

für die gefällte  $H_2SO_4$  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  $H_2SO_4$ .

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  $\frac{1}{10}$ -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  $H_2SO_4$  . . . . . 11,2 „

für Caroische Säure 32,0 „  $\frac{1}{10}$ -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<br>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<br>der Basizität | ccm NaOH f. 0,4218 g C. S. |          | Unterschied<br>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

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

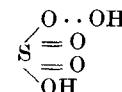
$$\frac{O}{2} : H = 2 : 1$$

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 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  $SO_2OH$ , 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 Sulfoxpersäure vom Typus  $R_2SO_5$  sind, wie Willstätter und Haueisen<sup>11)</sup> zeigten, nur bei starkem Alkaliüberschuß 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

<sup>9)</sup> 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.

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

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

gezeigt, daß Gelatineschichten, die mit den von Dr. E. König ausgewählten, chemisch reinen Höchster Farbstoffen angefärbt sind, eine verhältnismäßig sehr hohe Lichtbeständigkeit besitzen. Ohne daß sie eine bemerkenswerte Veränderung erleiden, kann man sie mehrere Stunden dem direkten Sonnenlichte aussetzen.

Gibt man aber diesen Schichten einen Zusatz von Glycerin, so wird dadurch die Lichtecheinheit der betreffenden Farbstoffe so sehr herabgesetzt, daß man von lichtempfindlichen Schichten reden kann.

Besonders deutlich zeigt sich die Hübelsche Beobachtung bei Methylenblau, Phenosafranin und Scharlach. Krystallviolettt und Rosebengale werden durch Glycerin nur mäßig, Patentblau, Echtrot und Tartrazin gar nicht „sensibilisiert“.

Durch Gießen mit Methylenblau angefärbter und mit Glycerin versetzter Gelatine (10 g Gelatine, 3 ccm Glycerin) erhält man nach Hübelscher Beobachtung bei Methylenblau, Phenosafranin und Scharlach. Krystallviolettt und Rosebengale werden durch Glycerin nur mäßig, Patentblau, Echtrot und Tartrazin gar nicht „sensibilisiert“.

Durch einen Zusatz von arsensauren Salzen läßt sich die Lichtecheinheit des Methylenblaus noch weiter derart steigern, daß eine Belichtung (im Sonnenlichte) von wenigen Minuten ausreicht, um ein vollständiges Ausbleichen zu erzielen. Es genügt ein sehr geringer Glycerinzusatz, die Schicht fühlt sich nicht etwa kebrig und feucht, sondern ganz trocken an.

Hübelsche Kopien erzielt (auch auf Papier), die aber leider die Eigentümlichkeit besitzen, daß die im Lichte gebleichten Stellen bald wieder ihre ursprüngliche blaue Färbung annehmen. Bei der Aufbewahrung (im Dunkeln) verschwindet die Kopie (besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit) schon nach kurzer Zeit. Die Schicht wird wieder gleichmäßig blau. Sehr rasch soll die Rückbildung des Farbstoffes erfolgen, wenn man die Kopie mit Wasser befeuchtet.

Nach Hübelschen Erfahrungen wird durch Kupfersalze (die bekanntlich die Lichtecheinheit fast aller Farbstoffe erhöhen) das Ausbleichen von glycerinhaltigen Farbstoffsichten fast gänzlich verhindert. Die sensibilisierende Wirkung des Glycerins geht ganz verloren, sobald man der Emulsion 1—2 g Kupfervitriol (auf 10 g Gelatine) zusetzt. Auch Nickel- und Kobaltsalze wirken einer sensibilisierenden Wirkung des Glycerins entgegen oder heben sie vollkommen auf.

Die Beobachtungen Hübels sind ein wertvoller Beitrag zur Lösung des Problems der Reaktion Farbstoff + Sensibilisator.

Ich möchte hier bemerken, daß ich zwar nicht arsensaure Salze, aber Arsентриоуd auf seine sensibilisierenden Eigenschaften geprüft habe. Ich habe damals notiert „schein wirksam zu sein, noch weiter untersuchen“. Nun bestätigt Herr von Hübelsche tatsächlich vorhanden, was ich noch zweifelhaft ließ, das ist mir sehr angenehm. Es wäre allerdings noch zu untersuchen, ob sich Arsентриоуd und arsensaure Salze nicht verschieden verhalten. Gelegentlich machte

ich die Mitteilung, daß u. a. die OH-Gruppe sich als in irgend einem Zusammenhang mit der Sensibilisierungsfähigkeit stehend verdächtig gemacht habe. Auch diese Beobachtung wird durch die sensibilisierenden Eigenschaften des Glycerins bestätigt. Es wäre nun ganz interessant zu untersuchen, wie sich ähnliche Verbindungen verhalten, die noch mehr Hydroxylgruppen besitzen als das Glycerin.

Ich will hier einstweilen mitteilen, daß ich auf Grund meiner neuesten Versuche und Überlegungen immer mehr zu der Überzeugung komme, daß die „Sensibilisation“ in den meisten Fällen zurückzuführen ist auf die Fähigkeit gewisser Farbstoffe, mit bestimmten Körpern farblose Verbindungen, die mehr oder minder stabil sind, einzugehen. Die Bildung dieser Verbindungen wird in einer Anzahl von Fällen begünstigt durch die Gegenwart von Licht. Ich hoffe, sobald mir meine Lehrtätigkeit wieder mehr Zeit lassen wird, das entsprechende Beweismaterial beibringen zu können.

Braunschweig, im Juni 1909.

## Die Bestimmung von Zink, Kupfer und Kobalt mit Hilfe von Ammoniak.

Von Dr. WILH. VAUBEL-Darmstadt.

(Eingeg. d. 10./7. 1909.)

Die Metalle Zink, Kupfer und Kobalt bieten bei ihrer quantitativen Bestimmung noch einige Schwierigkeiten, die zum Teil durch schlechtes Filtrieren, sowie durch die Umständlichkeit des Auswaschens speziell bei den Fällungen mit Natronlauge bedingt sind. Diese Verhältnisse sind die Veranlassung gewesen, zu untersuchen ob es nicht möglich sei, eine Methode auszuarbeiten, die ein schnelles und doch sicheres Arbeiten ermöglicht. Es hat sich gezeigt, daß dies in der Tat möglich ist, und daß sich hierzu die Fällungen mit Ammoniak besonders eignen. Die drei untersuchten Metalle haben die Eigenschaft, mit Ammoniak leicht lösliche Doppelverbindungen zu bilden. Doch läßt es sich erreichen, quantitative Fällungen hiermit herbeizuführen. Man verfährt hierzu in folgender Weise.

Die saure Lösung des Salzes wird zunächst mit Alkali oder Soda möglichst neutral gemacht unter Benutzung von Lackmuspapier. Alsdann gibt man bei Zinksalzen einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und hierauf Ammoniak bis zur eintretenden Rottfärbung. Man erhitzt sodann zum Kochen, bis eine vollständige Fällung erreicht ist, was nicht lange dauert, selbst wenn ein kleiner Überschuß von Ammoniak vorhanden ist. Dagegen ist ein großer Überschuß zu vermeiden, da andernfalls wohl durch längeres Erhitzen eine Ausscheidung zu erreichen ist, aber der Niederschlag in unangenehmer Weise fest am Glase haftet. Die vorherige Neutralisation der freien Säure mit Natronlauge ist aus dem Grunde notwendig, weil das Vorhandensein von Ammoniumsalzen die Fällung unvollständig macht oder ganz verhindert.