

# Über die Verbrennungswärmen von mit Säuren behandelter Wolle im Hinblick auf die Theorie der Färbung.

Von Dr.-Ing. W. PÄSSLER und Prof. Dr.-Ing. W. KÖNIG, Dresden.

(Laboratorium für Farben- und Textilchemie der Sächsischen Technischen Hochschule, Dresden<sup>1)</sup>.)

(Eingeg. 9. Februar 1931.)

**Inhalt:** Bedeutung thermochemischer Methoden für das Problem. — Bildung und Untersuchung verschiedener Wollsalze. A. Vorarbeiten. B. Verbrennungswärme der Wolle. C. Die Bildung der „Wollsalze“ und ihre Verbrennungswärmen. 1. Wolle und Schwefelsäure. 2. Wolle und Essigsäure. 3. Wolle und Oxalsäure. 4. Wolle und p-Toluolsulfinsäure. 5. Wolle und  $\beta$ -Naphthalinsulfinsäure. 6 a. Wolle und Pikrinsäure. 6 b. Wolle und Pikrinsäure mit Schwefelsäure. 7 a. Wolle und Naphtholgelb S. 7 b. Wolle und Naphtholgelb-S-Säure mit Schwefelsäure. — Zusammenfassung und Folgerungen.

Im Widerstreit der Meinungen über die Vorgänge beim Färbeprozess tritt im besonderen Falle des Verhaltens der animalischen Fasern (Wolle, Seide) gegenüber sauren und basischen Farbstoffen in neuerer Zeit die Auffassung in den Vordergrund, daß es sich hier um eine chemische Umsetzung zwischen Fasersubstanz und Farbstoff handelt.

Die animalischen Fasern als Kondensationsprodukte von Aminosäuren mit einzelnen noch reaktionsfähigen Amino- und Carboxylgruppen im Molekül müssen wohl diesen ähnlichen Eigenschaften besitzen. Das ist die Grundannahme für die chemischen Theorien, die dementsprechend fast ausnahmslos auf die animalischen Fasern beschränkt worden sind. Faßt man die hierhergehörenden Arbeiten zusammen, so kann man sagen: basische Farbstoffe (Farbbasen) verbinden sich unter Salzbildung mit den freien Carboxylgruppen, saure Farbstoffe (Farbsäuren) mit den freien Aminogruppen der Wollproteine.

Quantitative experimentelle Unterlagen hierfür hat als erster Knecht<sup>2)</sup> geliefert, in letzter Zeit vor allem K. H. Meyer<sup>3)</sup> mit seinen Untersuchungen über die Aufnahme allgemein von Säuren durch Wolle. Er beobachtete dabei, daß sowohl bei anorganischen wie bei organischen Säuren und auch bei Farbsäuren ein maximaler Grenzwert erreicht wird, bei dem die einzelnen Säuren im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte gebunden werden. Er kommt damit noch einen Schritt weiter als Knecht und betrachtet seine Versuchsergebnisse als letzten Beweis einer chemischen Salzbildung nach dem Schema:



Dabei vermögen sich zu vereinigen: 100 g Wolle mit etwa 0,08 Äquivalenten Säure, bzw. 1200 g Wolle mit 1 Äquivalent Säure. In welcher Weise sich die Säuren bzw. Farbsäuren mit den basischen Gruppen des Wollproteins verbinden, ist von K. H. Meyer zunächst nicht näher dargelegt worden.

## Bedeutung thermochemischer Methoden für das Problem.

Die Erforschung von chemischen bzw. physikalischen Umwandlungen bleibt unvollkommen, wenn nicht auch die energetische Seite solcher Prozesse verfolgt wird, indem die entwickelten oder aufgenommenen Energiemengen festgestellt werden. Energieänderungen der beteiligten Stoffe mißt man am besten und eindeutig mittels thermischer Methoden.

Erwägungen dieser Art hat Vignon<sup>4)</sup> auf den Färbeprozess angewandt.

Er stellte fest, daß beim Einbringen der verschiedenen Fasern in verdünnte Lösungen von Säure und Alkalien Wärme

<sup>1)</sup> Auszug aus der gleichbetitelten Dr.-Ing.-Dissertation von W. Päßler, Dresden 1930.

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 1556 [1888]; 22, 1120 [1889]; 36, 167 [1903]; 37, 3475 [1904].

<sup>3)</sup> Mellands Textilber. 7, 605 [1926].

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 110, 286, 909 [1890]; 112, 487, 623 [1892]; 142, 1195 [1905].

frei wird in wechselnden, calorimetrisch messbaren Mengen. Dabei zeigte sich, daß Baumwolle und Leinenfaser wesentlich geringere Wärmemengen erzeugten als Seide und Wolle. Dies wird von ihm so gedeutet, daß im Falle der Seide als eiweißartiger Substanz die Faser sowohl mit Säuren als auch mit Basen sich chemisch umsetzt, während Baumwolle dazu chemisch zu träge ist. Vignons Resultate haben unseres Erachtens jedoch höchstens eine qualitative Bedeutung. Es fehlen in seinen Veröffentlichungen zunächst genaue Angaben über die experimentellen bzw. apparativen Einzelheiten; aber auch die angewandte Methodik ist zu unvollkommen, um quantitativ verwendbare Werte zu liefern. So ist z. B. der gewiß sehr beträchtliche Anteil der Quellungswärme in Wasser nicht besonders festgestellt worden. Auf seine Zahlenangaben wird noch zurückzukommen sein.

Die direkte Bestimmung der Wärmetönung einer Reaktion zwischen organischen Stoffen ist deshalb ganz selten in exakter Weise möglich, weil die Umsetzungen (im Gegensatz zu denen der anorganischen Chemie) viel zu langsam und meist auch nicht eindeutig verlaufen. Nur eine Reaktion gibt es, die sich in fast allen Fällen schnell und glatt abspielt und zu gleichen, wohldefinierten Endprodukten führt, die Verbrennung einer Verbindung im überschüssigen, komprimierten Sauerstoff.

Nach dem Gesetz von Heß kann man eine direkt nicht gut messbare Wärmetönung aus der Differenz der Bildungswärmen des ursprünglichen und des entstehenden Stoffes bestimmen. Die Bildungswärme einer organischen Substanz ergibt sich aber aus ihrer Verbrennungswärme, indem man diese von der Summe der Bildungswärmen des entstandenen flüssigen  $H_2O$ , des gasförmigen  $CO_2$  und der evtl. gebildeten  $H_2SO_4$  subtrahiert. Nach dem Heßschen Satz ist dann:

$$\begin{aligned}\Sigma W_e &= W_b + W_v \\ W_b &= \Sigma W_e - W_v\end{aligned}$$

wenn  $W_b$  die Bildungswärme,  $W_v$  die Verbrennungswärme der Substanz,  $\Sigma W_e$  die Summe aller Verbrennungswärmen der in der Verbindung enthaltenen Elementen bedeuten. Da es bei der Wärmetönung nur auf die Bestimmung einer Differenz ankommt, ist eine Berechnung erst der Bildungswärme unnötig. Man erhält die Wärmetönung einer jeden Reaktion aus der Summe der Verbrennungswärmen der verschwundenen, vermindert um die Summe der Verbrennungswärmen der gebildeten Stoffe.

Wenn nun Knecht, K. H. Meyer und die anderen Vertreter jener chemischen Theorie des Färbeprozesses bei Behandlung von Wolle mit sauren Farbstoffen bzw. Säuren Recht haben, so muß dieser Vorgang mit einer Wärmetönung verbunden sein, die der Neutralisationswärme von Basen durch Säuren entspricht und sich nach den geschilderten Prinzipien als Differenz der Bildungs- bzw. Verbrennungswärmen der Wolle vor und nach der Säureeinwirkung nachweisen läßt. Setzt man für die Äquivalentgewichte die Verbrennungswärmen der einzelnen Reaktionsteilnehmer ein, so müßte folgende Gleichung erfüllt werden:

$$VW_{\text{Wolle}} + VW_{\text{Säure}} = VW_{\text{Wollsalz}} + NW (\text{Neutr.-Wärme}).$$

Geht man aus von 1,000 g Wolle, so findet man durch Addition der aufgenommenen Menge Säure in Gramm einmal das Gewicht des entstandenen Wollsalzes und hat andererseits einen Anhalt für die gebundenen Gramm-Äquivalente, die einen Rückschluß auf die frei werdende Neutralisationswärme erlauben.

Die Neutralisation der Ionen H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> zu einem mol Wasser ist mit einer Wärmetönung von 13,7 Cal verbunden. Nun ist nach neueren Auffassungen der Vorgang der Neutralisation allerdings wesentlich komplizierter, insofern, als man H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen als hydratisiert annimmt, so daß erst eine Dehydratation der beiden Ionen zu erfolgen hat, bevor sie sich im freien Zustande dann zu H<sub>2</sub>O-Molekülen vereinigen können. Diese unterliegen ihrerseits vermutlich einem Assoziationsprozeß, dessen Wärmeeffekt ebenfalls unkontrollierbar ist. Bei den schwächeren Säuren und Basen spielt noch der Dissoziationsgrad eine Rolle. Der im Laufe der Reaktion sich abspielende Prozeß der Dissoziation wird gewöhnlich mit Wärmeabsorption verbunden sein. Aus diesem Grunde findet man in solchen Fällen einen von 13 700 cal deutlich abweichenden Wert. Für die Neutralisationswärme des wässrigen Ammoniaks ergeben sich z. B. 12 270 bis 12 450 cal. Auf die Dissoziationswärme des NH<sub>3</sub>OH würden demnach 1250 bis 1430 cal entfallen. Zu alledem ist die Neutralisationswärme in beträchtlichem Maße abhängig von Temperatur und Konzentration der betreffenden Lösungen, wie Thomasen<sup>5)</sup> und nach ihm Mathews und Germann<sup>6)</sup> gezeigt haben.

Wir müssen in dem Zusammenhange die Wolle wegen ihrer Aminogruppen als eine äußerst schwache Base ansehen. Die Vereinigung mit Säure erfolgt aber hier nicht unter Bildung eines Moleküles H<sub>2</sub>O, sondern indem die Säure nach Art der Ammoniumsalze an die Aminogruppen angelagert wird. Dabei ist von vornherein eine von 13,7 Cal abweichende Bildungswärme des Wollsalzes zu erwarten. Vorländer<sup>7)</sup> lehnt für Amine den Begriff der Base überhaupt ab. Verbindungen mit dreiwertigem Stickstoff sind an sich ungesättigt und stehen in einer Linie mit den Gruppen C=C, C=O usw. Durch Salzbildung gehen sie in den gesättigten Zustand über.

Er sagt wörtlich: „Wenn Ammoniak, Anilin . . . verschiedene Fähigkeit haben, sich additionell mit Wasser zu Basen oder mit Säuren zu Salzen zu vereinigen, so sind gleichwohl diese Stoffe keine Basen, sondern sie haben eine stärkere oder schwächere Aminität.“

Durch die aus der Differenz der Verbrennungswärmen der „Wollsalze“ und der reinen Wolle zu ermittelnden Wärmetönungen würde man also einen Aufschluß über die „Aminität“ der Wolle bekommen, oder auch feststellen können, ob der reine Salzbildungsprozeß noch von anderen Vorgängen mit positiver oder negativer Wärmetönung überlagert wird. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die folgenden Untersuchungen unternommen worden.

### Über die Bildung und Untersuchung verschiedener Wollsalze.

#### A. Vorarbeiten.

Über die Einzelheiten der Vorbehandlung des Wollmaterials<sup>8)</sup>, seine Reinigung, Entfernung von Wollsweiß und Wolffett, verweisen wir auf die Disser-

<sup>5)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 1330 [1873]; Thermochem. Untersuchungen I, 59 ff. [1882].

<sup>6)</sup> Journ. physical Chem. 15, 73 [1911].

<sup>7)</sup> Journ. prakt. Chem. 87, 90 [1913].

<sup>8)</sup> Es wurde ein feiner Kammzug verwendet, bezogen von der Kammgarnspinnerei Stöhr & Co., Leipzig.

tation<sup>9)</sup>. Wichtig war vor allem, festzustellen, wieviel die gereinigte Wolle bei Behandlung mit heißem Wasser an dieses lösliche Substanz abgibt.

Nach Gardner und Kastner<sup>10)</sup> handelt es sich um 1,65% des Wollgewichtes. Sie nennen den löslichen Teil Wollgelatine. Gelmo und Suida<sup>11)</sup> führen den Vorgang zurück auf eine teilweise Hydrolyse der Wollsubstanz in heißem Wasser. Hertz und Barracough<sup>12)</sup> wollen in der gelösten Wollgelatine drei verschiedene Substanzen festgestellt haben. Aus unseren diesbezüglichen Versuchen haben wir einen mittleren Gewichtsverlust der Wolle von 1,404% gefunden. Die an das Wasser abgegebenen Bestandteile zeigen basische Reaktion und entsprechen durchschnittlich 0,00516 g-Aquiv. Säure, bezogen auf 100 g Wolle, wie durch Titration mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange) ermittelt wurde. K. H. Meyer<sup>13)</sup> spricht von 0,005 bis 0,01 g-Aquiv., die als Korrektur bei acidimetrisch ermittelten Restsäuren in der Flotte anzubringen seien.

Eine besondere Schwierigkeit bereitet die absolute Trocknung der Wollfaser. Mit der von Obermiller<sup>14)</sup> angegebenen Methode gelang es jedoch, zu exakten Werten zu kommen. Über Einzelheiten der Arbeitsweise mit dieser Apparatur verweisen wir auf die zitierte Originalabhandlung. Zur Prüfung der Konstanz der Trockengewichte wurden einige Wollproben zu 1 bzw. 5 g mehrfach getrocknet und zwischen durch der Luftfeuchtigkeit wieder ausgesetzt. Es zeigte sich, daß nach 4 bzw. schon 3 h Trockenzeit Gewichte erreicht wurden, die auch an folgenden Tagen sich nach Trocknung wieder einstellten.

Die getrocknete Wolle wurde auf ihren Schwefelgehalt untersucht, indem die bei der Verbrennung in der Bombe angefallene Schwefelsäurelösung bestimmt wurde; zur Kontrolle wurden Schwefelbestimmungen nach Carius ausgeführt. Bei den Verbrennungen ergab sich ein Schwefelgehalt von durchschnittlich 3,42%, nach Carius von 3,50%.

### B. Verbrennungswärme der Wolle.

Als erster hat Stohmann<sup>15)</sup> die Verbrennungswärme der Wolle bestimmt. Sein mittlerer Wert ist um etwa 0,2% höher als der von uns gefundene. Die Differenz kann man mit verschiedenem Material und verschiedener Vorbehandlung desselben erklären. Es sei die Serie seiner Werte, die er auf „aschefreie Substanz“ berechnet, im folgenden wiedergegeben (Tab. 1). Stoh-

Tabelle 1.  
Verbrennungswärme der Wolle nach Stohmann.

pro Gramm cal	Abweichung	
	Mittel = 100	in %
5494,1	99,71	- 2,9
5529,1	100,34	+ 3,4
5509,7	99,99	- 0,1
5483,6	99,52	- 4,8
5523,8	100,25	+ 2,5
5503,3	99,87	- 1,3
5528,1	100,32	+ 3,2

Mittelwert: 5510,1 cal/g Mittl. Abwg.:  $\pm 2,6\%$ .

manns Differenzen zu seinem Mittelwert bewegen sich zwischen + 3,4 und - 4,8 pro Mille, sind also erheblich

<sup>9)</sup> Diss., S. 44 ff.

<sup>10)</sup> Journ. Soc. Dyers Colourists 14, 167 [1898].

<sup>11)</sup> Färberzeitung 1905, 295.

<sup>12)</sup> Journ. Soc. Dyers Colourists 25, 274 [1909].

<sup>13)</sup> Meliands Textilber. 7, 606 [1926].

<sup>14)</sup> Ztschr. angew. Chem. 37, 940 [1924]. Die Obermiller'sche Trockenapparatur wurde aus Mitteln einer Stiftung von Dr.-Ing. E. h. A. Kertesz angeschafft, wofür dem Spender auch an dieser Stelle herzlicher Dank abgestattet sei.

<sup>15)</sup> Journ. prakt. Chem. 44, 372 [1891].

und ein Zeichen für die bei Wolle auftretenden Schwierigkeiten. Die Ursache der Ungenauigkeiten liegt zweifellos daran, daß das wahre Trockengewicht der verbrannten Substanz nicht feststand.

Unsere Untersuchungen über Verbrennungswärmen wurden ausgeführt mit einer kalorimetrischen Apparatur der Firma F. Huggerhoff, Leipzig. Der wichtigste Teil, die kalorimetrische Bombe, ist aus V2A-Stahl gefertigt. Über die Einzelheiten der experimentellen und rechnerischen Operationen, die bei thermochemischen Untersuchungen genau angegeben werden müssen, verweisen wir auf die Dissertation. Die folgende Tabelle über die von uns ermittelte Verbrennungswärme der Wolle soll als Beispiel ausführlich wiedergegeben werden.

(z. B. HCl oder  $\text{HClO}_4$ ) zu untersuchen, scheiterte an der Unmöglichkeit, die Verbrennungswärme derselben bzw. ihrer Wollsalze in der halogenempfindlichen V2A-Stahl-Bombe zu bestimmen; von Salpetersäure konnte man wegen der nebenherlaufenden Xanthoproteinreaktion keine zuverlässigen Werte erwarten. Bei Pikrinsäure und Naphtholgelb S wurde noch die Einwirkung unter Zusatz von Schwefelsäure studiert.

### 1. Wolle und Schwefelsäure.

Das Verhalten der Wolle gegenüber Schwefelsäure als der für ihre Veredelungsprozesse wichtigsten anorganischen Säure wurde etwas eingehender untersucht. Zunächst wurde der Einfluß der Versuchstemperatur kontrolliert, da über die Abhängigkeit der Säureauf-

Tabelle 2.  
Verbrennungswärme der Wolle.

Nr.	Verbrannte Substanz s (g)	Vom Gewicht lufttrocken %	Temperatur-Erhöhung $\vartheta_n - \vartheta_1$ (korrig.)	Strahlungskorrektur $\Delta t$	§	Erwärmtes Wasser $W + w_B + k$	Korrektur e, Zf, N, Sz (cal)	Entwickelte Wärme s · V (cal)	Verbrennungswärme V (cal)	Abweichung vom Mittel %
1	1,0114	87,91	2,0095	+ 0,006	2,0155	2810,7	106,1	5559,0	5496,4	- 0,44
2	0,9811	88,08	1,950	+ 0,006	1,956	2810,8	104,2	5393,8	5497,7	- 0,20
3	0,9451	88,10	1,883	+ 0,003	1,886	2810,4	104,4	5196,0	5498,0	- 0,14
4	0,9228	87,90	1,837	+ 0,006	1,843	2810,5	100,6	5079,4	5504,0	+ 0,95
5	0,9115	88,21	1,814	+ 0,005	1,819	2810,4	100,4	5011,6	5498,0	- 0,14
6	1,0241	88,00	2,0435	- 0,003	2,0405	2810,9	106,4	5628,2	5495,7	- 0,56
7	0,9917	88,97	1,9785	- 0,0025	1,976	2810,9	105,0	5449,3	5494,8	- 0,73
8	0,9552	87,96	1,901	+ 0,0075	1,9085	2810,4	104,9	5259,2	5505,9	+ 1,29

Mittelwert: 5498,8 cal/g Mittlere Abweichung:  $\pm 0,55\%$ .

Die Unstimmigkeit zwischen unserem Wert und dem Stohmanns verschwindet, wenn man berücksichtigt, daß die meisten Daten dieses Forschers eines Umrechnungsfaktors bedürfen, um sie allgemein an die neueren Zahlenwerte anzuschließen. Swietoslawsky und Pilllich<sup>10</sup>) haben den Faktor  $a = 0,9980$  festgestellt, das bedeutet Verminderung der Werte um 0,2%. Demnach würde im vorliegenden Falle der Stohmannsche Wert für Wolle von 5510,1 cal zu korrigieren sein auf 5499,1 cal und so mit unserem Wert von 5498,8 cal praktisch übereinstimmen.

### C. Die Bildung der „Wollsalze“ und ihre Verbrennungswärmen.

Für die Herstellung der calorimetrisch zu untersuchenden Verbindungen Wolle—Säure wurde in folgenderweise verfahren:

Eine getrocknete und genau gewogene Menge Wolle wurde bei der Temperatur des siedenden Wasserbades mit einer ebenfalls genau bestimmten Menge Säure bei einem Flottenverhältnis von 1 : 50 behandelt, mit destilliertem Wasser dreimal kalt gewaschen und in der mit Waschwässern vereinigten Restflotte die nicht aufgenommene Säure bestimmt. Daraus folgte als Differenz die Menge der von der Wolle gebundenen Säure.

Die Einwirkung der Säure wurde — im Gegensatz zu K. H. Meyer — bei erhöhter Temperatur vorgenommen, um die Vorgänge denen in der Praxis der Wollfärberei tunlichst anzupassen. Die Versuchsdauer wurde kurz gehalten, um den hydrolytischen Einfluß der Säure auf das Wollkeratin nicht zu groß werden zu lassen. Durch das Waschen wurden auch nicht die normalen Wollsalze mit dem K. H. Meyerschen Maximalverhältnis von 0,08 g-Äquivalenten pro 100 g Wolle erhalten, sondern ein nur teilweise in Wollsalz umgewandeltes Material.

Die Säurekonzentrationen, die das Maximum der Aufnahme eben lieferten, wurden in besonderen, serienweisen Vorversuchen, deren Resultate graphisch dargestellt wurden, ermittelt.

Im einzelnen erstreckten sich die Untersuchungen auf: Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure,  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure, Pikrinsäure und 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure. Der Plan, weitere anorganische Säuren

nahme von diesem Faktor noch keine systematischen Arbeiten bekannt sind. Die Behandlung der Wolle geschah vergleichsweise bei 67° und 92°. Es wurde gefunden, daß die Mehraufnahme im letzteren Falle durchschnittlich 8% ausmachte.

Für die calorimetrischen Verbrennungen machte sich notwendig, die Wolle nach der Säurebehandlung zu waschen. Dabei läßt sich nicht vermeiden, daß durch das Waschwasser auch ein Teil der gebundenen Säure hydrolytisch wieder abgespalten wird. Die Behauptung von Harrison<sup>17</sup>), daß man durch genügend langes Waschen alle Säure von der Wolle wieder entfernen könne, haben wir nicht bestätigen können.

Eine einwandfreie Bestimmung der in der Flotte zurückbleibenden Säure ist die Grundlage für alle weiteren Untersuchungen. Die bisher fast ausschließlich geübte acidimetrische Methode genügt nicht den Anforderungen an Genauigkeit. Die basischen Bestandteile, die die Wolle an heißes Wasser schon abgibt, neutralisieren einen Teil der Säure in der Flotte, den man dann fälschlicherweise als von der Wolle aufgenommen ansieht. Einen Fehler dieser Art schließt man aus durch Bestimmung der gebundenen Säure aus der Differenz des Anionengehaltes vor und nach dem Versuch, bei Schwefelsäure z. B. über  $\text{BaSO}_4$ .

Die von Hirst und King<sup>18</sup>) angegebene Methode der Schwefelsäurebestimmung über das Natriumsalz der Terephthalsäure erwies sich als nicht genau genug.

Für die Bestimmung der Verbrennungswärme von „Wollsulfat“ wurden etwa 10 g Wolle getrocknet und ergaben schließlich ein Gewicht von 9,1028 g. Diese wurden mit 500 cm<sup>3</sup> etwa  $n_{10}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$  bei der Temperatur des Wasserbades behandelt und danach gewaschen. Titrimetrisch ermittelte ergab sich eine Säureaufnahme von 3,121%, gravimetrisch ( $\text{BaSO}_4$ ) eine solche von 2,175%, bezogen auf das Trockengewicht der Wolle. Von diesem Material wurde die spezifische Verbrennungswärme bestimmt.

<sup>17)</sup> Journ. Soc. Dyers Colourists 34, 57 [1918].

<sup>18)</sup> Journ. Textile Inst. 17, 101 [1926].

Es ergab sich ein

$$\text{Mittelwert} = 5347,3 \text{ cal/g.}$$

$$\text{Mittlere Abweichung} \pm 0,45\%.$$

Die bei der Salzbildung frei werdende Wärme läßt sich nach der folgenden Gleichung ermitteln:

$$\text{VW}_{\text{Wolle}} + \text{VW}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \text{VW}_{\text{Wollsalz}} + X \text{ cal.}$$

Für die prozentuale Zusammensetzung des Wollsalzes ist zu berücksichtigen, daß die Wolle während der Behandlung mit Säure 1,404% ihres Gewichtes in Form von löslicher Substanz verloren hat, wie die Vorversuche auf Seite 3 ergaben. Die aufgenommene Säure ist demnach nicht auf das ursprüngliche Trockengewicht 9,1028 g, sondern auf das der restlichen Wolksubstanz = 8,9750 g zu beziehen. Der titrimetrisch ermittelte Wert von 3,158% soll hier aus oben angeführten Gründen ausgelassen werden. Aus den gravimetrisch ermittelten 2,175% werden nach dem eben Gesagten 2,206% Säureaufnahme, d. h. aus 1,0000 g Wolle sind 1,0221 g Wollsalz entstanden. Die Verbrennungswärme der Schwefelsäure ist gleich 0 zu setzen. Nach Einsetzen der anderen Verbrennungswärmen erhält man dann:

$$5498,8 \text{ cal} + 0 = 1,0221 \cdot 5347,3 \text{ cal} + X \text{ cal}$$

$$X = 33,4 \text{ cal.}$$

Würde man mit dem Wert von 3,121% Säureaufnahme (reduziert 3,158%) diese Berechnung durchführen, so käme man zu einem negativen Wert für X, ein Beweis, daß die acidimetrische Ermittlung der Säurefixation ein falsches Bild gibt. Grundsätzliche Bedenken dieser Art muß man auch den K. H. Meyer'schen Resultaten entgegenbringen.

Der Wert für X = 33,4 cal ist überraschend hoch. Die gebundene Säuremenge entspricht 0,0450 Äquivalenten auf 100 g Wolle bezogen und müßte bei einer Neutralisationswärme von 13 700 cal/Äquiv. einen Wert liefern von 6,2 cal/g umgesetzter Wolle. Eine mittlere Neutralisationswärme von NH<sub>4</sub>OH mit 12 360 cal/Äquiv. zugrunde gelegt, würde gar nur 5,6 cal erwarten lassen. Da entsprechende Beobachtungen auch bei den anderen Säuren gemacht wurden, ist der Grund für die starke Abweichung in bestimmten Nebenreaktionen zu suchen, worauf noch zurückzukommen sein wird.

(Fortsetzung folgt.)

## Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Die blaue Säure. (Vorläufige Mitteilung.)

Von E. BERL und H. H. SAENGER,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 24. März 1931.)

In den von Lunge und Berl<sup>1</sup>), Raschig<sup>2</sup>), Trautz<sup>3</sup>) u. a. entwickelten Anschauungen über die Theorie des Bleikammerprozesses spielt die blaue Säure, welche auch durch Reduktion von Nitrosylschwefelsäure mit Schwefeldioxyd entsteht, eine wichtige Rolle. In Hinblick auf Bildungsweise und Konstitution dieser Verbindung sind durch Untersuchungen der letzten Zeit neue Erkenntnisse gewonnen worden, über welche wir im nachfolgenden kurz berichten.

Durch kathodische Reduktion mit einer Badspannung von 3 bis 4 V konnte in einer konzentrierten Schwefelsäure, welche 0,3 Mol. SO<sub>3</sub>NH im Liter enthielt, an einem Platinnetz eine blaue Färbung erzeugt werden, welche auf die Entstehung der blauen Säure SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, zurückgeführt wird.

Die Auffassung von Lunge und Berl, daß sich die von ihnen „Sulfonitronsäure“ (von Raschig „Nitrosulfonsäure“) genannte Verbindung im Bleikammerprozeß intermediär aus Stickstoffperoxyd, Schwefeldioxyd und Wasser bildet, wird dadurch experimentell gestützt, daß es gelingt, durch Einleiten von NO<sub>2</sub> und Wasserdampf in flüssiges SO<sub>2</sub> (−70°) die blaue Säure zu erhalten. Es entsteht an der Oberfläche des flüssigen Schwefeldioxyds SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, das durch Auftreten einer bei −70° karminroten Farbe kenntlich wird:

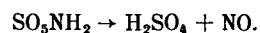


<sup>1)</sup> S. u. a. Lunge u. Berl, Ztschr. angew. Chem. 20, 1713 [1907].

<sup>2)</sup> Raschig, ebenda 20, 694 [1907].

<sup>3)</sup> Trautz, Ztschr. physikal. Chem. 47, 513 [1904].

Die auf dem Wege der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure oder der Synthese aus den Einzelbestandteilen erhaltene, bei Zimmertemperatur blaue Verbindung ist unbeständig und zerfällt mit großer Geschwindigkeit gemäß der Gleichung:



Es konnte experimentell gezeigt werden, daß sich durch Anwendung hoher Drucke in umgekehrter Reaktion aus Stickoxyd und Schwefelsäure blaue Säure bildet. Zu diesem Zwecke wird in dickwandigen Capillaren, welche 97- bis 100%ige Schwefelsäure enthalten, bei −190° Stickoxyd verflüssigt. Nachdem die Capillaren zugeschmolzen sind, entsteht beim Erwärmen auf Zimmertemperatur eine intensiv blaue Farbe, die durch andauerndes Schütteln verstärkt wird. Diese blaue Farbe tritt um so schneller auf, je konzentrierter die Schwefelsäure ist. Während sie in der ersten Zeit immer wieder verschwindet und nur in der oberen Schicht sichtbar ist, wird nach wenigen Tagen der gesamte Inhalt der Capillare undurchsichtig gefärbt. Bei 250 atü konnten im günstigsten Falle 0,77 Mol. NO je ein Mol. vorhandener 100%ige Schwefelsäure zu der blauen Verbindung umgesetzt werden.

Über experimentelle Einzelheiten und die aus dem Befunde zu ziehenden Schlüsse betreffs der Konstitution der blauen Säure und ihre Bedeutung für den Bleikammerprozeß wird später ausführlich berichtet werden.

[A. 42.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Die zweite Verleihung der Paul Ehrlich-Preise.

Von Dr. phil. Dr. med. h. c. L. Benda, Frankfurt a. M., Schriftführer der Paul Ehrlich-Stiftung.

Wie vor kurzem mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, hat der Stiftungsrat der Paul Ehrlich-Stiftung (Geh.-Rat v. Weinberg, Vorsitzender, Prof. Wolfgang Heubner, Heidelberg, Prof.

O. Loos, Dekan der med. Fakultät der Universität Frankfurt, Geh.-Rat F. Neufeld vom Robert Koch-Institut, Berlin, und Geh.-Rat R. Willstätter, München) beschlossen, für das Jahr 1931 die *goldene Paul Ehrlich-Medaille* Herrn Prof. C. Levaditi vom Pasteur-Institut, Paris, zu verleihen in Anerkennung seiner erfolgreichen Forschungen auf chemotherapeutischen Gebiete<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> 1930 wurde Prof. Landsteiner, New York, mit der goldenen Ehrlich-Medaille ausgezeichnet. Inzwischen erhielt er auch den Nobelpreis für Medizin. Vgl. diese Ztschr. 43, 335 [1930].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 172 [1931].