

## STUDIEN ZUR ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION VON NATRIUM-ALLYLSULFONAT AN NICKELKATHODEN\*

H. GOTTHARD und D. TRIVICHT†

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

**Zusammenfassung**—Die elektrochemischen Reduktionsprodukte von Natrium-Allylsulfonat in wässrigen Salzlösungen an Nickelkathoden wurden qualitativ und, soweit möglich, auch quantitativ bestimmt.

Nachgewiesene kathodische Reaktionsprodukte sind: Propylen, Propan,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , sowie Schwefel und Nickelsulfid.

Die molaren Mengen gebildeten Propylens + Propan einerseits und von  $\text{SO}_2$  +  $\text{H}_2\text{S}$  andererseits sind annähernd gleich. Die Gesamtmenge ist in erster Näherung nur vom Potential abhängig (Stromausbeute *ca* 1,2 Prozent bei  $-1,4$  V gegen die gesättigte Kalomelektrode).

Der Propangehalt hängt von der katalytischen Aktivität des Elektrodenmaterials ab. Bezogen auf die Gesamtmenge organischen Gases steigt er von *ca* 3 Prozent alleiniger  $\text{H}_2$ -Abscheidung an sulfidbedecktem Nickel sowie Kupfer und Aluminium auf über 40 Prozent bei gleichzeitiger Nickelabscheidung.

Das Verhältnis  $\text{SO}_2$ : $\text{H}_2\text{S}$  variiert stark mit dem  $\text{p}_\text{H}$ -Wert der Lösung bzw. im Kathodenfilm. Mit steigendem  $\text{p}_\text{H}$ -Wert sinkt der  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil.

Diese Tatsachen finden ihre Erklärung, wenn man folgenden Reaktionsverlauf annimmt: Natrium-Allylsulfonat wird reduktiv, rein elektrochemisch in Propylen + Sulfid gespalten. Ein Teil des Propylens wird (eventuell katalytisch) zu Propan hydriert, desgleichen  $\text{SO}_2$  in saurer Lösung zu  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert.

Die reduktive Spaltung von Natrium-Allylsulfonat ist durch den qualitativen Nachweis von  $\text{S}^{2-}$  bis herab zu  $-0,55$  V nachgewiesen. Für eine Abhängigkeit des allgemeinen Reaktionsablaufes (Mechanismus) vom Potential im Bereich von  $-0,55$  bis  $-1,5$  V liegen keine Anhaltspunkte vor.

**Abstract**—The electrochemical reduction of sodium allylsulphonate in aqueous salt solutions on nickel cathodes was investigated and the reduction products were determined qualitatively and as far as possible, quantitatively.

The cathodic reaction products found were propylene, propane,  $\text{SO}_2$ , and  $\text{H}_2\text{S}$ , with sulphur and nickel sulphide as secondary products. The number of moles of propylene plus propane produced was approximately equal to that of  $\text{SO}_2$  +  $\text{H}_2\text{S}$ . The total amount was principally dependent upon the voltage, with a current efficiency of *ca* 1.2 per cent at  $-1.4$  V vs. the saturated calomel electrode.

The yield of propane depended upon the catalytic efficiency of the electrode material. This yield, referred to the total amount of organic gaseous products, rose from *ca* 3 per cent under conditions of principally hydrogen evolution on sulphide-coated nickel, copper and aluminium, to over 40 per cent when accompanying nickel electrodeposition.

The ratio of  $\text{SO}_2$ : $\text{H}_2\text{S}$  produced varied greatly with the pH of solution, the  $\text{H}_2\text{S}$  content decreasing with increasing pH.

These results can be explained by the following reaction mechanism. Sodium allylsulphonate is electrochemically reduced and cleaved to propylene plus sulphite. A part of the propylene is subsequently catalytically hydrogenated to propane, and similarly the  $\text{SO}_2$  is reduced to  $\text{H}_2\text{S}$  in acid solutions. Sulphur appears as a by-product, especially when oxygen, e.g. from the air, is present.

**Résumé**—Les produits échus à la suite de la réduction électrochimique de sulfonate d'allyl de sodium dans des solutions aqueuses, réduction pratiquée à des cathodes de nickel, ont été déterminés quant à leur qualité et—dans la mesure du possible—à leur quantité.

Voici les produits de la réaction cathodique décélés: le propylène, le propane,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , et les produits conséquents: du soufre et de la sulfure de nickel.

Les quantités formées de propylène + propane d'une part, et de  $\text{SO}_2$  +  $\text{H}_2\text{S}$  d'autre part sont à peu près égales. Jugés approximativement d'abord la quantité totale ne dépend que du potentiel électrique. (Rendement du courant à peu près 1,2 pour cent avec  $-1,4$  V à la cathode de calomel saturée).

\* Manuscript eingegangen am 17 December 1961.

† Present address: Department of Chemistry, Wayne State University, Detroit 2, Michigan, U.S.A.

La teneur en propane dépend de l'activité catalytique du matériel de l'électrode. En se servant du matériel nickel couvert de sulfure, de cuivre ou d'aluminium, la part de propane par rapport à la quantité totale de gaz organique est de 3 pour cent à peu près, avec séparation électrolytique de H<sub>2</sub>; la teneur en propane monte pourtant à plus de 40 pour cent, avec séparation de nickel.

Il y a une forte variation de la relation SO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>S, variation qui dépend du degré de l'acidité de la solution. A mesure que l'acidité augmente, c'est la part de H<sub>2</sub>S qui décroît.

Ces faits s'expliquent par l'hypothèse suivante: Au cours de la réduction électrochimique le sulfonate d'allyl est séparé en propylène + SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (sulfite). Une portion du propylène est hydrogénée en propane, probablement par voie catalytique. En même temps, dans une solution acide, le SO<sub>2</sub> est réduit en H<sub>2</sub>S. Comme réaction secondaire il y avait à observer une formation de soufre, surtout sous l'effet de l'oxygène.

#### EINLEITUNG

NATRIUM-ALLYLSULFONAT NaSO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> wirkt wie andere ungesättigte oder aromatische Sulfonsäuren als Glanzbildner bei der galvanischen Nickelabscheidung<sup>1</sup>. Viele Beobachtungen sprechen dafür, dass kathodische Reaktionsprodukte solcher Verbindungen ausschlaggebend bei der Glanzbildung beteiligt sind (Raub und Wittum<sup>2</sup>). Die vorliegenden Untersuchungen über die Reduktionsprodukte von Allylsulfonat könnten daher zur Klärung von Fragen beitragen, die mit der Glanzvernickelung in Zusammenhang stehen.

Für die Ausarbeitung eines Analysenganges wurde nicht nur das Erfahrungsmaterial der organischen Elektrochemie<sup>3,4</sup> zu Rate gezogen, sondern wegen möglicher Voraus- und Folgereaktionen auch das rein chemische Verhalten vergleichbarer Verbindungen.

Von den an der Kathode ablaufenden elektrochemischen Reaktionen kämen für Natrium-Allylsulfonat folgende in Frage:

1. Hydrierung der Doppelbindung (primär oder in einem Abbauprodukt),
2. Elektroreduktion der SO<sub>3</sub>H-Gruppe,
3. reduktive Spaltung unter Bildung des zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffs und einer anorganischen Schwefelverbindung (ebenfalls primär oder an Folgeprodukten).

Elektrochemische Hydrierungen von Doppelbindungen an Platin-, Nickel-, Blei- oder Quecksilberkathoden sind in der Literatur oft beschrieben<sup>3</sup>.

Für die als zweite Möglichkeit angenommene Elektroreduktion der SO<sub>3</sub>H-Gruppe fehlt in der Literatur jedes Beispiel. Sollte jedoch eine Reduktion eintreten, so wäre mit dem von Fichter<sup>5</sup> für Sulfochloride angegebenen Reaktionsweg zu rechnen:



An die Stelle des Sulfochlorids wäre dann die Sulfonsäure R-SO<sub>2</sub>-OH zu setzen.

Unter Umständen ist noch eine Weiterreduktion nach



möglich.

Die elektrolytische Entsulfonierung meist aromatischer oder heterocyclischer Sulfonsäuren ist eine geläufige Reaktion und besitzt technisches Interesse, wie viele Patente zeigen.

Das Schema der Reaktion ist:



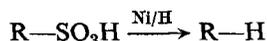
Über den Verbleib des Schwefels ist meist nichts zu erfahren. Nur in einer Arbeit von Matsui<sup>6</sup> wird über das Auftreten von SO<sub>2</sub> berichtet.

Bei der Vernickelung liegt infolge gleichzeitiger Abscheidung von Nickel und Wasserstoff immer eine hochaktive Elektrode vor, die mit den in der organisch-präparativen Chemie verwendeten Nickel-Katalysatoren vergleichbar ist. Folgende Reaktionen, bei denen hochaktives, wasserstoffgesättigtes Nickel als Reaktionsträger anzunehmen ist, sind also als Voraus- und Folgeaktionen rein chemischer Art in Betracht zu ziehen:

1. die katalytische Hydrierung der Doppelbindung ohne unmittelbare Beteiligung des elektrischen Stromes,
2. die Entschwefelung mit Raney-Nickel<sup>7</sup>; interessant für den Fall des Auftretens von Schwefelverbindungen niedriger Oxydationsstufen wie z.B. R—SH (Allylmerkaptan), ausserdem R—S—S—R, R—S—R, R—SO—R, R—SO<sub>2</sub>—R. Sie liefert in allen Fällen den schwefelfreien Kohlenwasserstoff und Nickelsulfid. Reaktionsschema:



3. Als rein chemische Entsulfonylierungsreaktion ist ausserdem die mit Raney-Nickel-Legierung in alkalisch-wässriger Lösung zu erwähnen<sup>8</sup>. Reaktionsschema:



Bei Berücksichtigung dieser Reaktionsmöglichkeiten war—je nach Art des Reduktionsverlaufs—mit dem Auftreten folgender Verbindungen zu rechnen (siehe auch Tabelle 2):

Allylsulfinsäure, Allylmerkaptan, Propylen, Propan, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S (NiS) und Schwefel. Im Rahmen dieser Arbeit waren folgende Untersuchungen geplant:

1. Qualitativer Nachweis der Anwesenheit oder des Fehlens denkbarer Reaktionsprodukte,
2. wenn möglich quantitative Bestimmung der Hauptprodukte,
3. Beobachtung der Abhängigkeit der Ergebnisse von den Elektrolysebedingungen.

Um die Fällung von Reaktionsprodukten durch Nickelionen und etwaigen Einbau in den Nickelniederschlag zunächst zu vermeiden, wurde als Modellelektrolyt eine ca 1-molare Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gewählt, als Elektrodenmaterial Nickelblech. Der bei der Elektrolyse an der Kathode auftretende Wasserstoff sollte das Auffangen geringer Mengen flüchtiger Verbindungen, wie sie zu erwarten waren, zusätzlich erleichtern.

## EXPERIMENTELLES

### A. Der Elektrolyt

Der Modellelektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

1 Mol/l.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sicc. puriss.	(Merck)
0,5 Mol/l.	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	puriss.	(Merck)
gelöst in Leitfähigkeitswasser.			

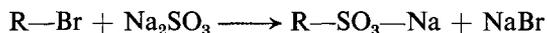
Diese Lösung wurde zur Entfernung organischer Verunreinigungen mit ca 2 g/l. Aktivkohle p.a. (Merk) behandelt, durch eine Fritte abgesaugt und anschliessend

12–18 Std. mit 100 mA entsprechend 35 mA/cm<sup>2</sup> an einer Nickelkathode\* vorelektrolysiert.

Nach Zusatz von 10 g/l. Natrium-Allylsulfonat (d.h. 16,4 g 61,8 prozentiges Produkt, siehe unten!) wurde der  $p_{\text{H}}$ -Wert mit vorelektrolysiertes 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegen eine Glaselektrode eingestellt.

Das verwendete Natrium-Allylsulfonat war nach einer Vorschrift von Belouss und Posstowsky<sup>10</sup> aus Natriumsulfit und Allylbromid dargestellt worden.

Reaktionsgleichung:



Das entstehende Natriumbromid lässt sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol nur schwer entfernen. Das umkristallisierte Produkt enthielt noch 38,2% NaBr; es ist jedoch nicht anzunehmen, dass der geringe Bromidgehalt des Elektrolyten den kathodischen Prozess beeinflusst. Um Bromentwicklung an der Anode zu vermeiden, wurde der Sulfonatzusatz im Anolyten weggelassen.

### B. Die Apparatur

Abgesehen von qualitativen Vorversuchen in einer Glasapparatur wurde mit der in Abb. 1 gezeigten Apparatur gearbeitet. Die Elektrolysezelle Z bestand aus Hostafion. Die Zu- und Ableitungsrohre sowie das Thermometer waren in dafür vorgesehenen konischen Bohrungen mit dem Giessharz "Araldit" fest verkittet, die anderen Teile wurden durch Schrauben dicht zusammengehalten.

Die Kathoden bestanden aus Reinnickelblech. Sie wurden nach dem Entfetten anodisch poliert und zur Entfernung des Oxydfilmes anschliessend kurz in konz. HCl gebeizt.

Als Anode diente normalerweise ein Platinblech; bei Versuchen mit Nickelabscheidung wurden jedoch Reinnickelbleche als lösliche Anoden verwendet.

Der Elektrolyt wurde in zwei in der Skizze nicht gezeigten Hochbehältern von ca. 1,1 Fassungsvermögen mit Wasserstoffbespülung vom Luftsauerstoff befreit†. Aus diesen Behältern gelangten Anolyt und Katholyt getrennt über zwei Fallrohre in die Zellen und verdrängten die Luft.

Bei Beginn der Elektrolyse wurde die Bürette B mit Elektrolyt gefüllt. Das an der Kathode entwickelte Gas stieg durch das Steigrohr in die Bürette und verdrängte den Elektrolyt, der in das Auffanggefäß A tropfte. Der anodisch entwickelte Sauerstoff gelangte über das Gastrennrohr Tr und die Vorlage V ins Freie. Durch diese Anordnung konnten Elektrolyt und Gas ohne Druckschwankungen kontinuierlich abgeführt werden.

Zur Abschirmung des Kathodenraumes gegen sauerstoffhaltige Anolyten, wurde in ihm ein konstanter Überdruck (ca 10 mmWS) aufrechterhalten, hervorgerufen durch die Höhendifferenz  $d$  der Abflussöffnungen  $a_1$  und  $a_2$ .

Durch Zufluss von frischem Elektrolyten während des Versuches und Anpassung der Strömungsgeschwindigkeit an die jeweilige Stromdichte, konnte ein zu starker Anstieg der Temperatur und des  $p_{\text{H}}$  Wertes, sowie Sättigung der Lösung mit Reaktionsprodukten vermieden werden.

\* Die Verwendung gleichen Elektrodenmaterials bei der Vorelektrolyse wird von Frumkin<sup>9</sup> vorgeschlagen.

† Letzte Spuren von O<sub>2</sub> im Wasserstoff wurden nach einer Vorschrift von Kolthoff<sup>11</sup> in einer Intensivwaschflasche mit Cr<sup>II</sup>-Lösung absorbiert.

Zur Entnahme der Gasprobe wurden Proberohr P und Absorptionsröhrchen N an der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Unter ständigem Nachfliessenlassen von Elektrolyt wurde die Verbindung zwischen Bürette und Absorptionsröhrchen hergestellt. Durch die als Drossel wirkende Kapillarenverengung Kaströmte das Gas langsam in das evakuierte Proberohr, aus dem es zur Analyse in den Gaschromatographen eingesaugt werden konnte. Im Natronasbeströhrchen wurden  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  und Wasserdampf absorbiert; eine Schwärzung des mit  $\text{AgNO}_3$  getränkten Reagenspapiers R war gleichzeitig ein Nachweis für  $\text{H}_2\text{S}$ .

### C. Elektrolyseverfahren

Die Elektrolysen wurden meist bei konstantem Kathodenpotential (potentiostatisch) durchgeführt. Ein elektronisch gesteuerter, netzbetriebener Gleichspannungs-

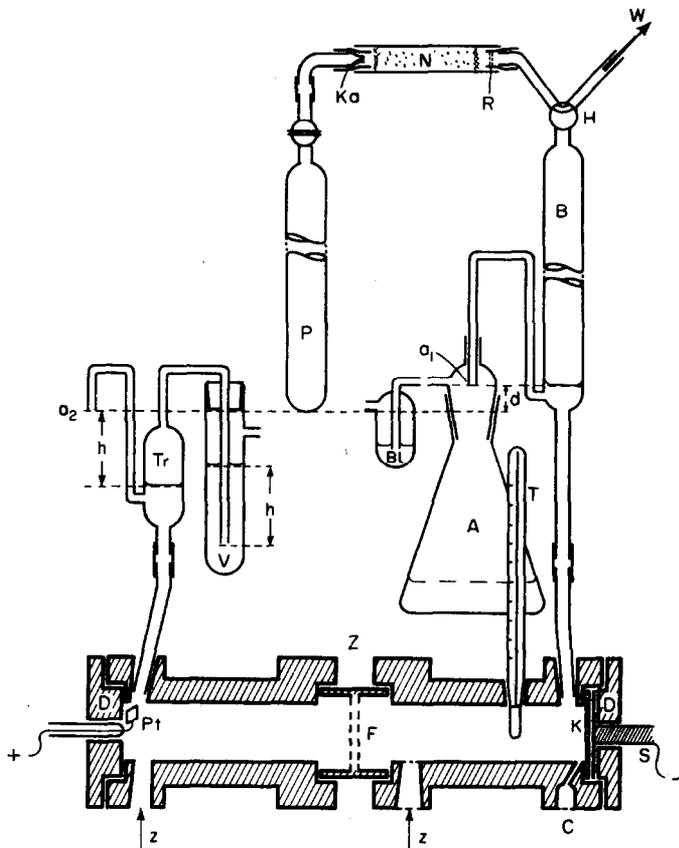


ABB. 1.

N	Natronasbestrohr	T	Thermometer
Ka	Kapillare	Z	Elektrolysezelle
R	$\text{AgNO}_3$ -Reagenspapier	D	Andruckplatten
W	zur Wasserstrahlpumpe	Pt	Platinanode
B	Gasbürette	F	Fritte $G_4$
P	Proberohr	K	Kathode
Tr	Gastrennrohr	S	Stromzuführung
V	Vorlage	c	zur Calomelektrode
Bl	Blasenzähler	z	Elektrolyt-Zufluss
A	Auffanggefäss	$a_{1,2}$	Abflussöffnungen

erzeuger (Potentiostat P, Abb. 2)\* regulierte den Zellenstrom so ein, dass die an den Buchsen *m-v* entstehende Vergleichsspannung (Elektrodenpotential) in jedem Zeitpunkt mit der an den Buchsen *m-s* liegenden Sollspannung übereinstimmte. Die Sollspannung wurde über eine Spannungsteilerschaltung (bestehend aus Akkumulator A und Potentiometer R) erzeugt.

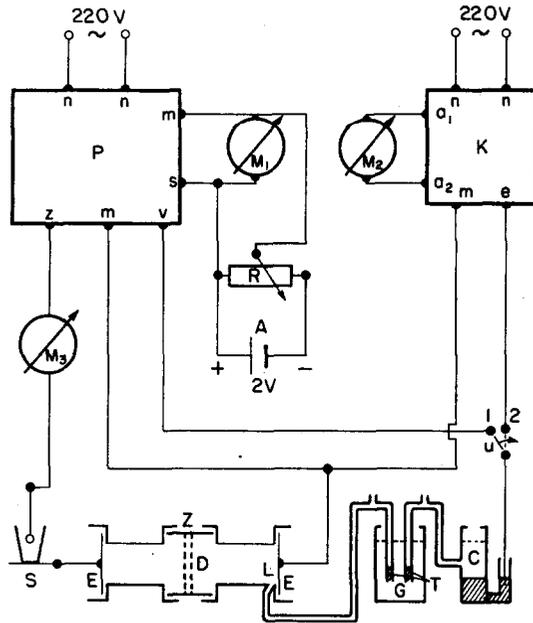


ABB. 2. Schaltbild bei potentiostatischen Messungen:

- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| P Potentiostat           | T Tondiaphragmen          |
| M Messinstrumente        | G gesätt. KCl-Lösung      |
| K Knick-Messverstärker   | C ges. Calomelektrode     |
| R Spannungsteiler        | Anschlüsse:               |
| A Akkumulator            | n Netz                    |
| U Umschalter             | m Masse (neg. Pol)        |
| Z Elektrolysezelle       | z zur Zelle (pos. Pol)    |
| S Silbercoulometer       | s Sollspannung            |
| E Elektroden             | v zur Vergleichselektrode |
| D Diaphragma             | e Verstärker Eingang      |
| L Haber-Luggin-Kapillare | a Verstärker Ausgang      |

Bei höheren Stromdichten—Versuch mit Nickelabscheidung—musste wegen der begrenzten Leistung des Potentiostaten galvanostatisch gearbeitet werden. Die Gleichspannung an den Anschlüssen *m-z* wurde in diesem Falle über Regelwiderstände der Hausbatterie entnommen. Die Messung des Kathodenpotentials gegen die Kalomelektrode C erfolgte dann mittels des Gleichspannungsmessverstärkers K (Schalterstellung 2).

Die in dieser Arbeit angegebenen Potentiale sind die unkorrigierten, direkt gemessenen Werte gegen die gesättigte Kalomelektrode (Potential +0,249 V bei 20°C gegen die Normal-Wasserstoffelektrode).

\* Lieferfirma: Hans Wenking, Göttingen, Bundesrepublik Deutschland.

#### D. Angewandte analytische Verfahren

1. *Allylsulfinsäure*. Eine Übersicht der Reaktionen zur Charakterisierung von Sulfinsäuren findet sich in Houben und Weil<sup>12</sup>; z.B. die Fällung mit  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{TiCl}_3$  aus möglichst konzentrierten Lösungen. Versucht wurde eine Reaktion mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (Krishna und Singh<sup>13</sup>). Sie wird von Feigl<sup>14</sup> zur Abtrennung der Sulfinsäuren von Sulfonsäuren empfohlen.

2. *Allylmerkaptan*. Wie  $\text{H}_2\text{S}$  geben Merkaptane mit Schwermetallionen schwerlösliche Salze und sind mittels der Jodazidreaktion nachweisbar. Die Unterscheidung von  $\text{H}_2\text{S}$  ist nur durch den Geruch und die Farbe der Metallsalze möglich. Um sicher zu gehen, wurde Allylmerkaptan dargestellt<sup>15</sup> und in Vergleichsversuchen verwendet.

3.  $\text{SO}_2$ . Qualitativ nachgewiesen wurde  $\text{SO}_2$  in Lösung—nach Neutralisation sowie Entfernen störenden Schwefelwasserstoffs mit  $\text{HgCl}_2$ —mittels Reaktion mit Zink-Nitroprussid\*, zur Kontrolle in einigen Fällen auch mit Malachitgrün. Zur Ausführung siehe<sup>16</sup>.

Die quantitative Bestimmung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in Lösung erfolgte jodometrisch nach einer von Kurtenacker<sup>17</sup> angegebenen Methode.

4.  $\text{H}_2\text{S}$ . Im Gase wurde  $\text{H}_2\text{S}$  durch Farbreaktion mit Schwermetallsalzen nachgewiesen (z.B. Durchsaugen des Gases durch ein mit  $\text{AgNO}_3$  getränktes Filterpapier). In Lösung liess sich die—bezüglich Merkaptanen nicht eindeutige—Jodazidreaktion bis zu geringsten Spuren von  $\text{H}_2\text{S}$  mit Erfolg anwenden, in Grenzfällen immer gegen eine Blindprobe.

Für den Nachweis einer Sulfidbedeckung der Elektroden oder des Sulfidgehaltes von Nickelniederschlägen genügte ein Bedecken der Elektrodenbleche mit Jodazidlösung.

5. *Schwefel*. Zur quantitativen Bestimmung wurde der Elektrolyt durch einen Filtertiegel abgesaugt, der Rückstand getrocknet, der Schwefel mit  $\text{CS}_2$  herausgelöst und die Gewichts Differenz bestimmt.

Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs folgte der qualitative Nachweis über  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Rhodanid nach einer von Feigl<sup>18</sup> angegebenen Methode.

6. *Propylen*. Eindeutig identifizieren liess es sich durch gaschromatographische Analyse des von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  und Wasser mittels Natronasbest befreiten Gases.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Präzisions-Gaschromatographen der Firma Siemens & Halske A. G. Karlsruhe ausgeführt.

Trärgas:  $\text{H}_2$ ; Trennsäule; Acetonylaceton auf Sterchamolträger.† Die besondere Konstruktion des Gaschromatographen erlaubte das Chromatogramm quantitativ auszuwerten.

Eine kurze Darstellung der Grundlagen des Verfahrens sowie eine genaue Beschreibung des verwendeten Gaschromatographen findet sich bei Oster<sup>19</sup>.

Für Propylen wurde in einigen Fällen ausserdem noch die quantitative Bestimmung mit Bromlösung angewandt (Hughes und Ingold<sup>20</sup>).

7. *Propan*. Das Auftreten von Propan konnte nur gaschromatographisch nachgewiesen werden. Für das Verfahren und die Auswertung der Chromatogramme gilt das bei Propylen Gesagte.

\* Zinksalz des  $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ .

† Eine Artebrannter Ziegel.

## VERSUCHSERGEBNISSE

A. *Qualitative Ergebnisse*

Versuche, Allylsulfinsäure direkt oder nach Extraktion mit Äther durch Fällungen mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salz nachzuweisen, führten in keinem Falle zum Erfolg.

Auch das Auftreten von Allylmercaptan war nicht nachzuweisen. Die Farben der Fällungen mit  $\text{AgNO}_3$  bzw. Blei- und Quecksilbersalzen sprechen eindeutig für  $\text{H}_2\text{S}$ . (Nur bei einem Versuch mit einer Quecksilberkathode könnte der Geruch auf eine geringe Beimengung von Mercaptan schliessen lassen.)

Die Nachweise für  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Schwefel waren, soweit die Empfindlichkeit der Reaktionen ausreichte, eindeutig positiv.

Das Auftreten von Propylen und Propan im Elektrolysegas ist durch die gaschromatographischen Untersuchungen gesichert.

B. *Quantitative Zusammenhänge*

Eine Übersicht über die zu diesem Thema durchgeführten Versuche findet sich in Tabelle 1.

Der Hauptanteil der Reduktionsprodukte entfällt in allen Fällen auf Propylen und  $\text{SO}_2$ .

Der Propananteil am organischen Gas schwankt bei den Modellversuchen zwischen 2,4 und höchstens 5,9 Prozent.

Der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt zeigt eine starke Abhängigkeit von den Elektrolysebedingungen. Das Verhältnis von  $\text{SO}_2$ : $\text{H}_2\text{S}$  variiert von durchschnittlich 6:1 bis über 50:1 (letzteres besonders bei höherem  $p_{\text{H}}$  oder grösseren Stromdichten, die ebenfalls zur Erhöhung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes in Elektrodennähe führen.)

Auffällig ist die fast in allen Versuchen gute Übereinstimmung zwischen den molaren Mengen organischen Gases (Propylen + Propan) einerseits und den anorganischen Schwefelverbindungen ( $\text{SO}_2$  +  $\text{H}_2\text{S}$ ) andererseits, unabhängig vom wechselnden Anteil der einzelnen Verbindungen in den einzelnen Gruppen.

Die Stromausbeuten bei  $-1,4$  V liegen—unabhängig vom  $p_{\text{H}}$ -Wert und Elektrodenmaterial—nur zwischen *ca* 1,1 und höchstens 2,4 Prozent (Versuch 6 bei etwas erhöhter Temperatur).

C. *Elektrodenverhalten und katalytische Wirkung*

Für einen katalytischen Einfluss des Elektrodenmaterials bei elektrolytischen Prozessen gibt es viele Beispiele<sup>3</sup> (siehe Stackelberg<sup>21</sup>).

Ein vielleicht wesentlicher Unterschied zwischen den Modellversuchen und der Glanzvernickelung besteht darin, dass im ersten Fall die Elektrode im Verlauf der Elektrolyse Veränderungen erleiden kann, während sie sich bei Nickelabscheidung ständig erneuert und die für Nickel charakteristische katalytische Wirksamkeit für die Dauer des ganzen Versuches behält.

Schon in Vorversuchen wurde daher untersucht, wie sich die Elektroden gegenüber den Reduktionsprodukten verhalten und eine Sulfidbedeckung nachgewiesen. Eine Abhängigkeit der Analyseergebnisse vom Bedeckungsgrad der Elektroden (NiS) war jedoch nicht festzustellen.

Der weiteren Klärung der Frage, ob bei Natrium-Allylsulfonat der Verlauf der Reduktion an der Kathode von der katalytischen Wirksamkeit des Elektrodenmaterials beeinflusst wird, dienten Versuche an Kupfer, Aluminium und Quecksilber.

TABELLE 1. VERSUCHE ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG DER REDUKTIONSPRODUKTE VON NATRIUM-ALLYLSULFONAT.

Versuch Nr.	Kathodenmaterial	Elek-trolyt-lösung	Prir Wert	Kathodenpotential, V	Strom-dichte, mA/cm <sup>2</sup>	Strom-menge, 10 <sup>-3</sup> Faraday	SO <sub>2</sub> , 10 <sup>-6</sup> Mol	H <sub>2</sub> S, 10 <sup>-6</sup> Mol	Ver-hältnis SO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> S	Pro-pylen, 10 <sup>-6</sup> Mol	Propan, 10 <sup>-6</sup> Mol	%-Gehalt Propan	SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S, 10 <sup>-6</sup> Mol	Pro-pylen + Propan, 10 <sup>-6</sup> Mol	Strom-ausbeute SO <sub>2</sub> + (org. H <sub>2</sub> S), %
1	Ni	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	-1,400	20	59,7	29,7	4,6	6:1	30,7	0,95	3,1	32,3	31,7	1,08
2	Cu	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	-1,400	9,5	2,4	1,3	0,22	5,8:1	1,33	0,032	2,4	1,47	1,36	1,15
3	Al	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	-1,400	10	2,4	1,3	0,17	7,6:1	0,74	0,044	5,9	1,47	0,78	1,2
4	Hg	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	-1,470	1	4,1	n. n.	qual.	—	0,1	qual.	—	—	0,1	(0,05)
5	Ni	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	-1,500	20	2,5	2,1	0,13	16:1	2,05t	n. b.	n. b.	2,23	>2,05	1,78
6	Ni	MgSO <sub>4</sub>	2,0	-1,400	25	2,2	2,6	0,05	52:1	n. b.	n. b.	n. b.	2,65	n. b.	2,4
7	Ni	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	-1,400	12	2,34	1,5	(0,02)	(130:1)	1,26	0,07	5,13	1,5	1,33	1,14
8	Ni	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	-1,400	15	2,29	1,75	qual.	—	1,52t	n. b.	n. b.	1,75	>1,52	>1,33
9	Ni	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	-1,000	7	2,2	ca. 0	qual.	—	(0,02)	(0,005)	(21)	—	(0,025)	(0,03)
10	Ni	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	-0,800	n. b.	(2,3)	n. n.	qual.	—	(0,01)	(0,01)	(50)	—	(0,02)	(0,02)
11	Ni	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	-0,800	20	2,3	n. n.	qual.	—	(0,01)	(0,01)	(50)	—	(0,02)	(0,02)
12	Ni	Watts	2,0	-1,250	(35)	3,5	n. n.	qual.	—	(0,094)	0,072	43,2	—	0,17	0,14

Erläuterungen:  
 ( ) Werte ungenau  
 t mit Br<sub>2</sub> titriert  
 n. b. nicht bestimmt  
 n. n. nicht nachweisbar  
 qual. nur qualitativ nachweisbar.

Qualitativ waren in allen Fällen folgende Spaltprodukte nachzuweisen: Propylen und Propan durch Gaschromatographie,  $\text{H}_2\text{S}$  durch Farbreaktion mit  $\text{AgNO}_3$ , bei Kupfer und Aluminium auch  $\text{SO}_2$ . Bei Quecksilber versagte der  $\text{SO}_2$ -Nachweis, da die Stromausbeute und damit auch die Konzentration an  $\text{SO}_2$  zu gering war.

An Kupfer und Aluminium ergaben sich auch quantitativ kaum Unterschiede gegenüber Nickel (Tabelle 1). Der wesentlich andere Verlauf an Quecksilber kann durch Abweichungen im Versuchsaufbau bedingt sein (horizontale Elektrode!), müsste aber noch genauer untersucht werden. Ein katalytischer Effekt ist in diesem Fall nicht ganz ausgeschlossen.

Das Verhältnis  $\text{SO}_2:\text{H}_2\text{S}$  scheint vom Elektrodenmaterial unbeeinflusst zu sein. Der Propananteil im Gas schwankt, eine Proportionalität zur katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Metalle ist nicht zu erkennen. Die verwendeten Elektroden, auch die sulfidbedeckte Nিকেlelektrode, scheinen gegenüber Hydrierungsreaktionen alle mehr oder weniger inaktiv zu sein. Klarheit in dieser Frage brachte erst der Versuch mit kathodischer Nickelabscheidung (siehe Abschnitt E).

#### D. Untersuchung der Potential- und $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit

Ein wesentlicher Teil der Aufgabe bestand darin, die Übertragbarkeit der in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung von  $p_{\text{H}} = 2,0$  bei  $ca -1,4$  Verhältnen Ergebnisse auf die zweifellos anderen Bedingungen einer kathodischen Nickelabscheidung, z.B. aus dem Watts-Bad, zu prüfen.

Unterschiede würden im Wesentlichen bestehen (abgesehen von der schon diskutierten katalytischen Wirksamkeit des Kathodenmaterials und der Fällung von  $\text{NiS}$ ) hinsichtlich des Potentials und des  $p_{\text{H}}$ -Wertes in Kathodennähe und ihres Einflusses.

Eine genaue Untersuchung der Potentialabhängigkeit ist schwierig. Schneller Rückgang der an sich schon kleinen Stromausbeute an umgesetzter organischer Substanz mit dem Potential führt bald zu einer Grenze für die quantitativen und auch für manche qualitativen Nachweismethoden. Bis zu folgenden Potentialen war der Nachweis eindeutig:

$\text{SO}_2$	<i>ca</i> $-1,2$ V
Propan + Propylen	<i>ca</i> $-0,8$ V
$\text{H}_2\text{S}$ im Gas mit $\text{AgNO}_3$	<i>ca</i> $-0,8$ V
in Lösung mit Jodazid	<i>ca</i> $-0,6$ V
im Ni-Niederschlag	<i>ca</i> $-0,55$ V

Für eine Abhängigkeit des allgemeinen Reaktionsablaufes (Mechanismus) vom Potential liegen im Bereich von  $-0,55$  bis  $-1,5$  V keine Anhaltspunkte vor.

Zwischen Versuchen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Grundlösung vom  $p_{\text{H}}$  7,5 und solchen bei  $p_{\text{H}}$  2,0 ergaben sich qualitativ und bezüglich der Stromausbeute auch quantitativ keine Unterschiede; nur der  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil ist bei  $p_{\text{H}}$  7,5 stark vermindert. (Siehe Tabelle 1, Vers. 7 und 8)

Auch ein Versuch bei  $p_{\text{H}}$  1,0/ ( $-0,8$  V) war mit einem Parallelversuch bei  $p_{\text{H}}$  2,0 ( $-0,8$  V) vergleichbar.  $\text{H}_2\text{S}$ , Propylen und Propan ergaben sich in beiden Fällen eindeutig;  $\text{SO}_2$  war wegen geringer Konzentration nicht nachweisbar, der Gehalt an organischen Gasen in beiden Versuchen gleich gross. (Tabelle 1, Vers. 10 und 11)

Eine Abhängigkeit der Stromausbeute vom  $p_{\text{H}}$ -Wert wurde nicht beobachtet.

Das Verhältnis Propylen:Propan blieb—soweit feststellbar—unbeeinflusst, das von  $H_2S:SO_2$  dagegen änderte sich stark mit dem  $p_H$  der Lösung.

#### E. Versuche mit kathodischer Nickelabscheidung

Eine letzte Prüfung der in den Modellversuchen erhaltenen Ergebnisse war durch Versuche mit einer Nickelabscheidung aus dem sogenannten Watts-Bad vorgesehen.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280,9 g/l. (1,0 M)	p.a.	Merck
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	41,5 g/l. (0,2 M)	puriss.	Merck
$H_3BO_3$	37,1 g/l. (0,6 M)		USP

Die Lösung wurde mit  $H_2SO_4$  auf  $p_H$  2,0 eingestellt und enthielt 10 g/l. Natrium-Allylsulfonat.

Die kathodische Abscheidung relativ unedler Metalle wie Nickel verläuft meist unter Mitabscheidung von Wasserstoff. Bei mittleren Stromdichten war jedoch die Gasentwicklung hier so gering, dass nicht mit dem Sammeln einer Gasprobe gerechnet werden konnte. Hingegen setzte bei Stromdichten über  $100 \text{ mA/cm}^2$  in Versuchen mit Allylsulfonat-Zusatz plötzlich stürmische Wasserstoffentwicklung ein. Da in diesem Stromdichtebereich, wie erwähnt, galvanostatisch abgeschieden wurde, stieg dabei die Abscheidungsspannung um mehrere 100 mV. Selbst nach anschliessender Reduktion der Stromstärke um über 50 Prozent dauerte die Gasentwicklung bei immer noch wesentlich negativerem Potential weiter an.

Dieses anomale Verhalten ermöglichte eine Gasanalyse. Dazu wurde die  $H_2$ -Entwicklung wie beschrieben in Gang gebracht und dann von der Hausbatterie mit Vorschaltwiderstand auf den auf  $-1,2 \text{ V}$  eingestellten Potentiostaten umgeschaltet\*. Die Stromdichte während des Versuchs schwankte zwischen  $30$  und  $40 \text{ mA/cm}^2$ ; die Stromausbeute betrug *ca*  $66\%$   $H_2$  und  $34\%$  Ni. Das abgeschiedene Nickel blätterte in Schichten ab, war zum Teil schwammig und zeigte tiefschwarze Stellen ( $NiS$  ?). Es bedeckte nur ungleichmässig die Elektrode; anscheinend war der Antransport der Nickel-Ionen infolge Barrierenbildung vielleicht durch kolloidales  $NiS$  und (oder)  $Ni(OH)_2$ , gehindert.

Analysenergebnis:

$H_2S$  qualitativ eindeutig im Ni-Niederschlag bestimmt,  $SO_2$  im Elektrolyt und Gasraum nicht nachweisbar. Propylen und Propan qualitativ und quantitativ gaschromatographisch analysiert; Verhältnis Propan:Propylen =  $1:1,1$ . Stromausbeute an organischem Gas *ca*  $0,14$  Prozent.

Auch Beacom und Riley<sup>22</sup> haben eine Propan- und Propylenentwicklung bei der Nickelabscheidung aus einer Allylsulfonat enthaltenden Lösung beobachtet. Die mit Nickelabscheidung erhaltenen Ergebnisse fügen sich also in das mit den Modellversuchen erhaltene Bild über die Reduktion von Natrium-Allylsulfonat ein. Die katalytische Wirksamkeit frisch abgeschiedenen Nickels macht sich jedoch im Vergleich zu den Modellversuchen deutlich auf den Propananteil am Reaktionsprodukt bemerkbar.

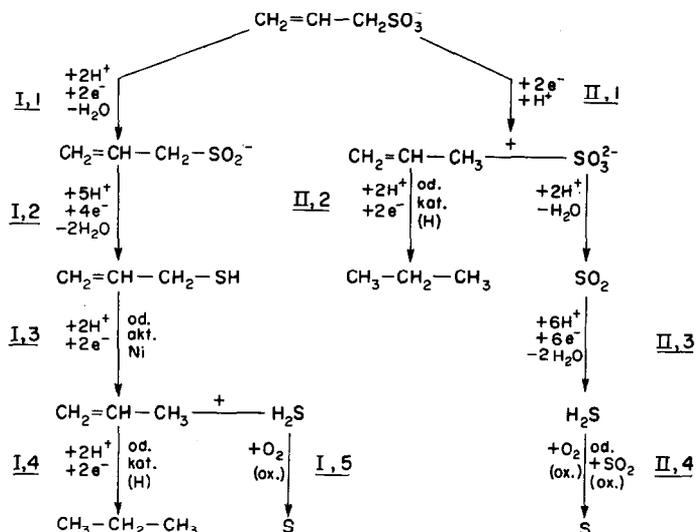
\* Da der Potentiostat nur max.  $100 \text{ mA}$  abgab, konnte der metastabile Bereich mit ihm nicht erreicht werden; für reproduzierbare Verhältnisse war aber das Konstanthalten des Potentials unerlässlich.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE (REAKTIONSMECHANISMUS)

Nach den in der Einleitung dargestellten Tatsachen und Überlegungen konnte das in Tabelle 2 gezeigte allgemeine Reaktionsschema aufgestellt werden.

Die beschriebenen qualitativen und quantitativen Zusammenhänge erlauben eine ziemlich eindeutige Entscheidung zugunsten von Reaktionsmechanismus II;

TABELLE 2. SCHEMATISCHE ÜBERSICHT DER REAKTIONSMÖGLICHKEITEN VON ALLYLSULFONAT



zumindest ist eine wesentliche Beteiligung des Reaktionsablaufes nach I am Gesamtgeschehen ausgeschlossen. Nach Reaktionsschema I müssten durch den Schritt 1,3 immer gleiche molare Mengen von  $\text{H}_2\text{S}$  und Propylen (bzw. dessen Folgeprodukt Propan) gebildet werden. Eine Kopplung des  $\text{H}_2\text{S}$ - und Propylengehaltes war jedoch in keinem Fall auch nur annähernd festzustellen.

Reaktionsschema II erklärt dagegen zwanglos die in vielen Versuchen feststellbare stöchiometrische Übereinstimmung des Gehaltes an organischem Gas mit dem an anorganischen Schwefelverbindungen ( $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ). Diese Übereinstimmung ist unabhängig davon, wieviel des primär nach II,1 gebildeten  $\text{SO}_2$  oder Propylen zu  $\text{H}_2\text{S}$  bzw. Propan weiterreduziert wird.

Polarographische Untersuchungen über das Verhalten von Allylverbindungen liegen nur für die Halogenide vor. M. von Stackelberg<sup>23</sup> gibt für die Allylhalogenide, gemessen wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser in einer Lösung von 75 % Dioxan mit Tetraäthylammoniumbromid als Leitsalz, folgende Werte für das Halbstufenpotential an (gegen ges. Kalomelektrode):

$$R-\text{Cl}: -1,91 \text{ V}; \quad R-\text{Br}: -1,29 \text{ V}; \quad R-\text{I}: -1,16 \text{ V}$$

(Vorstufe bei  $-0,23 \text{ V}$ )

Er schreibt die Stufen der allgemeinen Reaktion



Mit  $X = \text{SO}_3^-$  entspricht dies genau dem Reaktionsschritt II, 1 Tabelle 2. Verwunderlich sind zunächst nur die sehr negativen Potentiale\*. Eine Erklärung dafür geben aber Kirmann und Peter<sup>25</sup>. Sie berichten, dass das Halbstufenpotential für Allylbromid beim  $p_{\text{H}}$ -Wert 5,0 von

$$\begin{aligned} & -1,18 \text{ V in } 50 \% \text{ Dioxan auf} \\ & -0,67 \text{ V in } 2 \% \text{ Dioxan zurückgeht!} \end{aligned}$$

Die von uns beobachtete reduktive Spaltung von Allylsulfonat bei *ca*  $-0,55 \text{ V}$  in rein wässriger Lösung steht damit ohne weiteres im Einklang.

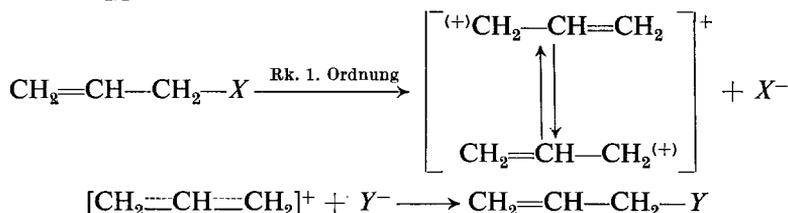
Die  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit ist nach Kirmann und Peter gering:

$$\begin{aligned} & \text{bei } p_{\text{H}} 5,0 \quad E_{1/2} = -1,18 \text{ V in } 50 \% \text{ Dioxan (s.o.)} \\ & \text{bei } p_{\text{H}} 1,3 \quad E_{1/2} = -1,27 \text{ V in } 50 \% \text{ Dioxan.} \end{aligned}$$

Als Grund für die starke Lösungsmittelabhängigkeit nehmen die Autoren Komplexbildung an. Es lässt sich jedoch noch eine zweite Erklärung angeben.

Substitutionsreaktionen an Allylverbindungen verlaufen meist nach einem  $S_{\text{N}}1$ -Mechanismus, d.h. die Reaktion ist eine nucleophile Substitution 1. Ordnung mit sogenannten Karboniumionen als Zwischenstufe.

Schema der  $S_{\text{N}}1$ -Reaktion†:



Das Karboniumion ist resonanzstabilisiert, wodurch seine Bildung begünstigt wird.

Die Geschwindigkeitskonstante derartiger Reaktionen ist aber stark vom Lösungsmittel abhängig und wächst mit zunehmender Polarität desselben. Sie ist also sicher in Wasser grösser als in Dioxan.

Es ist durchaus möglich, dass die Elektroreduktion der verschiedenen Allylverbindungen je nach Lösungsmittel mehr oder weniger über eine solche ionische Zwischenstufe verläuft und daher die entsprechende Abhängigkeit des Reduktionspotentials zeigt.

Speziell für Allylsulfonat formuliert, könnte man sich den Verlauf etwa so denken (Reaktionsschritt II, 1):

Unter Einfluss des elektrischen Feldes wird das im Kathodenfilm eingelagerte Sulfonation polarisiert bzw. vollständig in ein Karboniumion +  $\text{SO}_3^{2-}$  gespalten. Das Karboniumion wird an der Elektrode entladen, das gebildete Allylradikal u.U. adsorbiert und anschliessend (eventuell auch in einem Schritt) zu Propylen hydriert.

\* Da das Halbstufenpotential mit der Dissoziationsenergie der Allylhalogenide parallel geht (vergl. dazu die Werte bei O. H. Gellner<sup>24</sup>), Allylsulfonat aber aus  $R-\text{Br} + \text{Na}_2\text{SO}_3$  entsteht, seine Stabilität also grösser sein sollte als die des Allylbromids, müsste sein Reduktionspotential unter gleichen Bedingungen noch negativer als  $-1,29 \text{ V}$  liegen. Dies stimmt jedoch mit der Erfahrung nicht überein.

† Beispiel: Darstellung von Natrium-Allylsulfonat mit  $X = \text{Br}$ ;  $Y = \text{NaSO}_3$ .

Diese Ansicht deckt sich in etwa mit von Stackelberg<sup>23</sup> angegebenen Mechanismus für die Allylhalogenide, die auch über Allylradikale verläuft.

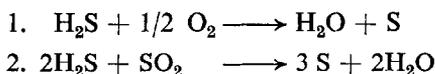
Das in jedem Fall entstehende Propylen kann desorbiert oder aber zu Propan weiter hydriert werden (Rk. II, 2, Tabelle 2). Es ist nicht verwunderlich, dass dieser Reaktionsschritt stark von der Aktivität der Elektrode und vom Adsorptionsgleichgewicht abhängt. Die ausserordentliche Zunahme des Propangehaltes an frisch abgeschiedenem Nickel lässt an eine katalytische Hydrierung denken; ob die sonst beobachtbaren geringen Mengen durch Elektroreduktion entstehen, kann nicht entschieden werden.

Das nach II, 1 in Freiheit gesetzte Sulfit-Ion ist nach von Stackelberg<sup>26</sup> direkt nicht reduzierbar (Untersuchung mit der Hg-Tropfenelektrode). In saurer Lösung gibt dagegen das aus  $\text{SO}_3^{2-}$  gebildete Schwefeldioxyd eine Reduktionsstufe. Das Halbstenpotential ist stark  $p_{\text{H}}$ -abhängig: (Werte gegen die gesättigte Kalomel-elektrode)

$p_{\text{H}}$	0	-0,303 V
	1	-0,383
	2	(-0,45, linear interpoliert!)
	6	ca -0,7 (und -1,2 V)

Oberhalb  $p_{\text{H}}$  6 tritt keine Reduktionsstufe mehr auf.

Die äusserst starke  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit des Reaktionsschrittes II, 3 d.h. die des  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteils an den Reduktionsprodukten findet damit zwanglos ihre Erklärung. Schwefel kann sich auf zweierlei Weise bilden (Reaktion II, 4):



(über Zwischenstufen!)

Davon kann nur die erste Reaktion durch Luftausschluss ausgeschaltet werden\*.

Der Verlauf der elektrolytischen Reduktion von Natrium-Allylsulfonat in wässrigen Salzlösungen an Nickel ist nach den vorliegenden Ergebnissen folgender:

Die Grundreaktion ist eine reduktive Spaltung des Sulfonats in Propylen und Sulfit. Die ausserdem nachgewiesenen Verbindungen: Propan,  $\text{H}_2\text{S}$ , Schwefel und NiS sind Folgeprodukte weiterer chemischer oder elektrochemischer Reaktionen.

*Anerkennung*—An der Durchführung der Arbeit war Herr Prof. Dr. H. Fischer mit wertvollen Diskussionen beteiligt.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, wofür die Autoren an dieser Stelle danken.

\* Dafür sprechen quantitative Untersuchungen:

Bei einem Versuch unter Luftzutritt 1,9 mg S  
bei zwei Versuchen unter Schutzgas zus. 0,7 mg S

#### LITERATUR

1. H. BROWN, *U.S. Pat.* 2,523,190 und 2,523,191, (1950).
2. E. RAUB und M. WITTUM, *Z. Elektrochem.* **46**, 71 (1940).
3. F. FICHTER, *Organische Elektrochemie*, Leipzig (1942).
4. A. WEISSBERGER (Editor), *Technique of Organic Chemistry*; Vol. 2 *Catalytic, Photochemical, and Electrolytic Reactions*, Interscience, New York (1956); S. SWANN, JR. *Electrolytic Reactions*.
5. F. FICHTER und W. BERNOULLI, *Z. Elektrochem.* **13**, 310 (1907); F. FICHTER und TAMM, *Chem. Ber.* **43**, 3032 (1910).
6. M. MATSUI und G. SAKURADA, *Memoirs of the College of Science, Kyoto University* **15**, 181 (1932).

7. R. MOZINGO, E. WOLF u.a. *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1013 (1943).
8. E. SCHWENK, D. PAPA u.a. *J. Org. Chem.* **9**, 1 (1944).
9. A. FRUMKIN, *Disc. Faraday Soc.* **1**, 50 (1947).
10. M. A. BELOUSS und I. J.a. POSSTOWSKY, *Chem. Zbl.* **123**, 199 (1952).
11. I. M. KOLTHOFF und J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience, New York (1952).
12. M. QUAEVDVLIEG in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) herausgegeben von E. MÜLLER* Bd II *Analytische Methoden*, S. 606, Thieme Verlag, Stuttgart (1953).
13. S. KRISHNA und H. SINGH, *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 792 (1928).
14. F. FEIGL, *Spot Tests in Organic Analysis*, Amsterdam (1956) S. 251.
15. H. J. BACKER und J. KRAMER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **53**, 1101 (1934).
16. R. FRESENIUS und G. JANDER, *Handbüch der analytische Chemie Bd. 6*, 11 S. 60 und 68, Berlin (1948).
17. A. KURTENACKER, *Analytische Chemie der Sauerstoffverbindungen des Schwefels* Enke, Stuttgart, (1938).
18. F. FEIGL, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, S. 317, Leipzig (1935).
19. H. OSTER, *Siemens-Z.* **33**, 137 (1955).
20. E. D. HUGHES und C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.* **1936**, 230.
21. M. v. STACKELBERG, *Z. Elektrochem.* **55**, 120 (1951).
22. S. E. BEACOM und B. J. RILEY, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 758 (1961).
23. M. v. STACKELBERG und W. STRACKE, *Z. Elektrochem.* **53**, 122 (1949).
24. O. H. GELLNER und H. A. SHINNER, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1147.
25. A. KIRRMAN und M. PETER, *C.R. acad. Sci., Paris* **238**, 804 (1954); *Chem. Zbl.* **125**, 9962 (1954).
26. M. v. STACKELBERG, *Polarographische Arbeitsmethoden*, S. 162 und 174, Berlin (1950).