

### Über die Carosche Säure.

Von H. AHRLE.

(Eingeg. 5. 7. 1909.)

Bei der Synthese der Monosulfopersäure aus  $\text{SO}_3$  und wasserfreiem Hydroperoxyd habe ich an anderer Stelle<sup>1)</sup> analytisch den Nachweis erbracht, daß dieser Säure in der Tat die Formel  $\text{H}_2\text{SO}_5$  zukommt, so wie sie A. v. Baeyer und Villiger ursprünglich angenommen hatten. Für die Umsetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gilt also die Gleichung:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , was auch durch die Bestimmung der Molekülzahl für  $\text{H}_2\text{O}_2$  in obigem reversiblen System ( $n = 1$ ) bestätigt wurde. Meine Versuche stimmen überein mit dem Ergebnis von Th. Slater Price<sup>2)</sup>, der nach Darstellung des Kaliumsalzes der Monosulfopersäure im Gemisch mit Sulfat, saurem Sulfat und Persulfat und Analyse des Gemisches sich ebenfalls für die Formel  $\text{H}_2\text{SO}_5$  entschied.

Die synthetische Methode, Monosulfopersäure aus  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu gewinnen, wie sie W. Stædel<sup>3)</sup> schon 1902 in Vorschlag brachte, und mit deren Ausführung ich mich bereits vor zwei Jahren im Laboratorium der techn. Hochschule in Darmstadt befaßte, ist nun der einzige Weg, auf welchem man die Monosulfopersäure rein gewinnen kann. Bisher wurden jedoch nur hochkonzentrierte Lösungen gewonnen, die noch teilweise mit den Ausgangsstoffen verunreinigt waren. An einigen Zehntelgrammen einer solchen Lösung von 92% ließ sich aber zeigen, daß die Caro'sche Säure auch die Fähigkeit besitzt, zu kristallisieren. Hierin liegt die Möglichkeit, reine 100%ige Säure zu erhalten, und ihre Eigenschaften zu studieren. Vor allem interessiert hierbei die Frage nach der Molekulargröße  $(\text{H}_2\text{SO}_5)_n$  und die Wertigkeit der Monosulfopersäure. Ein Lösungsmittel für Monosulfopersäure wodurch die Darstellung wesentlich erleichtert würde und die Bestimmung der Molekulargröße ermöglicht ist, konnte trotz vieler Bemühungen noch nicht gefunden werden. Die Eigenschaften der Monosulfopersäure ließen sich aber an den hochkonzentrierten Lösungen schon teilweise ermitteln. Neuerdings habe ich nun die Wertigkeit der Monosulfopersäure näher untersucht. Ferner wurde bei der Umsetzung des wasserfreien Hydroperoxyds mit  $\text{SO}_3$  auch beobachtet, daß die Reaktion je nach der Arbeitsweise über die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_5$  hinausgeht und eine Sulfonierung des Wasserstoffsperoxyds bis zur Überschwefelsäure möglich ist<sup>4)</sup>. Bei

einigen Versuchen über die von Caro angegebene Persulfatreaktion ergab es sich, daß mit Lösungen aus  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  dann besonders deutlich die Persulfatreaktion erscheint, wenn man zu  $\text{SO}_3$  langsam  $\text{H}_2\text{O}_2$  zutröpfelt, so daß  $\text{SO}_3$  also zunächst im Überschuß vorhanden ist. Demnach muß es möglich sein, aus  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  resp.  $\text{H}_2\text{SO}_5$  und  $\text{SO}_3$  auch die Überschwefelsäure, vielleicht sogar rein, zu erhalten<sup>5)</sup>. Wirkt aber umgekehrt auf eine größere Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  in kleinen Anteilen  $\text{SO}_3$  ein, so gelang die Persulfatreaktion nur in einigen Fällen.

Eine Abhandlung der Herren Willstätter und Hauenstein<sup>6)</sup> veranlaßt mich, diese Beobachtungen zu veröffentlichen und ein Resultat über die Wertigkeit der Monosulfopersäure mitzuteilen. Auch führe ich nochmals an einer Lösung, aus  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  hergestellt, den Nachweis der Formel auf, da oben genannte Forscher den rein analytisch geführten Nachweis über die Formel  $\text{H}_2\text{SO}_5$  übersehen haben<sup>7)</sup> und eine eindeutige Lösung der Frage erst in der Acetylierung des Kaliumsalzes der Caro'schen Säure erblicken.

Aus den Befunden der Herren Willstätter und Hauenstein ergibt sich eine exakte und elegante Bestätigung der Formel  $\text{H}_2\text{SO}_5$  und somit meiner Versuche.

Im folgenden wird zunächst ein Apparat beschrieben, in welchem es bequemer als in den früher konstruierten<sup>8)</sup> gelingt,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Reaktion zu bringen, und auch größere Mengen der beiden Stoffe zu verwenden. Er stellt eine Kombination der früher gebrauchten Kugelhörchen und der mit aufgeschliffener Haube versehenen zylindrischen Apparate dar. In etwas kleineren Dimensionen ausgeführt, ist es damit auch möglich,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in molekularen Mengen zu dosieren.

Die Abb. zeigt die Einrichtung des Reaktionsgefäßes: a ist ein nicht zu dickwandiger Reaktionszylinder und kann von den übrigen Teilen des Apparates durch den Hahn h abgeschlossen werden.

Durch die nicht zu enge Bohrung des Hahnes führt ein Rohr  $r_1$   $r_2$ , das in seinem oberen Teile  $r_2$  beinahe das Lumen der äußeren Führung b ausfüllt, in seinem unteren Teile  $r_1$  capillar ausläuft. Die äußere Führung dieser Röhre muß mindestens so lang sein, wie das in den Zylinder gehende Capillarrohr; zweckmäßig wird b aber etwas länger wie  $r_1$  gemacht. Durch eine Dichtung i aus glattgestrichenem Asbestpapier, die durch kleine Gummireifen nicht allzu fest gehalten wird, ist Führung und Rohr verbunden, um ein Eindringen von Feuchtigkeit möglichst zu verhindern.

1) J. prakt. Chem. 1909, 129—164. Diese Z. 22, 1036 (1909).

2) Transactions of the Chem. Soc. 1906, 56.

3) Diese Z. 15, 642 (1902).

4) Daß aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  sich  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bilden kann, sprechen bereits Lowry und West aus; siehe Lowry und West, J. chem. soc. 77, 950, Transact.)

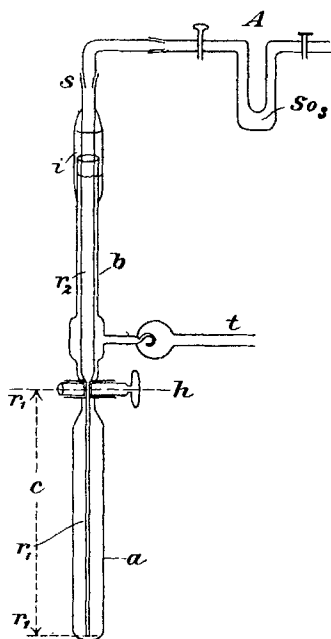
5) An der weiteren Durchführung der Versuche bin ich wegen anderweitiger Beschäftigung zurzeit verhindert.

6) J. prakt. Chem. 79, 160 (1909).

7) Berl. Berichte 42, Nr. 8, 1840.

8) J. prakt. Chem. 79, 156, 159, 162.

Diese Anordnung hat gegenüber den früheren Apparaten manchen Vorteil. Haube und Zylinder sind fest miteinander verbunden, und statt der offenen Kugelhörchen ist ein leicht verschließbarer Cylinder *a* verwandt. Kühlt man den untersten Teil des Zylinders ab und schickt einen mit  $\text{SO}_3$  beladenen Luftstrom langsam durch, so schlägt sich an der gekühlten Stelle  $\text{SO}_3$  nieder, und in dem Maße, wie die Füllung anwächst, zieht man bei festgehaltenem Rohre  $r_1$   $r_2$  den übrigen Teil des Apparates nach unten und senkt weiter in die Kältemischung ein. Ein Verstopfen des Rohres tritt selten ein. Gegebenenfalls zieht man dann das Rohr  $r_1$   $r_2$  um die Höhe *c* heraus, schließt den Hahn, während das Rohr gesäubert wird, oder führt ein Reserverohr ein. In derselben Weise werden später aus dem Apparate Proben der Flüssigkeit entnommen. Durch das Ansatzrohr *t* entweicht während des Einleitens der  $\text{SO}_3$ -Luft das nicht



niedergeschlagene  $\text{SO}_3$  und wird in Monohydrat aufgefangen. Es ist mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  gefüllt und wird später, um das Eindringen feuchter Luft zu verhindern, mit Trockenapparaten verbunden.

Ist das Gewicht des  $\text{SO}_3$  in *A* vor und nach dem Füllen bekannt, und ebenso Menge und Konzentration des vorgelegten Monohydrats, so läßt sich das in *a* niedergeschlagene  $\text{SO}_3$  wenn auch nicht ganz genau, so doch annähernd ermitteln.

Vorteilhafter ist es aber, den Apparat ohne  $r_1$   $r_2$  vor und nach dem Füllen zu wiegen; doch muß er hierzu von kleinen Dimensionen sein. In den Glasschliff *s* wird nun durch einen Ceresinpfpfen, oder ebenfalls durch Schliff ein kleiner zylindrischer Trichter eingesetzt. Dieser läuft in ein enges Rohr aus, das bis über die Hälfte in  $r_1$  hineinragt. Das Trichterrohr ist oben und unten durch leicht abnehmbare Ceresinpfpfen verschlossen und dient zur Aufnahme des 100%igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das nun nach Entfernen des untern Ceresinverschlusses und vorsichtiges Lüften des oberen Stopfens langsam zum

$\text{SO}_3$  tröpfelt. Am besten stellt man dabei den Apparat etwas schief, so daß aus der Öffnung von  $r_1$   $r_2$  die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Tropfen zunächst auf die Glaswand fallen und an dieser langsam zum  $\text{SO}_3$  herunterlaufen. Von außen wird für gute Kühlung gesorgt und sonst wie früher verfahren.

Man kann auch, wie bei den Kugelhörchen, zunächst  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf die eine Seite des Zylinders schaffen, indem man den Apparat fast horizontal legt,  $\text{H}_2\text{O}_2$  einführt und zum Krystallisieren bringt. Dann dreht man um die Achse  $r_1$   $r_2$  um  $180^\circ$ , unterlegt mit fester  $\text{CO}_2$  und betupft während des Einleitens von  $\text{SO}_3$  die Wand, an der sich das krystallisierte  $\text{H}_2\text{O}_2$  befindet, mit kaltem Äther, so daß die Krystalle vorerst nicht schmelzen. Hat man der Schätzung nach genügend  $\text{SO}_3$ , so zieht man  $r_1$   $r_2$  heraus, schließt *h* und taut das  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf, wobei man den Apparat vorher in die erste Lage zurückbringt.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{SO}_3$  können so bequem zur Reaktion gebracht werden. Man kann nun zu jeder Zeit mit dem gleichzeitig als Pipette dienenden Rohre  $r_1$   $r_2$  eine Probe herausnehmen und analysieren, ohne daß Feuchtigkeit in den Apparat gelangt. Die Analyse gibt Aufschluß, ob noch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{SO}_3$  fehlt, was durch das Einführungsrohr dann zugefügt werden kann.

Hiermit habe ich nun einige Versuche gemacht, besonders um die Eigenschaften der Caroschen Säure, vor allem die Wertigkeit zu entscheiden. Bei einem Versuche waren ca. 2 ccm Flüssigkeit erhalten worden, und zwar wurde absichtlich nur etwa die Hälfte des  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{SO}_3$  umgesetzt, um die Bildung von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  zu verhindern. Die gebildete Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war eine sehr geringe. Zur Analyse wurden verwandt 0,8574 g Substanz und auf 500 ccm aufgefüllt. Mit der Persulfatreaktion konnte Bildung von Überschwefelsäure nicht nachgewiesen werden.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und der Gehalt an  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , d. h. an O der Caroschen Säure wurden wie früher mit Permanganat und  $\text{FeSO}_4$  ermittelt.

Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war berechnet, jedoch nicht aus der Differenz des Gesamtgewichts mit den übrigen Komponenten, sondern ebenfalls experimentell bestimmt. Man kennt also das Gesamtgewicht der Mischung und die Summe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Differenz gibt die Menge Caroscher Säure, deren Gehalt an aktivem O durch Umsetzung mit  $\text{FeSO}_4$  bekannt ist. —

Für  $\text{H}_2\text{SO}_5$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ergeben sich für den Gehalt an aktivem O nun verschiedene Werte, deren Vergleich mit dem experimentellen die Formel  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , wie bei meinen früheren ähnlichen Versuchen erkennen läßt.

Die direkte Bestimmung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war in folgender Weise ausgeführt:

Zu 25 ccm Lösung, die in einem trockenen Reagenszylinder sich befanden, wurden zur Fällung der Schwefelsäure 25 ccm einer sauren Bariumphosphatlösung zugefügt, welche 0,2315 g  $\text{BaSO}_4$  entsprachen. Das Bariumsulfat hatte sich nach zweitägigem Stehen völlig abgesetzt. Die zurückgebliebene Menge Barium in der Lösung betrug noch 0,2250 g  $\text{BaSO}_4$ .

50 ccm Gemisch enthalten ursprünglich

	0,2315 g $\text{BaSO}_4$
nach dem Absitzen d. Nd.	0,2250 g $\text{BaSO}_4$

für die gefällte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kommen im Betracht:

$$0,0065 \text{ g BaSO}_4$$

(Mittel aus zwei Versuchen.)

Daraus berechnet sich für die in 500 ccm enthaltene Menge von 0,8574 g Mischung ein Gehalt an Schwefelsäure von 0,0550 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Bei der Titration des  $\text{H}_2\text{O}_2$  und der Bestimmung des O der Caro'schen Säure ergaben sich folgende Werte:

Lösung	ccm Perm.	ccm $\text{FeSO}_4$	ccm Perm. zurücktitr.	ccm Perm. verbraucht
—	—	25	—	30,9
—	—	25	—	30,9
25	13,9	25	26,5	4,4
25	13,9	25	26,6	4,3

1 ccm Perm. entspricht: 0,001 369 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  
0,000 644 g O

Daraus berechnet sich ein Gehalt von 0,3806 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ , und eine Menge O für die Caro'sche Säure von 0,056 67 g.

Bei der Titration der Gesamtsäure wurde vermieden, den Indicator Phenolphthalein gleich von Anfang an zuzusetzen, und daher durch einige Vorproben zunächst der ungefähre Verbrauch an NaOH bis zur Rotfärbung ermittelt. Eine neue Probe, bei der die größte Menge der NaOH zugesetzt war, wurde dann unter Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein rasch ausstitriert.

50 ccm Lösung verbrauchen im Mittel aus zwei Versuchen 8,7 ccm NaOH, wovon 1 ccm — 0,4964 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entspricht.

Für 500 ccm (0,8574 g Mischung) berechnet sich ein Verbrauch von 43,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Gesamtsäure . . . . . 43,2 ccm

0,0550 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 11,2 „

für Caro'sche Säure 32,0 „  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH

Gesamtgewicht der Mischung . . . . . 0,8574 g

Summe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 0,3806

+ 0,0550 = 0,4356 g

für die Caro'sche Säure 0,4218 g

In folgender Tabelle sind nun die Resultate zusammengestellt.

Annahme der Formel	g O aus 0,4218 g Caro. S		Differenz	
	berechnet	gefunden	in g	in %
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$	0,064 30	0,056 67	0,007 63	11,8
$\text{H}_2\text{SO}_5$	0,059 18	0,056 67	0,002 51	4,2

Annahme der Basizität	erm NaOH f. 0,4218 g C. S		Unterschied in ccm
	berechnet	gefunden	
$\text{H}_2\text{SO}_5$ 2-basisch	74	32	42
$\text{H}_2\text{SO}_5$ 1-basisch	37	32	5

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Caro'sche Säure, deren Formel auch hier wieder als  $\text{H}_2\text{SO}_5$  sich erkennen läßt, befähigt ist, Salze von der Formel  $\text{RHSO}_5$  zu geben. Gegen Phenolphthalein verhält sich Monosulfopersäure also wie eine einbasische Säure.

Für eine neutrale Lösung des Calciumsalzes der Caro'schen Säure hatten Armstrong und

Lowry<sup>9)</sup> gefunden, daß auf zwei Oxydationsäquivalente ein Säureäquivalent trifft, also das Verhältnis

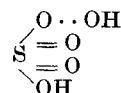
$$\frac{\text{O}}{2} : \text{H} = 2 : 1$$

besteht. Da nun inzwischen die Formel von verschiedenen Seiten auf ganz unabhängigem Wege als  $\text{H}_2\text{SO}_5$  erkannt wurde, so besagt das von obigen Forschern gefundene Resultat

$$\frac{\text{O}}{2} : \text{H} = 2 : 1$$

ebenfalls, daß die Monosulfopersäure einbasisch ist.

Welches von den beiden H-Atomen übernimmt nun bei der Bildung des Salzes  $\text{RHSO}_5$  die Säurefunktion? Diese Frage wurde bereits früher<sup>10)</sup> theoretisch erörtert. Aus dem Symbol



ergibt sich eine Verschiedenheit in der Bindung der H-Atome, und zweifellos ist es das H-Atom der OH-Gruppe im Reste  $\text{SO}_3\text{OH}$ , das beim Lösen von Caro'scher Säure in Wasser als Ion abgespalten wird. Das aus dem Reste des Hydroperoxyds  $\text{OOH}$  stammende H-Atom ist, wie das Natriumsalz der zur Monosulfopersäure analogen Benzopersäure zeigt, nur in ganz geringem Maße zur Säurefunktion befähigt. Salze der Sulfopersäure vom Typus  $\text{R}_2\text{SO}_5$  sind, wie Willstätter und Hauenstein<sup>11)</sup> zeigten, nur bei starkem Alkaliüberschuß einigermaßen beständig. Demnach ist die Caro'sche Säure also vorwiegend als eine einbasische Säure zu betrachten.

Welche Größenordnung der Acidität dem H-Atom der  $-\text{O} \cdot \cdot \text{OH}$ -Gruppe zukommt, soll ermittelt werden durch Versuche über die Titration der Salze  $\text{RHSO}_5$  und über die Neutralisationswärme derselben, sowie über die H-Ionenkatalyse mit entsprechend verdünnten Lösungen.

## Die Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen.

Von Dr. FR. LIMMER.

(Eingeg. 22./6. 1909.)

Im Juniheft der „Wiener Mitteilungen fotogr. Inhalts“ veröffentlicht von H ü b l einige Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen, die er gelegentlich einer Studie über photographische Lichtfilter gemacht hat.

Verwendet hat v o n H ü b l für seine Zwecke die gebräuchlichsten Filterfarbstoffe. Es hat sich

<sup>9)</sup> Armstrong u. Lowry hatten darauf aufmerksam gemacht, daß dieser Wert auch für eine zweibasische  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$  Gültigkeit besitzt. Armstrong u. Lowry, Proceed. of the R. Soc. **70**, 94.

<sup>10)</sup> Vgl. Th. S. L. Price, Transact. of the Chem. Soc. 1906, 55; Ahrlé, J. prakt. Chem. **73**, 132—137.

<sup>11)</sup> Berl. Berichte **42**, Nr. 8 (1909),