

Die elektrochemische Oxydation freier Fetten- Sulfonsäure. I. Äthansulfonsäure.

Von Moriaki YOKOYAMA und Wataru ISHIKAWA.

(Eingegangen am 7. Februar 1944.)

Bei Gelegenheit der Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation von aromatischen Sulfonsäuren⁽¹⁾ fand einer der Autoren, dass die gegen chemische Reagentien so widerstandfähigen Sulfonsäuren an der Anode nicht unbeträchtlich angegriffen werden.

Es interessierte uns deshalb, das Verhalten der freien Alkylsulfonsäuren bei Einwirkung von anodischem Sauerstoff kennen zu lernen.

Beschreibung der Versuche.

Der elektrolytische Trog bestand aus einem cylindrischen Glasgefäß, welches durch einen Kautschukstopfen verschlossen wurde, durch den ein mit einem Quecksilberschluss gasdicht abgeschlossener Rührer geführt worden war. Zur Kondensation, des Wasserdampfes wurde ein kleiner Liebig'scher Kühler durch eine Bohrung des Stopfens durchgeführt.

In der einen Versuchsreihe wurde jeweils eine Lösung von 4 gr. freier Äthansulfonsäure⁽²⁾ in 150 cm³ 10% iger Schwefelsäure in einer cylindrischen Bleidioxidanode, in der Tonzelle mit 0.05 Amp./cm² unter starker Rührung elektrooxydiert, in einer anderen Versuchsreihe eine Lösung von 4 gr. freier Äthansulfonsäure in 150 ccm Wasser an einer cylindrischen platinieren Platinanode⁽³⁾ unter den gleichen Bedingungen behandelt. Die Temperatur der Lösung wurde durch ein elektrisch geheiztem Wasserbade auf 75°–80°C gehalten; die durchgeführte Strommenge betrug 27F/Mol.

Während der Elektrolyse trat keine Färbung des Anolyten ein. Schon kurz nach dem Stromschluss gab eine Probe des Anolyten bei den beiden Anodensorten (Platin und Bleidioxid) mit Kaliumjodid eine Jodabscheidung. Man könnte dieselbe auf die Bildung von Perschwefelsäure oder aber Caro'scher Säure bei der Elektrolyse an der Bleidioxidanode zurückführen, bei der Elektrolyse an Platinanoden kann man wohl die Reaktion einer Sulfopersäure⁽⁴⁾ mit der Gruppe -SO₄H zuschreiben, da der Elektrolyt unter den oben erwähnten Bedingungen von Schwefelsäure frei ist.

Daher ist anzunehmen, dass eine persäureartige Substanz auch bei der weiteren Oxydationen wie den von aromatischen Sulfonsäuren eine Rolle spielt.

(1) M. Yokoyama, *Helv. Chem. Acta*, XII (1929), 756; XIII (1930), 1257; vgl. dies Bulletin, 6 (1931), 275.

(2) Die nötige Äthansulfonsäure stellten wir aus äthylschwefelsäurem Natrium nach Angaben von Fr. Mayer (*Ber.*, 23 (1880), 911) her.

(3) Bei der Elektrolyse an Platinanoden benutzten wir Pergamentpapier als Diaphragma, mit dem die Platinkathode umwickelt wurde.

(4) E. Stocker, *Helv. Chem. Acta*, VII (1924) 1064; M. Yokoyama, *ibid.* XII (1929) 756.

Nach Durchsenden von etwa 6F/Mol wurde stets der stechende Geruch von Essigsäure bemerkt. (etwa 12F/Mol bei der Platinanode).

A. Die gasförmigen Reaktionsprodukte: Während der Elektrolyse wurde das Kathodengas ins Freie geleitet, das Anodengas aber nach einer ähnlichen Methode, wie sie bei der elektrochemischen Oxydation⁽⁵⁾ von Tolu-p-Chinon ausgeführt wurde, sorgfältig auf Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Äthylen⁽⁶⁾ und Sauerstoff analysiert. Als Sperrflüssigkeit der Messapparatur diene gesättigte Natriumchloridlösung, als Gasabsorptionsmittel 60%ige Kalilauge⁽⁷⁾ für Kohlendioxyd, 200 cm³ 2-N Salpetersäurelösung,⁽⁸⁾ die mit Natriumnitrat gesättigt war und 40 gr. Quecksilbernitrat enthielt, für Äthylen, Natriumhydrosulfidlösung für Sauerstoff, und ammoniakalische Kupferchlorürlösung für Kohlenmonoxyd. Einige unserer zahlreichen Daten sind hier in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1.

Anode: Bleidioxidanode.

Stromstärke: 2.94 Amp.

Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Farad	Volumina im Sauerstoff- coulometer. (ccm)	Anoden- gas (ccm)	Prozente der aufgefangenen Gasprodukte				Strom- ausbeute %
			CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	CO	
3	93.6	84.0	—	—	97.5	2.4	12.5
6	93.6	84.2	0.8	—	96.7	2.5	13.7
9	93.3	84.6	1.4	—	96.2	2.4	13.6
12	92.1	82.8	1.6	—	95.6	2.8	13.9
15	98.1	87.0	1.8	0.6	95.2	2.4	14.7
18	96.0	84.6	2.0	1.4	94.2	2.4	17.2
21	96.6	83.1	2.5	2.1	92.9	2.5	20.0
24	97.2	84.9	6.7	3.0	87.9	2.4	23.3
27	99.0	70.8	8.3	3.5	85.7	2.5	28.7

Wie aus den Tabelle (1) und (2) hervorgeht, ist die Stromausbeute sehr schlecht. Das kann man leicht verstehen, da die organischen Sulfosäuren als sehr stabile Verbindungen bekannt sind und in der Regel durch chemische Oxydationsmittel nicht verändert werden. Die Menge des Kohlenoxyds ist gering und von Anfang an fast konstant. Die Bildung des Äthylens began erst nach Durchsenden einer Strommenge von etwa 12F/Mol bei der Elektrolyse an beiden Anoden.

(5) M. Yokoyama und W. Ishikawa, dieses Bulletin, 6(1931), 275; 7(1929), 756.

(6) Äthylen wurde auch noch durch den Farbumschlag einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung auf Grün und durch die Umwandlung mit Brom zu Aethylenbromid nachgewiesen.

(7) 60%ige Kalilauge absorbiert praktisch kein Äthylen nach Fujio und Shirai. (Ber. des Brennstoff-Forschungs institut der Marine, Tokuyama, Japan. (Kaigun Nenryosho Hokoku), IV 1923.

(8) Fujio und Shirai, *ibid.*

Tabelle 2.

Anode: Platinierte Platinblech.
 Stromdichte: 0.05 Amp./cm².
 Stromstärke: 2.5 Amp.

F/Mol	Vol. im Sauerstoffs-coulometer (ccm)	Anodengas (ccm)	Prozente der aufgegangenen Gasprodukte				Stromausbeute (%)
			CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	CO	
3	93.6	89.1	—	—	97.9	2.0	6.8
6	93.6	88.8	—	—	98.0	2.0	7.0
9	93.6	88.8	—	—	98.0	2.0	7.0
12	93.8	87.9	—	—	98.0	2.0	9.0
15	91.0	85.5	0.3	0.5	96.6	2.6	9.6
18	94.3	87.9	0.6	1.6	95.8	2.0	10.6
21	92.2	85.8	0.7	2.7	94.5	2.1	12.5
24	96.3	83.7	1.4	2.8	93.3	2.5	19.0
27	96.6	78.1	2.8	2.9	92.3	2.0	25.4

B. Die in Äther leicht löslichen Produkte:

Essigsäure—Nach beendeter Elektrolyse wurde der Anolyt von 3 einzelnen Versuchen aufgesammelt und mehrmals ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde nach dem Einengen mit einer Bariumcarbonat aufschlammung längere Zeit geschüttelt. Nach Trennung und Filtration der wässrigen Schicht und Verdampfen des Filtrats erhielten wir Bariumacetat. (Ausbeute: 0.31 gr. an der Bleidioxidanode).

Das Bariumsalz wurde nach Umkristallisieren aus Wasser bei 45°C⁽⁹⁾ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; die Analyse ergab folgende Werte:

0.1352; 0.1093 gr. Subst. gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure
 0.1226; 0.1207 gr. BaSO₄.

Gef.: Ba=53.37; 53.30%.

Ber. für (C₂H₃O₂)Ba: Ba=53.72%.

C. Die mit Äther nicht extrahierbaren Produkte: Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat wurde die gut ausgeätherte Anodenflüssigkeit auf dem Wasserbade vollständig eingetrocknet. Bei der Elektrolyse an der Platinanode konnten wir hierauf Schwefelsäure isolieren, die als Bariumsulfat gravimetrisch analysiert wurde; (0.9575 gr. BaSO₄ entsprechend 0.4022 gr. H₂SO₄): Das so erhaltene Natriumsalz konnte mit einer grossen Menge von siedendem Alkohol in einen löslichen (a) und unlöslichen Teil (b) zerlegt werden. Der erstere betrug etwa 4.9 gr.

(a) Die im siedenden Alkohol lösliche Substanz:

Äthansulfonsäure—Durch fraktionierte Umkristallisation aus wenig siedendem Alkohol konnte eine leicht lösliche und eine schwer lösliche Fraktion erhalten werden. Die leicht lösliche Fraktion wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser gereinigt und nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure analysiert.

0.1917 gr. Subst. gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure.

0.1027 gr. Na₂SO₄.

(9) Walker und Fyffe, *J. Chem. Soc.*, 83(1903), 172.

0.1749 gr. Subst. gaben nach Pringsheim 0.3080 gr. BaSO_4 .

Gef.: Na=17.35; S=24.19%.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{SNa}$: Na=17.42; S=24.24%.

Nach diesen Analysen und anderen Beobachtungen handelt es sich um die unveränderte Äthansulfonsäure. Dieser Teil betrug etwa 0.8 gr., also waren ca. 20% des Ausgangsmaterials nicht oxydiert worden.

Sulfoessigsäure—Die in Alkohol schwerer löslichen Kristalle wurden durch Lösen in einer kleinen Menge Wasser und Ausfällen durch Zusatz von Alkohol wiederholt gereinigt. Das Natriumsalz wurde nach dem Reinigen durch nochmalige Umkristallisation bei 100°C ⁽¹⁰⁾ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0.1829; 0.2015 gr. Subst. gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure

0.1410; 0.1525 gr. Na_2SO_4 .

0.2101; 0.1821 gr. Subst. gaben nach Pringsheim 0.2417;

0.2268 gr. BaSO_4 .

Gef.: Na=24.96; 24.50%; S=15.80; 17.10%.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{SNa}_2$; Na=25.00; S=17.39%.

Der Rest des Natriumsalzes wurde in Alkohol suspendiert und durch Zusatz konzentrierter Salzsäure in NaCl und freie Verbindung zerlegt; die so erhaltene freie Säure schmolz nach Umkristallisation aus Alkohol bei 82°C .

Das von der freien Säure dargestellte Bariumsalz wurde der Analyse unterworfen.

0.5021 gr. Subst. verloren bei 200°C ⁽¹¹⁾ 0.0316 gr. Wasser.

Gef.: H_2O =6.39%.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{SNa} + \text{H}_2\text{O}$: H_2O =6.13%.

0.01831 gr. Subst. gaben nach dem Trocknen bei 200°C und nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1528 gr. BaSO_4 .

0.1021 gr. Subst. gaben nach dem Trocknen bei 200°C nach Pringsheim 0.0833 gr. BaSO_4 .

Gef.: Ba=49.08; S=11.20%.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_5\text{Ba}$: Ba=49.82; S=11.63%.

Diesen Beobachtungen nach handelt es sich um Sulfoessigsäure.⁽¹²⁾

(b) *Die in Alkohol unlösliche Substanz:*

Methandisulfonsäure—Die Trennung und Identifizierung des in siedendem Alkohol nicht löslichen Natriumsalzes war eine schwierigere Aufgabe, als wir vermuteten; nach verschiedenen Versuchen entschlossen wir uns, die Natriumsalze in folgender Weise zu behandeln. Die Salze suspendierten wir in absolutem Alkohol und behandelten sie mit konzentrierter Salzsäure, um die freie Sulfonsäure zu erhalten und Natriumsulfat zu isolieren. Nach dem Trocknen wurde die frei werdende Sulfonsäure mit absolutem Alkohol extrahiert. Die Alkohollösung hinterließ nach dem Verdampfen eine weiße kristallinische, sehr hygroskopische Masse, die in einer kleinen Menge Wasser gelöst und mit Bariumchloridlösung versetzt wurde. Das

(10) A. Collmann, *Ann.*, **148** (1868), 110.

(11) Fr. Fichter, *Ber.*, **48** (1915), 1949.

(12) Vgl. F. Carl, *ibid.*, **14** (1881), 64.

so erhaltene Bariumsalz wurde mit heissem Wasser behandelt.

Aus dem in heissem Wasser fast unlösliche⁽¹³⁾ Bariumsalz wurden nach G. Schroeter⁽¹⁴⁾ hellgrüne Kupfersalzkrystalle dargestellt, die nach dem Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol der Analyse unterworfen wurden.

0.5620 gr. Subst. verloren beim Erhitzen auf 140°–150°C.

0.1357 gr. H₂O.

Gef.: H₂O=24.15%; Ber. f&r CH₂S₂O₆Cu+4H₂O: H₂O=23.25%.

0.1624 gr. Subst. (getrocknet auf 140°–150°C) gaben durch Glühen

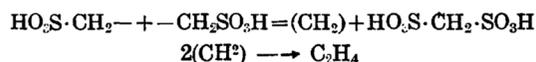
0.4980 gr. CuO.

Gef.: S=27.00; Cu=27.42%.

Ber. für CH₂S₂O₆Cu: S=26.99; Cu=26.74%.

Auf Grund dieser Analysen und der Beobachtung der Löslichkeit der Salze handelt es sich vermutlich um Methandisulfonsäures Kupfer. Aber die Substanzmenge war so gering, dass wir weitere Reaktionen zur Identifizierung nicht durchführen konnten.

Es ist vorläufig nach Fichter⁽¹⁵⁾ anzunehmen, dass bei Bildung der Methandisulfonsäure mit der Äthylenbildung (von der im Abschnitt A die Rede war) zusammenhängt, indem die durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Sulfoessigsäure entstandenen Reste, anstatt sich zu polymerisieren, unter Ausscheidung von Methylen mit einander reagieren:



Äthylendisulfonsäure—Die in heissem Wasser in Lösung gehende Bariumsalze⁽¹⁶⁾ wurden aus heissem Wasser mehrmalig umkristallisiert; dadurch konnten wir weisse prismatische Krystalle erhalten, deren Analyse nach dem Trocknen bei 100°–120°C folgende Werte ergab.

0.1256 gr. Subst. gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure.

0.0800 gr. BaSO₄.

0.1221 gr. Subst. gaben nach Pringsheim 0.1167 gr. BaSO₄.

Gef.: Ba=41.25; S=18.78%.

Ber. für C₂H₄S₂O₆Ba: Ba=42.21; S=19.71%.

Die freie Säure schmolz zwischen 83° und 99°C. (nach Miolati⁽¹⁷⁾ sollte der Smp. um 100°–104°C. liegen). Es könnte nach der Analyse ein äthylendisulfonsäures Barium sein.

Ueber das Verhältnis der Bildung von Methan- und Äthylendisulfonsäure sollen die bereits im Gang befindlichen Versuche Klärung bringen.

Unter Zusammenfassung aller Beobachtungen lässt sich einstweilen folgendes vorläufige Schema über den Oxydationsverlauf bei der Äthansulfonsäure aufstellen. Es lautet:

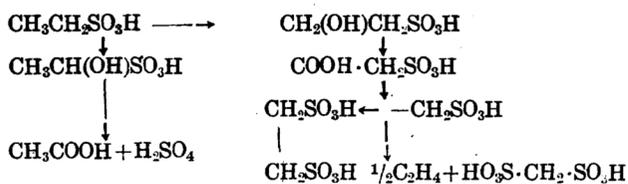
(13) H. J. Backer, *Zeit. Physik. Chem.*, **130**(1927), 177.

(14) G. Schroeter, *Ann.*, **418**(1919), 161.

(15) *ibid.* (4) Aug. Husemann, *Ann.*, **126**(1863), 275; vgl. auch Beilstein IV (4 Auflage), 11.

(16) A. Miolati, *Ann.*, **262**(1891), 66.

(17) A. Miolati, *ibid.*



Zusammenfassung.

(1) Bei der elektrochemischen Oxydation der freien Äthansulfonsäure an der Bleidioxidanode in verd. Schwefelsäure bzw. an der Platin in Wasser wurden die folgenden Oxydationsprodukte erhalten: Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Äthylen, Essigsäure, Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und wahrscheinlich Äthylen und Methandisulfonsäure.

(2) Der kinetische Verlauf der Gasabscheidung an der Anode während der Elektrolyse wurde analytisch verfolgt.

Yokohama Technische Hochschule, Yokohama.

(5. August 1931.)
