

Es ergab sich ein

Mittelwert = 5347,3 cal/g.

Mittlere Abweichung $\pm 0,45\%$.

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

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

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 NH₄OH 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,

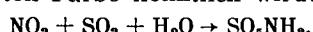
Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 24. März 1931.)

In den von Lunge und Berl¹), Raschig²), Trautz³) 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. SO₃NH im Liter enthielt, an einem Platinnetz eine blaue Färbung erzeugt werden, welche auf die Entstehung der blauen Säure SO₃NH₂, 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 NO₂ und Wasserdampf in flüssiges SO₂ (−70°) die blaue Säure zu erhalten. Es entsteht an der Oberfläche des flüssigen Schwefeldioxyds SO₃NH₂, das durch Auftreten einer bei −70° karminroten Farbe kenntlich wird:

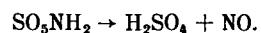


¹) S. u. a. Lunge u. Berl, Ztschr. angew. Chem. 20, 1713 [1907].

²) Raschig, ebenda 20, 694 [1907].

³) 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 wurde¹), hat der Stiftungsrat der Paul Ehrlich-Stiftung (Geh.-Rat v. Weinberg, Vorsitzender, Prof. Wolfgang Heubner, Heidelberg, Prof.

¹) Ztschr. angew. Chem. 44, 172 [1931].

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 Gebiete²).

²) 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].