

Mitteilung aus dem Institut für techn. Chemie der Kaiserl. Japanischen Universität in Kyoto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XVII. Mitteilung:

Über die Wirkung von Bisulfaten bei der Sulfurierung

Von Karl Lauer und Yoshio Hirata

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 14. April 1936)

Eine Anzahl von früheren Beobachtungen veranlaßte die Untersuchung der Erscheinungen, die bei der Sulfurierung und Nitrierung aromatischer Verbindungen auftreten, sobald in konz. Schwefelsäure Bisulfate aufgelöst sind.

Die Verwendung von Bisulfaten in Verbindung mit Schwefelsäure zur Sulfurierung ist bereits sehr lange wegen ihrer günstigen, die Oxydation herabsetzenden Wirkung bekannt¹⁾. Die eigentliche Ursache dieser günstigen Wirkung wurde nicht weiter untersucht, doch hat der eine von uns bereits früher darauf hingewiesen, daß es sich vermutlich in Gegenwart von freiem Schwefeltrioxyd um die Bildung von Pyrosulfaten handelt²⁾.

In einer späteren Arbeit über die Nitrierung des Anthracinons in schwefelsaurer Lösung haben wir dann ebenfalls Beobachtungen gemacht, die dafür sprechen, daß auch in konz. wasserhaltigen Schwefelsäuren in Gegenwart von Bisulfaten Pyrosulfate entstehen, wobei die Konzentration der freien Schwefelsäure herabgesetzt wird³⁾.

¹⁾ J. Houben, Methoden d. org. Chem. III. Aufl. Bd. 3, S. 1294; D.R.P. 113784; Frdl. 6, 62; L. Girard, Bull. Soc. chim. France 25, 333 (1876).

²⁾ K. Lauer, dies. Journ. (2) 130, 249 (1931).

³⁾ K. Lauer u. R. Oda, dies. Journ. (2) 144, 176 (1936).

Über den Zustand der Sulfate in verschiedenen konz. wasserhaltigen und rauchenden Schwefelsäuren ist Sicheres nicht bekannt. Immerhin läßt sich aus der großen Zahl von Arbeiten herausschälen, daß die Verhältnisse nicht einfach liegen und sich verschiedene Pyrosulfate und Polysulfate bilden werden. Hier kann aus der Fülle von Tatsachen nur einiges erwähnt werden. So bildet sich aus Sulfaten und Bisulfaten mit freiem Schwefeltrioxyd sehr leicht Pyrosulfat, besonders aus den Sulfaten des Kaliums, Ammoniums und Silbers, aber auch aus denen des Natriums und der Erdalkalien¹⁾. Ebenso entsteht beim Lösen von Sulfaten in Oleum oder Schwefelsäure neutrales und saures Pyrosulfat²⁾. Alkalibisulfate geben mit konz. Schwefelsäure Polysulfate verschiedener Zusammensetzung z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ³⁾. Ferner ist eine ganze Reihe von Pyrosulfaten und Polysulfaten in Lösungen von Schwefelsäure bekannt, z. B. $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; KHS_2O_7 ; $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ usw.⁴⁾.

Läßt sich demnach nichts Bestimmtes über die Konstitution der in unseren Lösungen zu erwartenden Pyrosulfate aussagen, so ist doch klar, daß nicht eine einfache Lösung von Bisulfat in Schwefelsäure vorliegt. In weiteren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß auch in wasserhaltiger Schwefelsäure teilweiser Zerfall des Schwefelsäure-Monohydrats in Schwefeltrioxyd und Wasser angenommen werden muß⁵⁾, sowie daß in rauchender Schwefelsäure eine Pyroschwefelsäure anwesend sein dürfte⁶⁾.

Jedenfalls ergab sich aus allen diesen Tatsachen, daß in Gegenwart von Bisulfaten sich wasserhaltige und rauchende Schwefelsäure so verhält, als wäre sie viel verdünnter, als nach ihrer Analyse zu erwarten ist.

Zur weiteren Klärung dieser Frage haben wir daher die Sulfurierung des Anthrachinons in Gegenwart verschiedener Mengen Bisulfat reaktionskinetisch verfolgt. Die Versuche wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt⁵⁾, das Bisulfat wurde vor dem Versuche in der Schwefelsäure auf-

¹⁾ R. Schulze, Ber. 17, 2705 (1884).

²⁾ I. Jaquelain, Ann. chim. phys. 70, 312 (1839).

³⁾ D.R.P. 103934.

⁴⁾ Abeggs Handb. d. anorg. Chem. IV. Bd. I. Abt. S. 491.

⁵⁾ Dies. Journ. (2) 142, 258 (1935).

⁶⁾ Dies. Journ. (2) 144, 32 (1935).

gelöst. In Tab. 1 sind die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, ferner die daraus berechneten Aktivierungswärmenden Aktionskonstanten zusammengestellt.

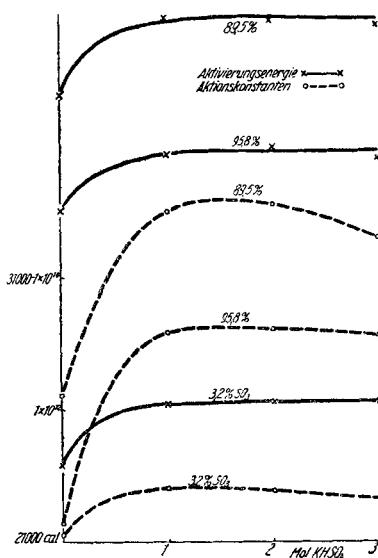
Tabelle 1

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $K \cdot 10^4$, berechnet nach der Gleichung für pseudo-monomolekulare Reaktionen. Aktivierungsenergie q in Cal. und Aktionskonstanten α . (+ 1 Mol bedeutet 1 Mol Bisulfat auf 1 Mol Anthrachinon, verwendet wurde KHSO_4)

Konz. d. H_2SO_4	K (200 °)	K (220 °)	q	α
89,5 % + 0 Mol	1,34	6,72	37900	$2,2 \cdot 10^{12}$
89,5 % + 1 "	2,10	12,10	40750	$1,0 \cdot 10^{15}$
89,5 % + 2 "	3,30	19,10	40800	$1,8 \cdot 10^{15}$
89,5 % + 3 "	1,60	9,12	40600	$7,0 \cdot 10^{14}$
95,8 % + 0 "	6,00	24,8	33500	$2,7 \cdot 10^{10}$
95,8 % + 1 "	7,13	33,0	35650	$1,8 \cdot 10^{13}$
95,8 % + 2 "	7,40	34,6	35850	$2,2 \cdot 10^{13}$
95,8 % + 3 "	6,00	27,6	35500	$1,2 \cdot 10^{13}$
Oleum 3,2 % ig	K (150 °)	K (180 °)	q	α
+ 0 Mol	59,1	398,0	23900	$1,0 \cdot 10^{10}$
+ 1 "	25,8	200,5	26200	$8,0 \cdot 10^{10}$
+ 2 "	25,0	196,0	26300	$7,7 \cdot 10^{10}$
+ 3 "	21,6	170,0	26300	$6,3 \cdot 10^{10}$

Aus der Tab. 1 und nebenstehender Figur ergeben sich nun die folgenden Tatsachen:

1. In wasserhaltiger Schwefelsäure wird durch Bisulfate die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Diese Erhöhung ist bedingt durch ein starkes Ansteigen der Aktionskonstante bei gleichzeitigem Anstieg der Aktivierungsenergie. Hierbei übertrifft die sich in der Aktionskonstante ausdrückende Wirkung deutlich die Wirkung, die sich in der Aktivierungsenergie ausspricht. Die Geschwindigkeitszunahme ist um so größer, je verdünnter die Schwefelsäure ist.



2. In rauchender Schwefelsäure wird die Sulfurierungs geschwindigkeit durch Bisulfate herabgesetzt. Auch hier steigt Aktivierungsenergie und Aktionskonstante an, doch ist der relative Anstieg der Aktionskonstante viel geringer als in wasserhaltiger Schwefelsäure, so daß die sich in der Aktivierungsenergie aussprechende Wirkung überwiegt.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich vorläufig nur, daß auch bei der Sulfurierung der allgemeine Charakter der Reaktion durch den Zusatz von Bisulfaten zu Schwefelsäure so verändert wird, als ob die Schwefelsäure verdünnter wäre, als sich aus der analytischen Bestimmung ergibt. Die Verhältnisse liegen jedoch nicht einfach, so daß eine Aussage über die Konstitution der vorliegenden, sulfurierenden Formen vorläufig nicht möglich ist. Die Hauptschwierigkeit besteht offensichtlich darin, daß auch hier verschiedene Formen der Schwefelsäure nebeneinander wirksam sind. Immerhin aber scheint nach den bisher vorliegenden Tatsachen die Annahme von Pyrosulfat zwingend, von dem jedoch verschiedene Hydratstufen oder Polysulfatstufen möglich sind, die allein oder nebeneinander anwesend sein können.

Daß einfache Katalyse nicht anzunehmen ist, ergibt sich nicht nur aus den Mengenwirkungen des Bisulfates, sondern auch aus der Umkehr der „katalytischen“ Wirkung beim Übergang von wasserhaltiger Schwefelsäure zu Schwefelsäure mit freiem Schwefeltrioxyd.

Bemerkenswert ist auch, daß mit steigender Menge Bisulfat sich die Reaktionsgeschwindigkeit in wasserhaltiger Schwefelsäure wieder dem Ausgangswert ohne Zusatz nähert, was aber nicht hervorgerufen wird durch Einstellen der ursprünglichen Verhältnisse, sondern bei gleichbleibender Aktivierungsenergie durch Abfallen der Aktionskonstante. Die Verhältnisse liegen demnach dann ähnlich wie in rauchender Schwefelsäure, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß dann die Sulfurierung in der Hauptsache durch das in seiner Konstitution noch nicht erkannte Pyrosulfat und seine Hydrate erfolgt.