

Über die Reaktion von Kaliumperoxodisulfat mit Schwefeltrioxid-(^{35}S) *

Beiträge

zur Chemie der Peroxoschwefelverbindungen, 7. Mitt.:¹

Von

Armand Blaschette² und Ulrich Wannagat³

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

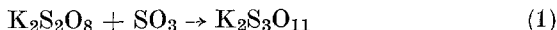
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. Dezember 1961)

Das bei der Umsetzung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit SO_3 entweichende SO_2 entstammt dem SO_3 und nicht dem $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, wie sich durch Markierung des SO_3 mit ^{35}S beweisen läßt. Der Kern des gleichzeitig gebildeten $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ baut sich ebenfalls aus $^{35}\text{SO}_3$ und nicht aus dem ursprünglichen $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf. Im $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ aus dieser Reaktion tauschen nur 2 S-Atome mit dem ^{35}S des umgebenden Lösungsmittels aus. Durch Zersetzung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ mit $^{35}\text{SO}_3$ entstehendes $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ besitzt dagegen einen inaktiven Kern als Bruchstück des zerstörten Dithionations. Die Reaktionen lassen sich in die vereinfachten Gleichungen fassen: $\text{K}^+[\text{O}-\text{SO}_2-\text{OO}-\text{SO}_2-\text{O}] \text{K}^+ + x^{35}\text{SO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + ^{35}\text{SO}_2 + \text{K}^+[\text{O}_3^{35}\text{S} \cdot \text{O}^{35}\text{SO}_2\text{O} \cdot \cdot ^{35}\text{SO}_3] \text{K}^+ + 2 \text{SO}_3 + (x-4)^{35}\text{SO}_3$ und $\text{K}^+[\text{O}-\text{SO}_2-\text{SO}_2-\text{O}] \text{K}^+ + 2 ^{35}\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{K}^+[\text{O}_3^{35}\text{S} \cdot \text{OSO}_2\text{O} \cdot \cdot ^{35}\text{SO}_3] \text{K}^+$.

1. Einführung

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



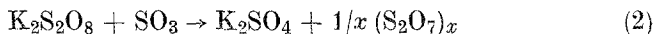
* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 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).

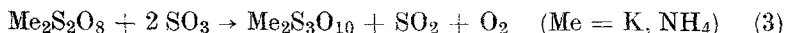
² Auszug aus der Dissertation A. Blaschette, Techn. Hochsch. Aachen 1960.

³ Neue Anschrift: Techn. Hochsch. Graz, Institut für Anorganische Chemie.

oder aber die Bildung von Polyschwefelperoxiden nach

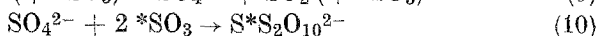
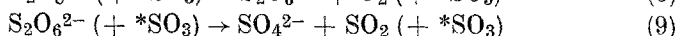
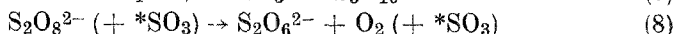
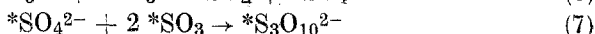
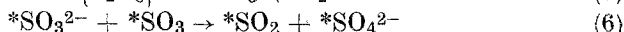


erhofften, war überraschenderweise neben einer starken Sauerstoffentwicklung auch Schwefeldioxid aufgetreten. In der quantitativ verlaufenden Reaktion



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 SO_3 als Quelle des Schwefeldioxids wahrscheinlich¹, 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}S):



Anmerkungen:

Zu (4): Die Oxydationswirkung des SO_3 ist an zahlreichen Beispielen bekannt, etwa in der Überführung von Br^- zu Br , von J^- zu J^0 , von P_4O_6 zu P_4O_{10} ⁵, von $(\text{ClSN})_3$ zu $(\text{ClOSN})_3$ ⁶, von $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$ zu $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_5$ ⁷, von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_6$ zu C_6Br_6 ⁸. Die Oxydation des —1-wertigen peroxidischen Sauerstoffs zu elementarem 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 SO_3 und O_2 ⁹.

Zu (6): Diese Reaktion ist gut bekannt¹⁰.

⁴ P. Baumgarten, (Angew.) Chem. **55**, 115 (1942).

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

⁶ M. Goehring und H. Malz, Z. Naturforsch. **9b**, 567 (1954).

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

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

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

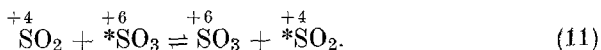
¹⁰ J. L. Huston, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3049 (1951).

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.

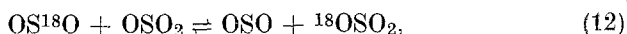
Zu (8): Diese Reaktion, eine innere Redoxreaktion des Dithionations unter katalytischer Wirkung des $^*\text{SO}_3$, schien nicht sehr wahrscheinlich, immerhin aber am geeignetsten, eventuell auftretendes inaktives Schwefeldioxid zu erklären.

Zu (9): Auch hier war nur die Umsetzung mit inaktivem SO_3 bekannt¹¹.

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



Nach *Huston*^{10,12} läßt sich in einer Lösung von SO_2 in flüssigem $^*\text{SO}_3$ nach 26 Tagen bei 132° nur ein Austausch von 1% nach (11) feststellen; dagegen erfolgt rascher und quantitativer Austausch nach



vermutlich durch Oxidionenübertragung über die Reaktionsschritte

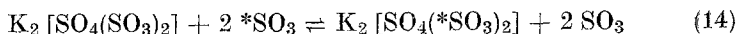


ohne Änderung der Oxydationsstufen der Schwefelatome wie bei (11).

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 SO_3 stammte, also unter recht milden Bedingungen entstanden war. Läßt man auf dieses $^*\text{SO}_3$ in großem Überschuß bei 50° 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, $(-)\text{O}_3\text{S}^{(+)} \cdot (-)\text{OSO}_2\text{O}^{(-)} \cdot \cdot (+)\text{SO}_3^{(-)}$, im Ausgangsprodukt anzunehmen, die dann nach



ins Gleichgewicht tritt.

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

¹² J. L. Huston, J. physik. Chem. **63**, 389 (1959).

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

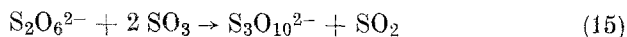
Korrigierte Aktivitäten in Imp. min ⁻¹	SO ₃ nach der Rk.	K ₂ S ₃ O ₁₀
	484,2 ± 5,1 472,0 ± 4,6	324,0 ± 3,6 331,4 ± 3,5
Verhältnis der Aktivitäten		0,669
K ₂ S ₃ O ₁₀ :SO ₃		0,702

Neuere Arbeiten von *Spitzyn*^{13, 14} führen zu einer analogen Aussage. K₂S₂O₇, aus K₂*SO₄ und SO₃ im Bereich 300—400° dargestellt, in dem K₂S₃O₁₀ nicht mehr existent ist, zerfällt bei 800° überwiegend in K₂*SO₄ und SO₃ zurück; ein Austausch in K₂SO₄ und *SO₃ ist nur zu 35% erfolgt. Ein Vergleich der Debyeogramme von K₂S₂O₇, durch Entwässern von KHSO₄ bei 300° gewonnen, mit einem K₂S₂O₇ aus der Reaktion von K₂SO₄ mit SO₃ legt nahe, daß das primäre Addukt K₂[SO₄ · SO₃] äußerst langsam bei Zimmertemp., schneller durch längeres Tempern bei mehreren hundert Grad in das normale Disulfat K₂[OSO₂OSO₂O] übergeht.

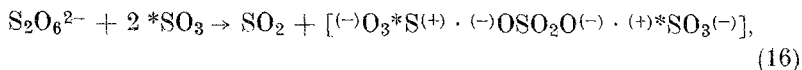
In Widerspruch dazu, aber nicht sehr überzeugend, sind Untersuchungen von *Huston*¹⁰. Er ließ *SO₃-Dampf bei 50° auf K₂SO₄ einwirken, wodurch teilweise K₂S₃O₁₀ gebildet wird. Die Aktivität soll sich gleichmäßig über die 3 Schwefelatome verteilen, da die Hydrolyse nach S₃O₁₀²⁻ + H₂O → 2 H⁺ + SO₄²⁻ + S₂O₇²⁻ und die Thermolyse bei 200—250° nach S₃O₁₀²⁻ → SO₃ + S₂O₇²⁻ jeweils zu Bruchstücken entsprechender Aktivität führt.

3. Die Umsetzung von K₂S₂O₆ mit *SO₃

An Hand der in Tab. 2 niedergelegten Mol- und Aktivitätsverhältnisse läßt sich die bekannte¹¹ Reaktionsgleichung



wie folgt modifizieren:

Tabelle 2. Umsetzung von K₂S₂O₆ mit *SO₃

Substanz	Menge in mmol	Mengen- verhältnis (K ₂ S ₂ O ₆ = 1)	corr. Aktivität Imp. min ⁻¹	Aktivitäts- verhältnis (SO ₃ = 1)
SO ₃	65	50	30657 ± 101	1,000
K ₂ S ₂ O ₆	1,30	1,00	—	—
SO ₂	1,18	0,91	81 ± 1	0,003
K ₂ S ₃ O ₁₀	1,36	1,05	21936 ± 86	0,716

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

¹⁴ 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 SO_3 , sondern es liegt in erster Stufe ein Zerfall des Dithionations in entweichendes SO_2 und in 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 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ -Ion durch $^*\text{SO}_3$ und dessen Übertragung in $(\rightarrow)\text{O}^*\text{SO}_2\text{O}(\rightarrow)$.

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 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 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 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 ⁻¹	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 ± 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:							
O_2	1	1,91	0,93	0,97	—		
	2	2,30	0,98		—		
	3	1,54	1,00		—		
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 ± 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 ± 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 ± 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 SO_3 -Anteile des $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ haben noch eine Chance, zu SO_3^{2-} reduziert und damit in inaktives 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 SO_3 ¹⁵. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ wurde aus BaS_2O_6 durch doppelte Umsetzung mit der äquivalenten Menge K_2SO_4 gewonnen und durch schwaches Glühen in einem vorgewogenen Porzellantiegel und Zurückwägen des gebildeten K_2SO_4 auf Reinheit geprüft¹⁵. Schwefeltrioxid-(³⁵S) erhielten wir ausgehend von 1 mC ³⁵S in Form einer trägerfreien $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ -Lösung (spezifische Aktivität 1 mC/ml) nach einer von *Huston*¹⁰ angegebenen Methode. Hierzu wurde das Präparat mit destill. Wasser verdünnt, mit 150 mg Na_2SO_4 (p. a.) als Träger versetzt, das Sulfat als BaSO_4 gefällt und isoliert. Das erhaltene BaSO_4 (ca. 250 mg) wurde in ein 50 ml fassendes Glas-kölbchen *K* gegeben und nunmehr innerhalb von 10 Tagen 20mal dieselbe Menge von 25 ml flüss. SO_3 aufkondensiert und nach dem Erhärten wieder abdestilliert, wobei ein Austausch nach $\text{Ba}^{*}\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + ^{*}\text{SO}_3$ erfolgte¹⁶.

Die Aktivitätsmessungen erfolgten mit einem Philips-Meßplatz, Kombination B, und der Meßsonde PV 1506 mit 6 cm²-Endfensterzählrohr 18506 der gleichen Firma. Die Proben wurden in Form von BaSO_4 in „unendlich dicker“ Schicht (wenigstens 30 mg · cm⁻²) auf Tellerchen aus Filtrierpappe in einem die geometrische Reproduzierbarkeit gewährleistenden Messingblock und unter Ausblendung der unscharfen Ränder vermessen¹⁷. An den auf 1 Min. bezogenen gemessenen Impulsraten (n_g) wurde nach der Näherungsformel

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

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

¹⁶ Einzelheiten siehe Dissertation A. Blaschette².

¹⁷ 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

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

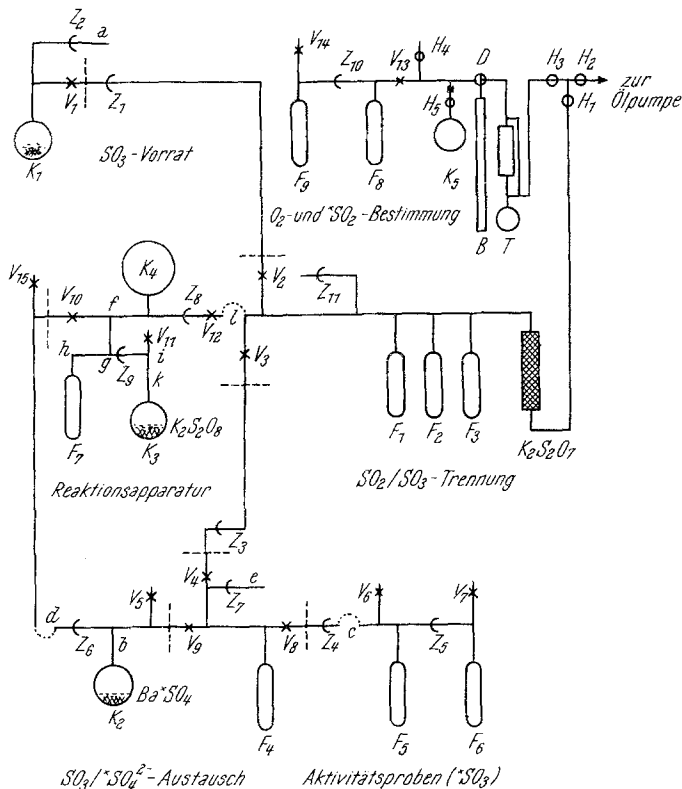


Abb. 1. Apparat zur Umsetzung von $K_2S_2O_8$ mit $^{35}SO_3$
K = Kolben, F = Falle, H = Hahn, D = Dreiweghahn, Z = Zerschlagventil, V = Verengung und Abschmelzstelle; — — — Trennstelle, Verknüpfungsstelle

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°) kondensiert, wobei

die 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- 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.

SO_3 -Reinigung: Da dem handelsüblichen SO_3 in jedem Fall etwas SO_2 beigemischt ist, war es unerlässlich, dieses durch fraktionierte Destillation abzutrennen. Die Temperatur bei F_1 wurde langsam auf -45° gesteigert, während F_2 und F_3 jeweils um 10° tiefer gekühlt blieben. Das SO_2 besitzt hierbei einen hinreichenden Dampfdruck, um über H_1 abgezogen werden zu können. Bei höheren Temperaturen wird der bis dahin verschwindend geringe 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 SO_2 ließ sich aber nur bei mehrfacher Destillation des SO_3 zwischen den Fallen F_1 , F_2 und F_3 bei -45 bis -55° quantitativ entfernen. Die Operationen wurden deshalb so oft wiederholt, bis über das Abpumpen mit der Töplerpumpe über H_1 und H_3 kein SO_2 mehr zu erfassen war.

SO_3 / 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 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 . 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° 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 SO_2 und O_2 . In der nach Trennung bei V_{10} verbliebenen Reaktionsapparatur ist F_7 und K_3 um die Achse f/g um 90° 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 $^*\text{SO}_3$ nach Öffnen von Z_9 nach K_3 herüberläuft. Es setzt sofort lebhafte Reaktion unter Gasentwicklung ein, die durch Erwärmen auf $40\text{--}50^\circ$ durch ein Wasserbad und — um V_{10}/V_{12} pendelndes — Schütteln noch gesteigert werden kann. Das $^*\text{SO}_3$ 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 $^*\text{SO}_2$ und $^{**}\text{SO}_3$ durch Erwärmen von K_3 und F_7 auf 100° quantitativ nach F_1 bis F_3 destillieren, bei V_{12} abschmelzen. Die Trennung des $^*\text{SO}_2$ vom $^{**}\text{SO}_3$ erfolgte wie l. c. bei SO_3 -Reinigung beschrieben, nur wurde das $^*\text{SO}_2$ 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, $^*\text{SO}_2$ in F_9 absorbieren lassen, gebildetes $^*\text{SO}_3^{2-}$ mit Perhydrol zu $^*\text{SO}_4^{2-}$ oxydieren, überschüssiges H_2O_2 verkochen, Ba^*SO_4 ausfällen und für die Aktivitätsmessung präparieren.

Das im Reaktionskolben K_3 gebildete $\text{K}_2^*\text{S}_3\text{O}_{10}$ 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 $^{**}\text{SO}_3$ 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.