

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 35.

27. August 1909.

Über die Carosche Säure.

Von H. AHRLE.

(Eingeg. 5. 7. 1909.)

Bei der Synthese der Monosulfopersäure aus SO_3 und wasserfreiem Hydroperoxyd habe ich an anderer Stelle¹⁾ analytisch den Nachweis erbracht, daß dieser Säure in der Tat die Formel H_2SO_5 zu kommt, so wie sie A. v. Baeeyer und Villiger ursprünglich angenommen hatten. Für die Umsetzung des H_2O_2 mit H_2SO_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 H_2O_2 in obigem reversiblen System ($n = 1$) bestätigt wurde. Meine Versuche stimmen überein mit dem Ergebnis von T. h. Slater Price²⁾, der nach Darstellung des Kaliumsalzes der Monosulfopersäure im Gemisch mit Sulfat, saurem Sulfat und Persulfat und Analyse des Gemisches sich ebenfalls für die Formel H_2SO_5 entschied.

Die synthetische Methode, Monosulfopersäure aus SO_3 und H_2O_2 zu gewinnen, wie sie W. Stadel³⁾ 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 Carosche Säure auch die Fähigkeit besitzt, zu krystallisieren. Hierin liegt die Möglichkeit, reine 100%ige Säure zu erhalten, und ihre Eigenschaften zu studieren. Vor allem interessiert hierbei die Frage nach der Molekulargröße (H_2SO_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 SO_3 auch beobachtet, daß die Reaktion je nach der Arbeitsweise über die Bildung von H_2SO_5 hinausgeht und eine Sulfonierung des Wasserstoffsuperoxyds bis zur Überschwefelsäure möglich ist⁴⁾. Bei

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 H_2SO_4 und H_2O_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.)

einigen Versuchen über die von Caro angegebene Persulfatreaktion ergab es sich, daß mit Lösungen aus SO_3 und H_2O_2 dann besonders deutlich die Persulfatreaktion erscheint, wenn man zu SO_3 langsam H_2O_2 zutropft, so daß SO_3 also zunächst im Überschuß vorhanden ist. Demnach muß es möglich sein, aus SO_3 und H_2O_2 resp. H_2SO_5 und SO_3 auch die Überschwefelsäure, vielleicht sogar rein, zu erhalten⁵⁾. Wirkt aber umgekehrt auf eine größere Menge H_2O_2 in kleinen Anteilen SO_3 ein, so gelang die Persulfatreaktion nur in einigen Fällen.

Eine Abhandlung der Herren Willstätter und Hauenstein⁶⁾ veranlaßt mich, diese Beobachtungen zu veröffentlichen und ein Resultat über die Wertigkeit der Monosulfopersäure mitzuteilen. Auch führe ich nochmals an einer Lösung, aus SO_3 und H_2O_2 hergestellt, den Nachweis der Formel auf, da oben genannte Forscher den rein analytisch geführten Nachweis über die Formel H_2SO_5 übersehen haben⁷⁾ und eine eindeutige Lösung der Frage erst in der Acetylierung des Kaliumsalzes der Caroschen Säure erblicken.

Aus den Befunden der Herren Willstätter und Hauenstein ergibt sich eine exakte und elegante Bestätigung der Formel H_2SO_5 und somit meiner Versuche.

Im folgenden wird zunächst ein Apparat beschrieben, in welchem es bequemer als in den früher konstruierten⁸⁾ gelingt, SO_3 und H_2O_2 zur Reaktion zu bringen, und auch größere Mengen der beiden Stoffe zu verwenden. Er stellt eine Kombination der früher gebrauchten Kugelröhren und der mit aufgeschliffener Haube versehenen zylindrischen Apparate dar. In etwas kleineren Dimensionen ausgeführt, ist es damit auch möglich, SO_3 und H_2O_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.

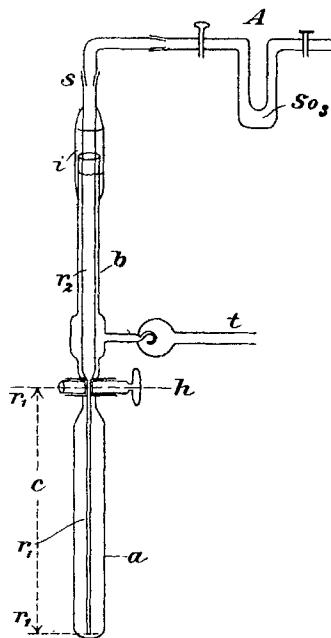
⁵⁾ An der weiteren Durchführung der Versuche bin ich wegen anderweitiger Beschäftigung zurzeit verhindert.

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 Kugelröhren ist ein leicht verschließbarer Cylinder *a* verwandt. Kühlt man den untersten Teil des Zylinders ab und schickt einen mit SO_3 beladenen Luftstrom langsam durch, so schlägt sich an der gekühlten Stelle 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 SO_3 -Luft das nicht



niedergeschlagene SO_3 und wird in Monohydrat aufgefangen. Es ist mit P_2O_5 gefüllt und wird später, um das Eindringen feuchter Luft zu verhindern, mit Trockenapparaten verbunden.

Ist das Gewicht des 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 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 Ceresinpropfen, 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 Ceresinpropfen verschlossen und dient zur Aufnahme des 100%igen H_2O_2 , das nun nach Entfernen des untern Ceresinverschlusses und vorsichtiges Lüften des oberen Stopfens langsam zum

SO_3 tröpfelt. Am besten stellt man dabei den Apparat etwas schief, so daß aus der Öffnung von r_1 r_2 die H_2O_2 -Tropfen zunächst auf die Glaswand fallen und an dieser langsam zum SO_3 herunterlaufen. Von außen wird für gute Kühlung gesorgt und sonst wie früher verfahren.

Man kann auch, wie bei den Kugelröhren, zunächst H_2O_2 auf die eine Seite des Zylinders schaffen, indem man den Apparat fast horizontal legt, H_2O_2 einführt und zum Krystallisieren bringt. Dann dreht man um die Achse r_1 r_2 um 180° , unterlegt mit fester CO_2 und betupft während des Einleitens von SO_3 die Wand, an der sich das krystallisierte H_2O_2 befindet, mit kaltem Äther, so daß die Krystalle vorerst nicht schmelzen. Hat man der Schätzung nach genügend SO_3 , so zieht man r_1 r_2 heraus, schließt *h* und taut das H_2O_2 auf, wobei man den Apparat vorher in die erste Lage zurückbringt. H_2O_2 und 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 H_2O_2 oder SO_3 fehlt, was durch das Einführungsrohr dann zugefügt werden kann.

Hiermit habe ich nun einige Versuche gemacht, besonders um die Eigenschaften der Caroischen 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 H_2O_2 mit SO_3 umgesetzt, um die Bildung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zu verhindern. Die gebildete Menge H_2SO_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. H_2O_2 und der Gehalt an H_2SO_5 , d. h. an O der Caroischen Säure wurden wie früher mit Permanganat und FeSO_4 ermittelt.

Die H_2SO_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 H_2O_2 und H_2SO_4 . Die Differenz gibt die Menge Caroischer Säure, deren Gehalt an aktivem O durch Umsetzung mit FeSO_4 bekannt ist. —

Für H_2SO_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 H_2SO_5 , wie bei meinen früheren ähnlichen Versuchen erkennen läßt.

Die direkte Bestimmung der H_2SO_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 BaSO_4 entsprachen. Das Bariumsulfat hatte sich nach zweitägigem Stehen völlig abgesetzt. Die zurückgebliebene Menge Barium in der Lösung betrug noch 0,2250 g BaSO_4 .

50 ccm Gemisch enthalten ursprünglich

0,2315 g BaSO_4
nach dem Absitzen d. Nd. 0,2250 g BaSO_4

für die gefällte H_2SO_4 kommen im Betracht:
0,0065 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 H_2SO_4 .

Bei der Titration des H_2O_2 und der Bestimmung des O der Caroischen Säure ergaben sich folgende Werte:

Lösung	ccm Perm.	ccm $FeSO_4$	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 H_2O_2 und 0,000 644 g O

Daraus berechnet sich ein Gehalt von 0,3806 g H_2O_2 , und eine Menge O für die Caroische 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 austitriert.

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

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

Gesamtsäure 43,2 ccm
0,0550 g H_2SO_4 11,2 „

für Caroische Säure 32,0 „ $1/10$ -n. NaOH

Gesamtgewicht der Mischung 0,8574 g
Summe von H_2O_2 und H_2SO_4 = 0,3806
+ 0,0550 = 0,4356 g

für die Caroische 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 %
$H_2S_2O_9$	0,064 30	0,056 67	0,007 63	11,8
H_2SO_5	0,059 18	0,056 67	0,002 51	4,2

Annahme der Basizität	ccm NaOH f. 0,4218 g C. S.		Unterschied in ccm
	berechnet	gefunden	
H_2SO_5 2-basisch	74	32	42
H_2SO_5 1-basisch	37	32	5

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Caroische Säure, deren Formel auch hier wieder als H_2SO_5 sich erkennen läßt, befähigt ist, Salze von der Formel $RHSO_5$ zu geben. Gegen Phenolphthalein verhält sich Monosulfopersäure also wie eine einbasische Säure.

Für eine neutrale Lösung des Calciumsalzes der Caroischen Säure hatten Armstrong und

Lowry⁹⁾ gefunden, daß auf zwei Oxydationsäquivalente ein Säureäquivalent trifft, also das Verhältnis

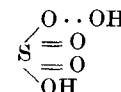
$$\frac{O}{2} : H = 2 : 1$$

besteht. Da nun inzwischen die Formel von verschiedenen Seiten auf ganz unabhängigem Wege als H_2SO_5 erkannt wurde, so besagt das von obigen Forschern gefundene Resultat

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

ebenfalls, daß die Monosulfopersäure einbasisch ist.

Welches von den beiden H-Atomen übernimmt nun bei der Bildung des Salzes $RHSO_5$ die Särefunktion? Diese Frage wurde bereits früher¹⁰⁾ 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 SO_2OH , das beim Lösen von Caroischer Säure in Wasser als Ion abgespalten wird. Das aus dem Reste des Hydroperoxyds OOH stammende H-Atom ist, wie das Natriumsalz der zur Monosulfopersäure analogen Benzopersäure zeigt, nur in ganz geringem Maße zur Särefunktion befähigt. Salze der Sulfopersäure vom Typus R_2SO_5 sind, wie Willstätter und Hauensstein¹¹⁾ zeigten, nur bei starkem Alkaliüberschluß einigermaßen beständig. Demnach ist die Caroische Säure also vorwiegend als eine einbasische Säure zu betrachten.

Welche Größenordnung der Acidität dem H-Atom der $—O \cdots OH$ -Gruppe zukommt, soll ermittelt werden durch Versuche über die Titration der Salze $RHSO_5$ 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 photogr. Inhalts“ veröffentlicht von Hübner einige Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen, die er gelegentlich einer Studie über photographische Lichtfilter gemacht hat.

Verwendet hat von Hübner für seine Zwecke die gebräuchlichsten Filterfarbstoffe. Es hat sich

⁹⁾ Armstrong u. Lowry hatten darauf aufmerksam gemacht, daß dieser Wert auch für eine zweibasische $H_2S_2O_9$ Gültigkeit besitzt. Armstrong u. Lowry, Proceed. of the R. Soc. **70**, 94.

¹⁰⁾ Vgl. Th. S. Price, Transact. of the Chem. Soc. 1906, 55; Ahrle, J. prakt. Chem. **79**, 132—137.

¹¹⁾ Berl. Berichte **42**, Nr. 8 (1909),