⁽⁶⁾: H₂O=13.32%.

0.218 gr. Subst. getrocknet bei 130° gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1341 gr. Na₂SO₄.

0.3521 gr. Subst. getrocknet bei 130° gaben nach Pringsheim 0.6779 gr. BaSO₄.

Ber. für C₂H₄S₂O₆Na₂: Na=19.65; S=27.40%.

Gef.: Na=19.58: S=26.44%.

Behandlung des bei der Neutralisation des Anolytes mit Bleicarbonat entstandenen Niederschlag wurde folgendermassen durchgeführt. Der Niederschlag wurde im absolutem Alkohol suspendiert und mit konzentrierter Salzsäure behandelt um die Sulfonsäure vom Blei freizumachen. Durch Filtrieren und Verdampfen auf dem Wasserbade zur vollständigen Trocknen hinterliess das Filtrat eine weisse Masse, die wieder in wenig Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat gegen Lackums neutralisiert. Nach nochmaligem Trocknen der Lösung wurde eine weisse kristallinische Substanz erhalten. Die Substanz wurde mit siedendem Alkohol behandelt. Wir konnten dadurch einen löslichen und einen sehr schwer löslichen Natriumsalz erhalten.

Das im Alkohol lösliche Natriumsalz wurde in einer kleinen Menge Wasser gelöst und mit Tierkohle gereinigt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhielten wir weisse schönen, sehr hellen rhomboedrischen Kristalle⁽⁷⁾, die im Luft getrocknet und analysiert:

0.2505 gr. Subst. verloren im Vakuum über Schwefelsäure

0.0501 gr. Wasser.

Subst.=0.2505; Gef.: H₂O+20.00%.

Ber. für CH₂S₂O₆Na₂+3H₂O: H₂O=19.70%.

0.1005 gr. Subst. getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0.6503 gr. Na₂SO₄.

0.1405 gr. Subst. getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure gaben nach Pringsheim 0.2804 gr. BaSO₄.

Gef.: Na=20.95: S=27.42%.

Ber. für CH₂S₂O₆Na₂: Na=20.90; S=29.15%.

Dieser Beobachtungen nach können das Salz als methanidisulfonsäures Natrium vielleicht betrachten werden.

Nun wäre der Anodensauerstoff nur zur Bildung von Kohlendioxyd und Schwefelsäure bei der Elektrolyse freier Sulfoessigsäure an der Anode in wässriger Lösung ausgenutzt, so das Mol-Verhältnis von Kohlendioxyd und schwefelsäure nach folgender Gleichung.

COOH.CH₂.SO₃H+4O→2CO₂+H₂SO₄+H₂O genau 2:1 sein müssen.

(6) Bender, *Ann.* 148 (1868), 99.

(7) A. Monari, *Ber.*, 18 (1885), 1349.

Wenn aber dann noch in der Lösung nach obige Betrachtungen ein Teil der organischen Sulfonsäuren abgespalten wurde, erhalten bleibt, so muss das Verhältnis von $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ grösser als 2:1 werden. Daher haben wir noch eine Versuche durchgeföhrt, um Kohlendioxyd und Schwefelsäure, welche bei der Elektrolyse an der Platiniereten Platin entstanden wurde, quantitativ zu bestimmen.

Elektrolysenbedingungen waren genau dasselbe wie oben. Die im verlauf der Elektrolyse entweichende Gase wurde durch einen beidseitig durch Calciumchloridröhren geschützten Kaliapparat geleitet und so das Kohlendioxyd bestimmt. (Das im Elektrolyt gelöste Kohlendioxyd wurde durch Kochen im Bunsenschen Apparat ausgekocht und so bestimmt).

Die im Elektrolyt vorhandenen Schwefelsäure wurde nach üblicher Weise vorsichtig gravimetrisch bestimmt. Die Analysendaten wurde in folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3.

| F/Mol | Gefundene | | Millimol von | | Molverhältnis | |
|-------|---------------|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|-------------------------|
| | CO_2 | H_2SO_4 | CO_2 | H_2SO_4 | CO_2 | H_2SO_4 |
| 9 | 0.0105 | 0.0048 | 0.238 | 0.049 | 4.77 | 1 |
| 15 | 0.0182 | 0.0099 | 0.413 | 0.100 | 4.13 | 1 |

Durch diese Beobachtungen wird die obige Betrachtung bestätigt.

Unter Zusammenfassung aller bisherigen Beobachtungen wurde also die elektrochemische Oxydation der freien Sulfoessigsäure an der Bleidioxyd- und Platinanoden Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Äthylen, Schwefelsäure, Äthylen-disulfonsäure und Methan-disulfonsäure geliefert und hierauf eine Stütze für die Annahme über den Verlauf der elektrolytischen Oxydation der freien Äthansulfonsäure erhalten.

Yokohama Technische Hochschule, Yokohama.

(30. April 1932.)