

dem chemischen Gleichgewicht, welch beide miteinander vielfach in ursächlichem Zusammenhang stehen.

Das Lösungs-gleichgewicht (Sättigung) ist für jeden Körper bestimmt durch die Temperatur und die Menge des Lösungsmittels. Im Dampfkessel ist die Temperatur konstant (Siedetemperatur), ebenso ist die Wassermenge konstant (Wasserstand); folglich ist für alle gelösten Körper das Löslichkeitsmaximum ein bestimmtes. Im Dampfkesselbetrieb wächst aber die Menge der gelösten Körper stetig durch die Nachspeisung. Alle Körper nähern sich daher ihrem Lösungs-gleichgewicht, für die schwer-löslichen wird es sehr bald überschritten, und es bildet sich ein Bodenkörper (Kesselstein), aber auch die leichtlöslichen können sich bei langandauerndem Betrieb unter Umständen abscheiden oder eine bedenkliche Konzentration erreichen.

Für die chemischen Gleichgewichtsänderungen gibt uns die Ionentheorie die wichtigsten Grundlagen. Sie lehrt uns vor allem die außerordentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit der im Wasser gelösten Körper, sie gibt uns in dem elektrolytischen Dissoziationsgrad eine Erklärung für die langsam und unvollkommen verlaufenden Reaktionen, und sie läßt uns endlich erkennen, daß das Wasser selbst in seiner Eigenschaft als Basis und Säure zugleich in Reaktion treten kann.

Indem der Vortragende das Bild vom Gleichgewicht weiter entwickelte, stellte er für die chemischen Gleichgewichtsänderungen den Begriff von statischen und dynamischen Momenten auf. Als statische Momente bezeichnet er die einzelnen chemischen Verbindungen in ihrer Reaktionsmöglichkeit gegeneinander. Diese Möglichkeiten geben sodann die Richtungen, nach welchen die dynamischen Momente — physikalische Kraft — wirken können und Änderungen herbeiführen. Solcher statischer Momente sind es drei:

1. Reaktionsfähigkeit der gelösten Körper untereinander;
2. Reaktionsfähigkeit der gelösten Körper mit dem Kesselmaterial (primäre Korrosionen);
3. Reaktionsfähigkeit der gelösten Körper mit dem Wasser selbst (saure Reaktion und sekundäre Korrosionen).

Dynamische Faktoren:

1. Wirkung der Wärme;
2. Wirkung des Drucks;
3. Massenwirkung des Wassers (Hydrolyse).

Die allgemeine Gesetzmäßigkeit, nach welcher statische und dynamische Momente zusammenwirken, ist uns gegeben durch die chemische Gleichung in ihrer allgemeinsten Form: Die umkehrbare Gleichung.

Sie allein erklärt uns die außerordentliche Mannigfaltigkeit und die verschiedene Vollkommenheit der Reaktionen des Wassers.

Der Vortragende hob von den einzelnen statischen Momenten besonders die Reaktion zwischen den Salzen und dem Wasser selbst hervor. Diese Reaktionsfähigkeit des Wassers ist bedingt durch die mit der Temperatur zunehmende elektrolytische Dissoziation des Wassers einerseits und seine Massenwirkung andererseits. Die Reaktion des Wassers

führt ganz allgemein zur Aufspaltung (Hydrolyse) der Salze und damit zur Bildung freier Säure, eine Erscheinung, welche besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesiumsalzen und Chloriden großen Schaden verursachen kann.

Auch für die Reinigung des Wassers ergeben sich aus der physikalisch-chemischen Betrachtungsweise neue Schlußfolgerungen, vor allem, daß die leichtlöslichen Bestandteile in ihrer schädlichen Wirksamkeit dieselbe Aufmerksamkeit verdienen, wie die Kesselsteinbildung, welche vielfach als der spezifische Schaden betrachtet wird. Wenn Abhilfe getroffen werden soll durch Vorreinigen des Wassers oder durch Zusätze, so muß die Laboratoriumsarbeit des Chemikers darauf gerichtet sein, die Gleichgewichtsbedingungen des Betriebes möglichst genau einzuhalten.

Der Vortragende schloß seine Ausführungen, indem er die Wasserschäden im Dampfkessel mit einer chronischen Krankheit verglich, für welche es trotz aller Bemühungen bis heute nur eine Linderung, aber keine vollständige Heilung gibt. Bei solchen Krankheiten verliert der Kranke oft das Vertrauen zu dem berufenen Arzt und wendet sich marktschreierischen Heilkünstlern zu, welche ihm vollständige Genesung versprechen. Auch dieses Ergebnis trifft für die Krankheit des Dampfkessels zu:

Es hat sich da ein Zustand herausgebildet, den man geradezu klassisch als die Kurpfuscherei der Technik bezeichnen kann, nämlich die Industrie der Geheimmittel gegen Kesselstein. Diese bedauerliche Erscheinung darf uns indessen nicht abhalten, an der Lösung der wichtigen Frage unentwegt weiter zu arbeiten, im Vertrauen auf die fortschreitende wissenschaftliche Erkenntnis²⁾.

Zur Chemie der Sulfitzellstoffbleiche.

VON CARL G. SCHWALBE.

(Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.)

I. Über den Chlorgehalt von gebleichtem Sulfitzellstoff.

(Eingeg. d. 13./1. 1908.)

Nach Cross und Bevan¹⁾ ist der Bleichprozeß bei Cellulosematerialien — ein Oxydationsvorgang — von einer Chlorierung der Faserbestandteile begleitet. Der gebleichte Stoff enthält organische Chloride. Die Ursache für die Chlorierung liegt in der Gegenwart von Ketonsauerstoff in den Nichtcellulosebestandteilen der Faser. Chlorierung soll besonders durch saure Reaktion²⁾ der Bleich-

²⁾ Der Vortrag erscheint ausführlich in dem Protokoll der 37. Delegierten- und Ingenieurversammlung des Internationalen Verbandes der Dampfkesselüberwachungsvereine (Verlag von Boysen & Maasch, Hamburg).

¹⁾ Cross und Bevan, J. Soc. Chem. Ind. 1890, 450—453.

²⁾ Cross und Bevan, Cellulose, London 1895, 285.

flüssigkeit und durch Wärme begünstigt werden. Chlorierte Ligninabkömmlinge haben die Autoren bei Jute und Esparto erhalten. Cross und Bevan haben ferner bei einem Holzzellstoff (Sulfitzellstoff?) und Esparto das Gesamtchlor vor und nach dem Bleichen bestimmt und aus dem Verlust an Chlor auf die Bildung flüchtiger organischer Verbindungen oder organischer Chloride geschlossen.

Auf die Bildung von Chlorat ist bei diesen Bestimmungen anscheinend nicht Rücksicht genommen worden. Ferner geht aus der Untersuchung nicht hervor, ob eine übermäßige Anwendung von Bleichmittel auch die Chlorierung der eigentlichen Cellulose verursachen kann. Wie man jedoch aus Äußerungen der Autoren an anderer Stelle entnehmen muß, sind sie der Meinung, daß in saurer Lösung³⁾ Chlorierung der Cellulose zu befürchten ist. Ein analytischer Nachweis von Chlor im gebleichten Stoff wurde von Cross und Bevan bei gebleichtem Esparto geliefert, indem das zu untersuchende Material mit Ätznatron verschmolzen, und Chlor im Rückstand bestimmt wurde.

Während der Chlorgehalt einer erschöpften Bleichflüssigkeit 0,2414 g ergab, und der Chlorgehalt des gebleichten Espartostoffes zu 0,0255 g gefunden wurde, also als Totalchlor 0,2669 g sich berechneten, davon 0,2750 g in der ursprünglichen Bleichflüssigkeit, so daß sich ein Verlust von 0,0081 g berechnet, der durch Verflüchtigung von Chlor bei der Bleiche oder beim Einäschern erklärt werden muß⁴⁾.

Da es nun technisch wie wissenschaftlich von großer Wichtigkeit ist, festzustellen, ob durch Hypochlorite Chlorierung der Cellulose möglich ist, insbesondere im Hinblick auf die Gewinnung von Bromoform und Tetrabromkohlenstoff aus Cellulosematerial durch Collie⁵⁾, des weiteren in Rücksicht auf die Gewinnung von φ -Bromethylfurfurol aus einigen Cellulosen durch Fenton und Gostling⁶⁾ wurde die Chloraufnahme von Sulfitzellstoff sowohl in saurer wie alkalischer Flüssigkeit, bei normaler Hypochloritmenge wie bei starkem Überschuß an Bleichmittel ermittelt. Bei der Ausführung der Bleichoperationen wurde erschöpfend ausgewaschen und auf gleiche Waschwassermengen Wert gelegt. Nach dem Trocknen wurden die gebleichten Cellulosen in das innere Sauerstoffzuführungsrohr eines Dennstedtschen⁷⁾ Verbrennungsrohres gebracht, nachdem in einer zweiten Probe der Wassergehalt bei 100—105° bestimmt war. Bei zwei- bis dreimaliger Füllung des inneren Dennstedtschen Rohres mit Cellulose konnten 6—10 g lufttrockenen Materials verwendet und der Chlorgehalt infolgedessen mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden. Dem Dennstedtschen Rohr war ein Zehnkugelrohr, mit Kaliumbicarbonatlösung beschickt, vorgelegt worden. Durch diese Versuchsanordnung wurde es möglich, das Aschen-

chlor und das flüchtige „organische“ Chlor gesondert zu bestimmen; eine unkontrollierte Verflüchtigung, wie sie bei dem von Cross und Bevan geübten Verfahren möglich erschien, war ausgeschlossen. Es ergaben sich folgende Zahlen:

| Nr | Bleichmittel | Asche % | Aschen- chlor % | Organ- chlor % | Gesamt- chlor % |
|-----|---|------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 1. | Calciumhypochlorit . | 0,83 | 0,011 | 0,058 | 0,069 |
| 2. | desgl. doppelte Menge | 1,35 | 0,014 | 0,053 | 0,068 |
| 3. | Natriumhypochlorit . | 0,47 | 0,012 | 0,071 | 0,083 |
| 4. | desgl. doppelte Menge | 0,80 | 0,055 | 0,059 | 0,114 |
| 5. | Calciumhypochl., sauer | 0,36 | 0,014 | 0,052 | 0,066 |
| 6. | desgl. doppelte Menge | 0,48 | 0,008 | 0,067 | 0,075 |
| 7. | Natriumhypochl. sauer | 0,37 | 0,002 | 0,049 | 0,051 |
| 8. | desgl. doppelte Menge | 0,68 | 0,006 | 0,047 | 0,053 |
| 9. | Ungebleichter Sulfitzellstoff | 0,60 | — | 0,012 | 0,012 |
| 10. | Gebleichter Sulfitzellstoff des Handels . . | 0,99 | 0,011 | 0,042 | 0,053 |

Die Zahlen lassen ohne weiteres erkennen, daß eine irgendwie erhebliche Chlorierung von Cellulose unter den angegebenen Bedingungen ausgeschlossen ist, auch bei Anwendung von viel überschüssigem Bleichmittel; es sei denn, daß die Chlorierungsprodukte wasserlöslich sind und mit den Waschwässern abfließen. Die hohe Aschenzahl bei Nr 4 der Tabelle findet ihre Erklärung in dem Umstand, daß eine ältere, stark salz- auch eisenhaltige Natriumhypochloritlösung Verwendung fand. Cross und Bevan sehen in dem Vorhandensein organischer Chloride die Ursache der Giltung gebleichter Cellulosen. Nach den Ergebnissen vorliegender Untersuchung kommen Chloride nicht in Betracht. Die Giltung ist vielmehr auf Bildung von Oxycellulosen zurückzuführen, worauf ich schon früher⁸⁾ hingewiesen habe.

Techniker und Jurist.

Von Rechtsanwalt E. STAEDEL.

(Eingeg. d. 15. I. 1908.)

Im zweiten Heft des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift polemisiert Ephraim gegen Bolze, der in der deutschen Juristenzeitung über die aktuelle Frage der technischen Sondergerichte gehandelt hat. Bolze hat die Besorgnis ausgesprochen, daß diejenigen Techniker, welche als Richter an solchen Sondergerichten in Betracht kämen, für eine solche Stellung weniger qualifiziert seien, als die Juristenrichter. Er hat damit den Technikern keineswegs einen Vorwurf gemacht, denn wenn einem gesagt wird: Du eignest Dich besser zum Geschäftsmann als zum Richter, so ist das kein Vorwurf. Bolze hat seine Ansicht psychologisch begründet, und er hätte zweifellos diese nur angedeutete Begründung weiter ausführen können.

Aber Ephraim hat in dieser Äußerung einen Vorwurf erblickt und sich gegen sie gewandt.

⁸⁾ Berl. Berichte 40, 1347 (1907).

³⁾ Cross und Bevan, 'Textbook of paper-making, London 1900, 159.

⁴⁾ Cross und Bevan, J. Soc. Chem. Ind. 1890, 452.

⁵⁾ Collie, J. Soc. Chem. 65, 262; Cross und Bevan, Cellulose S. 62.

⁶⁾ Fenton und Gostling, J. Soc. Chem. 1901, 361.

⁷⁾ Dennstedt, Berl. Berichte 38, 3729 (1905).