

die Reihe der Reden. Die Teilnehmer ergingen sich sodann in der köstlichen Umgebung von Schwarzburg, und nachdem noch ein kurzes gemeinschaftliches Mahl eingenommen war, führte sie um 1 $\frac{1}{2}$ 9 Uhr der Extrazug nach Jena zurück.

Alle waren nun vom herzlichsten Dank gegen die Veranstalter des Festes und besonders auch gegen den Wettergott, der uns so gnädig gesinnt gewesen war, erfüllt. Noch in der Nacht und im Laufe des Sonntags zerstreute sich die ganze Schar mit dem Rufe: „Auf Wiedersehn im Jahre 1909 in Frankfurt a. M.“

Zur Chemie der Sulfitzellstoffbleiche.

VON CARL G. SCHWALBE.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

(Eingeg. d. 14./5. 1908.)

2. Kaltes und heißes Bleichen *).

Die Meinungen sind geteilt, ob bei Sulfitzellstoff heißes Bleichen statthaft oder vorteilhaft sei. Während z. B. Knösel¹⁾ lebhaft für heißes Bleichen eingetreten ist und es für unschädlich hält, ist Cross²⁾ der Meinung, daß heißes Bleichen vermieden werden müsse. Die Schädlichkeiten heißer Bleiche können bestehen 1. in Verlust an Bleichmittel, sei es als gasförmiges Chlor oder als Chlorat, 2. in einer Schädigung der Stoffqualität. Bezüglich des ersten Punktes ist zu betonen, daß in alkalischer Lösung aus theoretischen Gründen Verlust an Chlor nicht zu befürchten ist, da sich bei höherer Temperatur alkalische Bleichlösungen nur im Sinne der Verwandlung des Hypochlorits in das Chlorat zersetzen. In saurer Flüssigkeit ist allerdings Entwicklung von unterchloriger Säure, ja Chlor denkbar, besonders wenn die Säure nur lokal ohne gehörige Durchmischung und ohne die nötige Verdünnung beigegeben wird. Zu berücksichtigen ist jedenfalls, daß der häufig auftretende „Bleichgeruch“ bei dessen Auftreten so häufig auf Entwicklung von Chlor geschlossen wird, bei der Oxydation der Nichtcellulose durch Bildung von organischen Chloriden und anderen, noch unbekannten Stoffen entstehen kann. Bei alkalischer Bleiche konnte Chlor nicht mit feuchtem Jodkaliumstärkepapper in der Luft über dem Holländer nachgewiesen werden. Der eigentümliche Bleichgeruch ist übrigens erst neuerdings wieder von Ditz³⁾ bei seinen Versuchen über Celluloseperoxyd konstatiert und in diesen Fällen auf Ozon zurückgeführt worden.

Die zweite mögliche Schädigung: Verlust nicht durch Entweichen von Chlor, sondern durch Chloratbildung, tritt in der Tat beim Erwärmen des Stoffes auf. Doch ist die Schädigung gegenüber den theoretisch zu folgendernden Verlusten relativ gering. Es ist bekannt — es haben erst jüngst Nußbaum und Ebert⁴⁾ in einer Bleichstudie darauf hingewiesen —, daß nach Förster mit je 7,5° Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit der Zersetzung in Chlorat um das Doppelte wächst. Nun bewegt sich aber bei 40° die Zersetzung noch in sehr mäßigen Grenzen; es bestätigt sich also, was schon Cross und Bevan angegeben haben, daß die Verzehrung des Bleichchlors durch das

Bleichgut rascher verläuft als die Umsetzung von Hypochlorit in Chlorat.

Über die wesentliche Beschleunigung, welche der Bleichvorgang durch heißes Bleichen erfährt, liegen sehr schöne, messende Versuche von Nußbaum und Ebert⁵⁾ vor. Die Autoren haben leider nicht angegeben, wie sie die Erhitzung des Stoffes vorgenommen haben. Es scheint üblich zu sein, durch ein Rohr direkten Dampf in den Bleichholländer einströmen zu lassen. Dabei wird sich der Stoff lokal an der Einstromungsstelle des 100° heißen Dampfes viel zu hoch erhitzen können, besonders bei trägem Stoffumlauf. Es wäre sicherlich richtiger, nicht mit heißem Dampf, sondern warmem Wasser von bestimmter Maximaltemperatur die Erwärmung durchzuführen. Ob freilich das Einlegen einer mit warmem Wasser gespeisten Heizschlange praktisch und wirtschaftlich durchführbar ist, möchte ich dahingestellt sein lassen. In Rücksicht auf das kleine Stoffquantum glaubte ich, bei meinen Versuchen wenigstens etwaige durch lokale Überhitzung verursachte Chloratbildung vermeiden zu müssen. Im Bronzeholländer war daher eine Heizschlange eingelegt, die mit Wasser von 40° Maximaltemperatur gespeist wurde. Das heiße Wasser wurde außerhalb des Holländers durch Beheizen einer mit Thermometer ausgerüsteten Kupferschlange mittels eines Bunsenbrenners erzeugt. Da der Versuchsholländer nur einen Stoffeintrag von maximal 3,5% gestattete, wenn der Stoff noch umlaufen sollte, so kann nicht ohne weiteres behauptet werden, daß die für Stoff von 3,5% festgestellten Verhältnisse sich bei Stoff von 7% wiederfinden. Immerhin dürften die Versuche einige Anhaltspunkte geben. Bevor auf die Versuche im einzelnen eingegangen wird, sei noch der Einfluß heißen Bleichens auf die Stoffqualität und -menge erörtert. Heißes Bleichen könnte ev. größere Faserverluste und schlechtere Stoffqualität hervorrufen. Nach den Versuchen von Nußbaum und Ebert sind die Faserverluste normal. Die Qualität des gebleichten Stoffes war bisher nur im Papierzustand durch Bestimmung der Festigkeitseigenschaften möglich. Ich habe vor einiger Zeit⁶⁾ nachweisen können, daß eine Überbleiche, ein Angegriffenwerden des Stoffes sich durch Erhöhung des Reduktionsvermögens infolge der Bildung von Oxycellulose oder Hydrocellulose zu erkennen gibt, und daß eine verhältnismäßig einfache quantitative Bestimmung des Reduktionsvermögens möglich ist. Bei Versuchen über Heißbleiche war also auch zu prüfen, ob der Stoff eine höhere oder die gleiche „Kupferzahl“ wie der kaltgebleichte aufweist.

In dem schon erwähnten Versuchsholländer wurden für einen Versuch 700 g ungebleichtes Sulfit mit 20 l Wasser eingemahlen, der Stoff war also 3,4%. Auch vor Beginn der Kaltbleiche war die Heizschlange eingelegt, natürlich nicht gespeist worden, da sie ein gewisses Hindernis für den Stoffumlauf bildet, und die Umlaufgeschwindigkeit

1) Diese Z. **20**, 453 (1907).

2) Textbook of papermaking, London 1900, S. 150.

3) Chem.-Ztg. **31**, 833, 844, 857 (1907).

4) Diese Z. **21**, 1188 (1908).

5) Die Versuche beziehen sich auf Natriumhypochloritbleiche; die meinigen auf Chlorkalkbleiche.

6) Berl. Berichte **40**, 1347; d. Z. **20**, 2169 (1907).

*) Diese Z. **21**, 203 (1908).

möglichst groß sein sollte. Es wurde z. B. mit 1700 ccm einer Chlorkalklösung von 1,8% Chlorgehalt 8 Stunden lang gebleicht. Nach dieser Zeit wurde der Stoff auf einer Porzellannutsche abgesaugt; im Filtrat Chlorat bestimmt und der Stoff nach völligem Auswaschen bei 25° getrocknet und an ihm auf die früher beschriebene Weise die „Kupferzahl“ bestimmt.

Das Chlorat sollte anfänglich durch Oxydation von gemessenem Ferrosulfat bestimmt werden. Saure Ferrosulfatlösung wird sowohl von Chlorat, wie von Hypochlorit oxydiert. Kennt man nun die Hypochloritmenge (die durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. arseniger Säure bestimmbar ist), so wird man diejenige Menge Eisen berechnen können, welche durch Chlorat oxydiert worden ist. Die Chloratmenge sollte vermutlich bei der Heißbleiche eine Zunahme zeigen. Es stellte sich jedoch heraus, daß Bestimmungen nach dieser Methode völlig unbrauchbare Werte ergeben, weil die ausgebrauchte Bleichlösung organische Substanzen enthält, die ihrerseits wieder der oxydierenden Wirkung des Chlorats durch Reduktion entgegenwirken. Es mußte also eine andere Bestimmungsmethode gesucht werden. Folgender Weg führte zum Ziel. Wird in der ausgebrauchten Bleichlösung etwa noch vorhandenes Hypochlorit mit Wasserstoffsuperoxyd zerstört, und man fällt mit Silbernitrat, so wird alles Chlor in Form von Chlorid (auch aus Hypochlorit entstanden) als Chlorsilber gefällt. Wird dieses Chlorsilber abfiltriert, so enthält die Lösung nur noch das Chlorat. Fügt man nun Ferrosulfat hinzu, so wird dieses zu Ferrisulfat durch das Chlorat oxydiert, während letzteres in Chlorid übergeht. Fällt man mit Silbernitrat, bestimmt also das noch vorhandene Chlor gewichtsanalytisch, so wird man das Chloratchlor finden. Titrationen mit Silbernitrat ergaben ungenaue Zahlen. So wurden bei der „Kaltbleiche“ für 100 ccm ausgebrauchte Bleichflüssigkeit 50 ccm Silberlösung gebraucht, das ergibt ca. 35–36 g Gesamtsilber, während nur 30,6 angewendet waren. Immerhin zeigt sich, daß Chloratbildung stattgefunden haben muß, wenn heiß gebleicht wird, denn bei gleichen Konzentrationen werden bei heißer Bleiche für 100 ccm ausgebrauchte Bleichlauge nur 48 ccm Silberlösung verbraucht. Setzt man bei Kaltbleiche die Silber- und damit die Chlormenge gleich 100, so ergibt die Heißbleiche 96 = 4% Verlust durch Chloratbildung.

Das Chloratchlor läßt sich aber, wie oben angegeben, auch direkt bestimmen. Es wurden gefunden: in 100 ccm ausgebrauchter Bleichlauge 0,0538 g Chlorsilber = 0,0133 g Chlor. Bei 21 l Flüssigkeit 2,79 g Chlor, da 27,7 g Chlor in diesem Falle angewendet 10,1% Verlust durch Chloratbildung. Bei dem Parallelversuch mit kalter Bleiche kann die Chloratchlormenge vernachlässigt werden; der Chloratgehalt des normalen Chlorkalkes ist minimal, ca. 0,25%, meist sogar Null, nur bei einer alten Chlorkalkprobe wurde einmal 0,9% Chlorat gefunden.

Der Verlust an wirksamem Chlor durch Chloratbildung ist also ca. 10%. Die Temperatur von 40° ist daher schon etwas zu hoch; da die Zersetzungsgeschwindigkeit, wie oben erwähnt, mit je 7° um Doppelte wächst, wird der Verlust bei ca. 30° recht minimal sein. Bis zu dieser Temperatur wird man also ohne Schaden erwärmen können.

Die Untersuchung der heiß- und kaltgebleichten Stoffe auf Reduktionsvermögen ergab ziemlich übereinstimmende Zahlen. Nämlich Kaltbleiche 2,77, Heißbleiche 2,86. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß die alkalische Heißbleiche völlig unschädlich für den Stoff ist. Ob die bessere Beschaffenheit des Stoffes gegenüber dem sauer gebleichten die Chlorverluste aufwiegt, muß dahingestellt bleiben.

Der Maschinenkauf auf Abzahlung in der chemischen Industrie.

VON TH. WOLFF.

(Eingeg. d. 5./3. 1908.) (Nachdr. verb.)

Die chemische Industrie gehört unzweifelhaft zu den Produktionsgebieten, in denen die Anwendung des maschinellen Betriebes in ausgedehntestem Maße stattfindet. Seit die moderne Technik überhaupt Kraft- und Werkmaschinen geschaffen hat, sind diese vielfach in den Dienst der chemischen Industrie getreten, und heutigen Tages sind nicht nur die großen chemischen Fabriken, sondern auch die mittleren und kleineren Betriebe der Branche in ihren zahllosen Abstufungen und Verschiedenheiten wohl sämtlich in ausgedehnter Weise mit Kraft- und Werkmaschinenbetrieb ausgerüstet.

Diese weitgehende Ausdehnung des maschinellen Betriebes auch auf die kleineren und mittleren Betriebe der chemischen Industrie wurde begünstigt, zum großen Teil aber überhaupt erst ermöglicht, durch einen von den Maschinenfabrikanten geschaffenen Verkaufsmodus, nämlich dem des **Maschinenkaufs auf Abzahlung**. Der mittlere und kleinere Gewerbetreibende der Branche ist nicht immer in der Lage, die für seinen Betrieb notwendigen Maschinen sofort in bar oder auch nur innerhalb einer kürzeren Zahlungsfrist zu bezahlen. Um aber auch in diesem Falle die Anschaffung der notwendigen Kraft- und Arbeitsmaschinen zu ermöglichen, verkauft der Maschinenfabrikant die Maschinen auf Abzahlung, das heißt der Käufer bezahlt den Kaufpreis nicht auf einmal bei Entnahme, sondern in kleinen, zumeist monatlichen oder vierteljährlichen Teilzahlungen, Raten, so daß sich die vollständige Bezahlung der Maschinen immer auf einen größeren Zeitraum, zwei bis drei Jahre, verteilt. Diese Teilzahlungen sind auch dem kleineren Angehörigen der Branche erschwinglich, und so sieht sich dieser in der Lage, sich in den Besitz der für seinen Betrieb erforderlichen Maschinen zu setzen und sich durchaus auf der Höhe der modernen Technik innerhalb seines Arbeitsgebietes zu halten, wenn natürlich auch nur in der seinem kleineren Betriebe entsprechenden kleineren Form. Durch den Maschinenkauf auf Abzahlung wird so ein gewisser Ausgleich zwischen den starken wirtschaftlichen Gegensätzen innerhalb der chemischen Industrie geschaffen, der sich, wie überall, so auch hier volkswirtschaftlich als äußerst wertvoll erwiesen hat.

Diesen Vorteilen des Maschinenkaufs auf Abzahlung stehen nun freilich auch gewisse Nachteile gegenüber. Zunächst der, daß er den Käufer einer Maschine unter Umständen der Gefahr aussetzt,