

## Neuere Forschungen über Faserschädigungen durch Wasch- und Bleichmittel.

VON Prof. Dr. P. HEERMANN,

Abteilungsvorsteher der Textilabteilung am Staatlichen Materialprüfungsamt.  
(Eingeg. 30./12. 1922.)

Die ersten Problemstellungen bei der wissenschaftlichen Betrachtungsweise der Wäscherei und Bleicherei betrafen zunächst rein betriebswirtschaftliche Fragen, wie die Betriebsökonomie und die Qualität des erzielten Reinheits- oder Weißgrades, später den Verlauf der Vorgänge selbst. Vernachlässigt blieb dagegen bis vor kurzem das wichtige Problem der Faserschädigung durch die Wasch- und Bleichvorgänge oder dasjenige der Fasererhaltung. Erzeuger und Verbraucher rechneten mit einer unvermeidlichen Einbuße des Fasermaterials an ihrer natürlichen Haltbarkeit und Lebensdauer. Es schien dabei unerheblich, ob ein geringerer oder größerer Bruchteil dieser natürlichen Haltbarkeit durch die Bleichvorgänge einmalig verloren ging, zumal unsere Wirtschaft früher den beschleunigten Verfall unserer Güter ohne Sorge tragen konnte. Erst mit dem Ausbruch des Krieges und mit der Bewirtschaftung der Rohstoffe wurde die Frage des Rohstoffschutzes, wie bei anderen Rohstoffen, so auch bei den Textilrohstoffen brennend. Vergegenwärtigt man sich<sup>1)</sup>, daß unser inländischer Jahresverbrauch an Textilstoffen vor dem Kriege sich auf über 1,2 Milliarden Goldmark belief, und die Gesamtzeugung an Textilwaren im Inlande den Betrag von 5,3 Milliarden Goldmark überstieg, dabei noch, daß rund 98 % der Textilrohstoffe eingeführt werden mußten und nur rund 2 % im Inlande selbst erzeugt werden konnten, so erhellt hieraus zur Genüge die Dringlichkeit dieser Frage nicht nur zur Zeit unserer Absperrung vom Auslande während des Krieges, sondern auch heute noch im Hinblick auf unsere passive Handelsbilanz und unsere unterwertige Valuta.

Die wirtschaftliche Bedeutung des Problems ist noch durch besondere Umstände erhöht worden: Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich eine besondere Hilfsindustrie immer mehr entwickelt, die Dampfwäscherei. Durch die technische Entwicklung der Fabrikbleiche der Baumwolle und des Leinens, die zu einem bestechenden Weiß führte, wurde das Publikum verwöhnt und es forderte nun als ganz selbstverständlich ein ebenso tadelloses Weiß für seine zum Teil vergaute und vergilbte Wäsche, die es der Dampfwäscherei zum Reinigen übergab. Notgedrungen mußte letztere auf solche Weise neben dem Waschen auch das Bleichen übernehmen. Die in der Fabrikbleiche einmalig vorgenommene Bleichung wurde hier also zur regelmäßigen Einrichtung und Begleitbehandlung der Wäscherei. Durch diese bei jeder Wäsche wiederkehrende Bleiche wird naturgemäß ein insgesamt außerordentlich viel höherer Bruchteil der natürlichen Lebenskraft der Faser vernichtet als bei der einmaligen, nicht wiederkehrenden Fabrikbleiche der Textilindustrie.

Folgeschwer kam noch der Umstand hinzu, daß im Laufe der letzten Jahrzehnte der Markt mit fragwürdigen Wasch- und Ersatzmitteln, die zum Teil mit Bleichmitteln versetzt waren, überschwemmt wurde. Diese wurden dem urteilslosen Publikum gebrauchsfertig und selbstverständlich immer als „völlig unschädlich“ in die Hände gespielt. Da auf solche Weise Wasch- und Bleichmittel vielfach vermengt in den Handel kamen, wirbelten allmählich bei den Verbrauchern die Begriffe der Wasch- und Bleichwirkung wirr durcheinander. Urteil und Augenmaß für die normale Leistungsfähigkeit und Lebensdauer des Edelmateri als gingen in der „schnellebigen“ Zeit des „goldenen Überflusses“ auch allmählich immer mehr verloren; die Befriedigung des Augenblicksbedürfnisses erdrosselte alle Grundsätze der systematischen Wirtschaft; die täglich auf das Hirn des Verbrauchers einhämmernde, nie erlahmende Reklame sorgte ihrerseits immer wieder dafür, daß jede aufdämmernde Einsicht rücksichtslos im Keim erstickt wurde, und daß die suggestive Wirkung keinen Augenblick nachließ. Auf diesem Boden der künstlichen Zucht und Unkenntnis wurde vielfach auf Kosten der Substanz des deutschen Volksvermögens gewirtschaftet.

Die Verhältnisse, die durch den Krieg geschaffen waren, drängten zur Klärung. Während einerseits ein zäher Kampf um den Rohstoff tobte, rollten andererseits ununterbrochen Wagen auf Wagen mit Wasch- und Bleichmitteln den Verbrauchern in die entlegensten Winkel des Reiches zu, ohne daß die „Arznei vom Gift zu unterscheiden“ war.

Im doppelten Sinne wurde hierbei zum Teil Rohstoffvergeudung getrieben: Vergeudung von gutem Rohstoff, der dem verderblichen beigemischt war, und Vergeudung des mit diesen Erzeugnissen behandelten Materials. Mit Recht hat deshalb A. Beythien<sup>2)</sup> vor einigen Jahren verlangt, daß die Wasch- und Bleichmittel, ebenso wie die Nahrungsmittel, unter amtliche Kontrolle kommen, daß es nicht jedem erlaubt sein dürfte, mit dem Gemeingut des Volkes nach Belieben zu schalten und zu walten, da „wir genau wissen, daß mit der Mehrzahl der Ersatzmittel ein unerhörter Schwindel getrieben wird, der auf Kosten der betrogenen Bevölkerung einzelnen gerissenen Herstellern unerhörte Gewinne mühelos in den Schoß wirft“.

Diese Verhältnisse ließen es dringend erforderlich erscheinen, daß sich uninteressierte Stellen der Frage der Faserschädigung durch Wasch- und Bleichmittel annahmen. Da unter meiner Leitung schon etwa 5–6 Jahre vor Kriegsbeginn derartige technisch-wissenschaftliche Versuche im Staatlichen Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem, ausgeführt worden waren, lag es nahe, die Versuche weiter auszudehnen, um nach Möglichkeit zu einem klaren Bilde über die fraglichen Vorgänge zu gelangen. Bevor aber die Ergebnisse dieser und anderer Versuche mitgeteilt werden, sei in Kürze die Entwicklung der Bleichwäscherei umrissen.

Bis vor etwa 20 Jahren wurde das Bleichen im allgemeinen gesondert vom Waschen vorgenommen. Erst um die Wende des jetzigen Jahrhunderts traten die ersten Bleichwaschmittel auf, die aus Mischungen (oder den Packungen gesondert beigelegten Teilen) von den eigentlichen Waschmitteln (Seife, Soda), Ersatzwaschmitteln (Wasserglas und anderen Salzen) und Bleichmitteln bestanden und mit denen in einer einzigen Behandlung gewaschen und gebleicht werden sollte. Hiermit sollte unter anderm auch an Arbeit gespart werden, insofern diese Bleichwaschmittel „selbsttätig“ waschen sollten, d. h. keine oder nur unerhebliche mechanische Bearbeitung des Materials verlangten. Nebenbei sei bemerkt, daß diese Bezeichnung meines Erachtens irreführend und unzutreffend ist, weil diesen Stoffen a) als Waschmittel durchaus keine selbsttätige Wirkung innewohnt, b) als Bleichmittel betrachtet, kommt ihnen aber die gleiche Selbsttätigkeit zu wie allen anderen Bleichmitteln. Sie dürfen meines Erachtens also nicht als „selbsttätige Waschmittel“ bezeichnet werden, und „selbsttätig bleichend“ ist jedes Bleichmittel in demselben Grade wie die Bleichwaschmittel auch. Wir stoßen hier also wiederum auf die bereits erwähnte, bewußte oder unbewußte Verwirrung der Begriffe des „Waschens“ und des „Bleichens“. Sehr fragwürdig erschien von vornherein 1. der Ersatz der Waschmittel durch Bleichmittel, 2. die Kombination des Waschens und Bleichens in einem Vorgang.

Zunächst diente Natriumsuperoxyd als Bleichzusatz, verschwand aber wegen der starken Laugenwirkung und gelegentlich vorgekommener Unfälle bald vom Markte. In den ersten Jahren dieses Jahrhunderts trat dann erst ganz schüchtern, dann immer dreister und aufdringlicher das Natriumperborat an Stelle des Natriumsuperoxydes; es wurde während des Krieges zeitweise wegen Bormangels durch das Natriumpercarbonat ersetzt. Fraglos liegt nun in dem Übergang vom Natriumsuperoxyd zum Natriumperborat in verschiedener Beziehung ein technischer Fortschritt; doch bedurfte es gründlicher, systematischer Untersuchungen darüber, ob es — im Interesse der Faserschonung und -erhaltung — zu empfehlen oder mit Rücksicht hierauf abzulehnen sei. Diese Frage wurde natürlich mit der steigenden Einbürgerung der Perboratwaschmittel und dem Maße des etwa angerichteten Schadens wirtschaftlich immer wichtiger. War doch der Markt schon im Jahre 1908 mit zahlreichen derartigen Bleichwaschmitteln unter den verschiedensten Phantasienamen überschwemmt, deren namentliche Festhaltung an dieser Stelle nicht lohnt. Daß neben Seife, Soda und Perborat allmählich auch andere Zusätze immer mehr in Gebrauch kamen (Wasserglas, Borax, Phosphat usw.), sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Bald setzte die Kritik ein. Die ersten, die die Aufmerksamkeit der Fachwelt auf die etwaigen, durch die „moderne Waschrührung“ entstehenden Gefahren aufmerksam machten, waren meines Wissens Leimdörfer und Kind. Leimdörfer<sup>3)</sup> veröffentlichte im Jahre 1908 eine Reihe von Versuchsergebnissen, die unter anderm die Natriumsuperoxydträger verwarfen und auch die Perboratträger — im Lichte der heutigen Auffassung — nicht günstig beurteilen lassen. Er konnte unter anderm feststellen, daß „das Gewebe durch die Persil-

<sup>1)</sup> Kertesz, Die Textilindustrie sämtlicher Staaten, Vieweg & Sohn.  
Angew. Chemie 1923. Nr. 13.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 1919, Heft 9–12.

<sup>3)</sup> Seifensiederzeitung, Augsburg 1908, S. 236, 332, 579, 1159, 1272 usw.

behandlung stark beansprucht wird, viele Fäden gebrochen und abgenutzt sind“. Letzten Endes verwarf er überhaupt die Bleichwäscherei und empfahl, das Waschen und Bleichen in zwei getrennten Operationen auszuführen: „Wird in diesem Falle selbst ein schädliches Bleichmittel zur Anwendung gebracht, so kann dessen Einwirkung auf viel kürzere Zeit verringert werden, wodurch die Faser viel weniger leidet, ebenso kann die Temperatur der Einwirkung bedeutend tiefer gehalten werden, was wiederum dem Gewebe zugute kommt.“ Wenn er aber trotz seiner objektiv ungünstigen Ergebnisse das Persil noch verhältnismäßig schonend beurteilte, so mag dies vielleicht darin begründet liegen, daß der Mechanismus des Faserangriffs damals noch wenig geklärt war, was besonders durch die Arbeiten von Grün und Jungmann sowie von mir und meinen Mitarbeitern ein Jahrzehnt später erfolgte. In treffsicherer Weise hat er aber die Bleichwäscherei grundsätzlich verworfen und die Gründe hierfür erkannt, wenngleich erst viel später die systematische Forschung die Gesetzmäßigkeit seiner Forderungen ableiten sollte. Auch Kind schreibt auf Grund seiner Versuche<sup>4)</sup> unter anderm: „Die heutige Wäscherei bedeutet den frühzeitigen Ruin der leinenen Wäsche und ist auch für die Baumwollwäsche gefährlich. Auch die Sauerstoff entwickelnden Waschmittel werden bei fortgesetztem Gebrauch nicht unschädlich sein. Unparteiische Untersuchungen im großen wären wünschenswert usw.“ An anderer Stelle bringt Kind<sup>5)</sup> Zahlen in bezug auf die Sauerstoffbleichwäsche. Er stellt nach 50 Wäschen bei Baumwolle einen Festigkeitsrückgang von 100 auf 56,5, bei Leinen von 100 auf 15,2 fest und äußert sich — wie er sagt „ohne Voreingenommenheit“ — wie folgt: „Die Festigkeitseigenschaften bei der Persilwäsche fallen... schneller als diejenigen der mit Seife und Soda gewaschenen und nachgechlorten Versuchsstücke. Bei weitem am schlimmsten war auch der rauhe Griff bei der Persilwäsche (auch gegenüber der Chlorwäsche), welche im Aussehen am wenigsten befriedigte; denn das glanzlose Gewebe war stark verfilzt, das Weiß wenig befriedigend, die Wäsche hatte einen grauen Ton.“ Um so unerklärlicher muß es erscheinen, wenn Kind später — ohne neues Tatsachenmaterial beizubringen oder seine früheren Ergebnisse richtig zu stellen — für die Sauerstoff-Bleichwaschmittel eintritt<sup>6)</sup>.

Waren durch diese Versuchsergebnisse auf solche Weise sehr berechnete Zweifel an der Unschädlichkeit der Bleichwaschmittel entstanden, so gaben die mitgeteilten Ergebnisse doch noch kein klares Bild über den quantitativen Verlauf des Faserangriffs. Die Ergebnisse waren unter sich zum Teil unstimmtig, wiesen große Schwankungen auf und verliefen vielfach in Widersprüchen: Es fehlte das Maß für den angerichteten Schaden und eine ausreichende Erklärung für die Abweichungen, die beim Arbeiten unter verschiedenen Verhältnissen zutage traten. Die Frage mußte deshalb nochmals im großen Maßstabe aufgenommen werden, Versuchsapparate und Versuchsmaterial mußten einwandfrei sein, und vor allem durfte die Sicherheit und Genauigkeit der Versuchsergebnisse nicht an dem Fehler der kleinen Zahl scheitern. Auf breiter Grundlage wurden diese Versuche unter meiner Leitung im Staatlichen Materialprüfungsamt ausgeführt. In mehr als zehn Jahren wurden von mir und meinen Mitarbeitern auf solche Weise über 150 ganze Versuchsserien (zum Teil bis zu 100 und 150 Wasch- und Bleichgängen) mit mehreren tausend Einzelversuchen ausgeführt. Verarbeitet wurden dabei Hunderte von Kilogrammen Wasch- und Bleichmittel, etwa 500–600 m Gewebe verschiedener Art (Baumwoll-, Leinen-, Halbleinenstoffe, gebleicht, gefärbt, buntgewebt, rein und künstlich angeschmutzt); Versuche mit amerikanischem, ägyptischem, indischem Baumwollgarn; Versuche mit Waschmaschinen verschiedener Systeme und solche auf rein laboratoriumsmäßiger Grundlage. Das auf solche Weise gewonnene Material könnte einen Band füllen und ist in seinem Gesamtumfang nicht veröffentlicht; nur gelegentlich sind die Endergebnisse, kurz zusammengefaßt, der Öffentlichkeit übergeben worden<sup>7)</sup>. Sehr wertvolle Beiträge zur Frage der Bleichwäscherei wurden unter anderm von Grün und Jungmann gebracht, die sich mit den meinigen im allgemeinen decken, sich stellenweise ergänzen und manche Unklarheit, die bis dahin geherrscht hatte, klärten. Insbesondere ist von Grün und Jungmann die bleichereitechnisch außerordentlich wichtige Erscheinung der schon von mir beobachteten „Blindgänger“ aufgeklärt worden. Ich hatte nämlich schon früher beobachtet, daß Perboratbleichwaschmittel mitunter versagen, d. h. weder in bezug auf Bleichwirkung noch auf Faserangriff zur Wirkung kommen. Grün und

Jungmann<sup>8)</sup> haben nach eigens geschaffener Methodik systematische Versuche über den Verbleib des aktiven Sauerstoffs ausgeführt, die für die Deutung des Bleichmechanismus von einschneidender Bedeutung geworden sind. Aus dem reichen Material dieser Forscher seien nachstehend einige wertvolle Zahlenwerte wiedergegeben, ohne an dieser Stelle im einzelnen auf die Methodik der Arbeit einzugehen. Tabelle 1 zeigt den Verbleib des aktiven Sauerstoffs eines Perboratbleichbades bei verschiedenen Wässern und sonst gleichbleibenden Bedingungen; Tabelle 2 zeigt die Verteilung des aktiven Sauerstoffes des Arbeitsbades bei verschiedenen Zusammensetzungen der Bleichwaschmittel und bei verschiedenen Wässern.

Tabelle 1.

Art des Wassers	a) In der Flotte verblieb. akt. Sauerstoff in % des Gesamtsauerstoffes des Bades	b) Verlust (als Gas entbunden) des akt. Sauerstoffes in %	c) Vom Fasersystem und Bad verbrauchter akt. Sauerstoff in %
Dest. Wasser	1,7	61,7	36,6
permutiert	0,0 <sup>o</sup>	1,9	49,0
"	0,5 <sup>o</sup>	10,6	52,4
"	3,2 <sup>o</sup>	29,3	34,8
Flußwasser	6,2 <sup>o</sup>	47,0	21,6
Brunnenwasser	10,5 <sup>o</sup>	60,3	8,1
"	14,5 <sup>o</sup>	69,1	5,3
			(aus der Differenz bestimmt)
			36,6
			49,1
			37,0
			35,9
			31,4
			31,6
			25,6

Tabelle 2.

Art des Wassers	Perborat	Kernseife	Wasserglas	Soda	Verteilung des Sauerstoffes in %		
					a) in Flotte	b) Verlust	c) Verbrauch
Dest. Wasser	0,925 g	1,9 g	—	—	—	20,3	79,7
"	0,4532 g	1,0 g	—	—	2,6	12,9	84,5
"	0,9486 g	—	7,5 g	—	20,4	56,2	23,4
"	0,9610 g	—	—	3,8 g	1,2	88,7	10,1
"	0,9496 g	1,9 g	7,5 g	—	0,6	6,7	92,7
"	0,960 g	—	7,5 g	3,8 g	—	65,2	34,8
Leitungswasser							
8° d. H.	0,4495 g	1,0 g	—	—	54,3	7,5	38,2
"	0,8957 g	1,9 g	7,5 g	—	94,9	4,7	—
"	0,9544 g	—	7,5 g	3,8 g	56,2	27,6	16,2

Bei Weglassung der übrigen, äußerst interessanten Grün-Jungmannschen Befunde lassen sich die Hauptkenntnisse aus diesen Versuchen in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen: 1. Der verfügbare aktive Sauerstoff der Bleichbäder verteilt sich je nach dem Wasser und der Zusammensetzung der Bäder nach einem wechselnden Schlüsselwert in drei Teile: a) in der Flotte verbleibender Teil; b) als Gas verlorengehender Teil; c) verbrauchter oder genutzter Teil. 2. Je nach den Verhältnissen können die einzelnen Teile innerhalb sehr großer Grenzen schwanken, und zwar bis zu mehreren 100 % vom Mindestwert ansteigen. 3. Hartes Wasser wirkt als Stabilisator (die Persalze bleiben bis zu einem gewissen Teil im Bade unzersetzt), bei weichem Wasser sind die Lösungen unterstabilisiert; hier ergeben sich die größten Verluste durch Gasentbindung. 4. Bei scheinbar zufriedenstellender Ausnützung der Persalze (in den günstigsten Fällen) wird ein Teil des Sauerstoffes außer vom Schmutzsubstrat auch von den übrigen Acceptoren, vor allem den Faserstoffen und der Seife, verbraucht. Nach den Berechnungen der genannten Forscher beträgt der Gesamtverbrauch im günstigsten Falle rund 70 % des verfügbaren aktiven Sauerstoffes; davon entfallen aber nur rund 20 % für die Reinigung selbst, während etwa 50 % vom Gewebe (Bildung von Oxycellulose) und von den oxydierbaren Bestandteilen des Waschmittels, vor allem von der Seife, verzehrt werden. Die restlichen 30 % gehen als Gas verloren, wie gesagt, im günstigsten Falle.

Ohne hier des näheren auf die Einzelheiten und vor allen Dingen auch auf die Methodik der Grün-Jungmannschen Arbeit eingehen zu können, muß von ihr gesagt werden, daß sie erstmalig ein grelles Schlaglicht auf den Mechanismus des Bleichwaschvorgangs wirft. Für diese glänzenden und nur mit Überwindung großer Schwierigkeiten ausgeführten Arbeiten muß die Fachwelt Adolf Grün zu größtem Dank verpflichtet bleiben. Durch seine Bemühungen wird unter anderm auch ein großer Teil der von anderer Seite gemachten Beobachtungen in das rechte Licht gesetzt und erst

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1918, S. 473 ff.; Seifenfabrikant 1919, S. 69 ff.

<sup>1)</sup> Seifensiederzeitung, Augsburg 1908, S. 1440; Dtsch. Färber-Ztg.; Chem. Ztg. 1908, Rep. S. 749.

<sup>2)</sup> Wäscherei-Zentralbl. 1912; Seifensiederzeitung 1913, S. 69.

<sup>3)</sup> Seifensiederzeitung 1918, S. 424; Seifenfabrikant 1918, S. 305 u. 331, 2. Auflage seines Werkes „Das Bleichen der Pflanzenfasern“, 1922, S. 183, 339.

<sup>7)</sup> Z. B. Heermann, Chem.-Ztg. 1918, S. 85, 337 ff.; Seifenfabrikant 1918, Heft 18–24; Textilberichte 1921 und 1922.

verstanden werden können, so unter andern die Erscheinung der „Blindgänger“. Zwar habe ich durch systematische Bleichversuche mit destilliertem und Leitungswasser, sowie mit destilliertem Wasser, dem verschiedene Mengen von Kalksalzen zugesetzt waren, schon früher die Beobachtung gemacht, daß bei weichem oder destilliertem Wasser eine erheblich geringere Bleichwirkung stattfindet, also der aktive Sauerstoff nicht ausgenutzt wird<sup>19)</sup>, doch sind die ganzen Zusammenhänge, zugleich in quantitativer Beziehung und im weiter gesteckten Rahmen erst durch Grün und Jungmann geklärt, verbreitert und in ihrer Bedeutung verallgemeinert worden, nachdem von ihnen zunächst die Untersuchungsmethodik geschaffen worden war.

(Schluß folgt)

## Über die Eisenlösung sauerstofffreier, natürlicher Wässer im Rohrnetz.

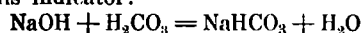
Von J. TILLMANS und B. KLARMANN.

(Fortsetzung v. S. 97.)

### Die analytischen Methoden.

#### Die Bestimmung der Kohlensäure.

Zur Bestimmung der freien Kohlensäure haben wir zwei Verfahren angewendet. Einmal die Titrationmethode mit  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator:



in der von Tillmans und Heublein<sup>19)</sup> vorgeschriebenen Ausführung. Dieses Verfahren ließ sich in den Fällen vorzüglich anwenden, wo es sich um die Auffindung der freien Kohlensäure bei Abwesenheit von Eisen handelte.

War Eisen zugegen oder waren sehr große Kohlensäuremengen vorhanden, so wurde die gewichtsanalytische Methode von L. W. Winkler<sup>20)</sup> vorgezogen. Sie beruht darauf, daß man die Kohlensäure durch Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Salzsäure in der Kälte austreibt und im gewogenen Kaliapparat auffängt.

Die Bestimmung der in Form von Bicarbonat vorliegenden Kohlensäure geschah stets durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure und Methylorange als Indicator: Eisenbicarbonat läßt sich genau wie jedes andere Bicarbonat titrieren.

#### Die Bestimmung des Eisens.

Aus den bereits angegebenen Gründen war es unmöglich, die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens durch das Volumen des entwickelten Wasserstoffes zu messen, ein Verfahren, das bei Untersuchungen über Metallaufösungen fast durchweg angewendet worden ist. Auch die andere Arbeitsweise, die Gewichtsabnahme des Metalles nach bestimmten Zeiten festzustellen, konnte keinen Erfolg versprechen, weil die angreifende Wirkung der Kohlensäure gegenüber anderen Säuren doch so gelinde ist, daß der Gewichtsverlust, den das Metall erleidet, durch Wägungen nicht genau genug angegeben werden könnte. Deshalb haben wir das in Lösung gehende Eisen als Maßstab für die Reaktionsgeschwindigkeit genommen und den Eisengehalt der Flüssigkeit titrimetrisch oder colorimetrisch bestimmt.

a) Die Titration wurde mit  $\frac{1}{100}$  n. Kaliumpermanganat<sup>21)</sup> vorgenommen. Diese bereitet man sich — zu sofortigem Verbrauch — jedesmal aus einer  $\frac{1}{10}$  n. gegen reinstes Natriumoxalat eingestellten Chamäleonlösung.

b) Als colorimetrische Bestimmungsmethode bei sehr kleinen Gehalten und zur Kontrolle diente die Bestimmung mit Rhodankalium, ausgeführt in Hefnerzylindern nach der Vorschrift von Tillmans<sup>22)</sup>.

### Ergebnisse.

Der Gesamtverlauf der Auflösung gestaltete sich, wie die Versuche bald lehrten, anders, als theoretisch vorauszusehen war. Um dies zu verstehen, sei zunächst an folgendes erinnert:

Durch ihren zweibasischen Charakter ist die Kohlensäure imstande, mit Eisen ein neutrales und ein saures Carbonat zu bilden. Während das letzte wegen seines großen Zersetzungsdruckes bisher nicht in festem Zustande erhalten werden konnte, ist das erste sowohl in kristallisierter (Eisenspat), als auch in amorpher Form bekannt. Amorphes Ferrocyanat von reinweißer Farbe ist durch seine Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff und seine Schwerlöslichkeit im Wasser ausgezeichnet.

Es war daher zu erwarten, daß es bei der Eisenauflösung in demselben Augenblick ausfallen würde, wo sein Löslichkeitsprodukt über-

schritten wurde. Der Wert dieser Konstanten war zwar für das kristallisierte Salz, nicht aber für das amorphe bekannt. Wir haben daher seinen Wert bestimmt. Der Weg, ihn experimentell zu ermitteln, ergibt sich, wenn man die Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf das System Ferrocyanat, Kohlendioxyd und Wasser anwendet. Man gelangt so, wie H. Smith<sup>23)</sup> ausführlich ableitete, schließlich zu nachstehender Formel:

$$\frac{[\text{Fe}^{++}]}{\sqrt[3]{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \sqrt[3]{\frac{K_1 \cdot K_2}{4 \cdot K_3}} = K$$

Hierin ist  $K_1$  die erste,  $K_2$  die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure,  $K_3$  die Löslichkeitsproduktkonstante von Ferrocyanat,  $K$  die Gleichgewichtskonstante des Systems. Die Gleichung sagt uns folgendes: Die Konzentration des Eisenions ist der dritten Wurzel aus der Konzentration der vorhandenen freien Kohlensäure proportional oder anders ausgedrückt: Eisenbicarbonat braucht, um in Lösung überhaupt bestehen zu können, eine ganz bestimmte, rechnerisch angebbare Menge freier Kohlensäure. Diese Kohlensäure löst natürlich Eisenbicarbonat nicht mehr auf.

Ist  $K$  experimentell bestimmt, so findet man das Löslichkeitsprodukt von Ferrocyanat zu:

$$[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = K_3 = \frac{4 \cdot K_1 \cdot K_2}{K^3}$$

Es mußte also zunächst die Konstante  $K$  durch Versuche festgelegt werden. Zu diesem Zwecke stellten wir reines, basisches Ferrocyanat unter Luftabschluß dar.

Das gewonnene Salz wurde unter Ausschluß von Luft (Stickstoffatmosphäre) in 1 l fassende Glasflaschen gebracht, die mit luftfreier Kohlensäurelösung verschiedensten Gehaltes vollständig gefüllt waren. Diese Flaschen blieben alsdann 1–2 Tage in drehender Bewegung. Sie waren dabei in einen Holzkasten eingespannt, der — um eine wagerechte Achse beweglich — von einem Elektromotor angetrieben wurde.

Nach dieser Zeit bestimmten wir die Menge des Eisens oder der Bicarbonatkohlensäure durch Titration. Die beiden Methoden lieferten durchweg übereinstimmende Werte. Die freie Kohlensäure ergab sich als Differenz aus der Gesamt- und der Bicarbonatkohlensäure. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle enthalten. Temperatur 18°:

Tabelle 1.

Fe mg/l	Millimole	CO <sub>2</sub> mg/l	Millimole	K
15,2	0,2722	2,5	0,0568	0,708
22,3	0,3993	8,0	0,1818	0,705
30,0	0,5372	19,2	0,4363	0,708
44,3	0,7933	63,7	1,4476	0,701
52,6	0,9420	102,5	2,3293	0,711
61,3	1,0977	168,0	3,8178	0,702
66,4	1,1891	211,7	4,8110	0,704
70,6	1,2643	258,5	5,8744	0,701
76,8	1,3753	332,1	7,5470	0,701
78,4	1,4040	351,5	7,9870	0,702
83,5	1,5490	454,6	10,3307	0,710
94,2	1,6870	611,2	13,8900	0,702
103,8	1,8589	796,0	18,0890	0,708
110,4	1,9770	970,7	22,0590	0,705

Mittel: 0,705

Die Spalten geben an: Erstens das gelöste Eisen in mg/l, zweitens die gleichen Werte umgerechnet auf Millimole, drittens die noch vorhandene freie Kohlensäure in mg/l, viertens die gleichen Werte in Millimolen, fünftens die Konstante  $K$  bezogen auf Millimole.

Rechnet man in Molen, so erhält die Konstante  $K$  den Wert  $7,05 \cdot 10^{-3}$ . Nun war:

$$[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = K_3 = \frac{4 \cdot K_1 \cdot K_2}{K^3}$$

Wir setzen

$$K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$$

$$K = 7,05 \cdot 10^{-3}$$

Daraus ergibt sich:

$$K_3 = 2,7 \cdot 10^{-10}$$

als Löslichkeitsprodukt des amorphen Ferrocyanates bei 18°. H. Smith (a. a. O.) fand für das kristallisierte Salz den Wert:

$$3,453 \cdot 10^{-11} \text{ bei } 30^\circ.$$

<sup>23)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 879 [1918].

<sup>19)</sup> Heermann, Mitt. Staatl. Materialprüfungsamt 1909, Heft 5, 6, Destilliertes und Wasserleitungswasser bei Bleichversuchen.

<sup>20)</sup> Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 24, 429 [1912].

<sup>21)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. 42, 735 [1903]; vgl. auch J. Tillmans, Die chem. Untersuch. v. Wasser u. Abwasser 1915, Wilh. Knapp in Halle a. S.

<sup>22)</sup> Vgl. J. Tillmans, a. o. O. S. 240.

<sup>23)</sup> a. a. O. S. 117.