

ein, den Unsicherheiten und Fälschungen der Malmaterialien ein Ende zu machen. Zu dem Behufe sollte nach meinem Vorschlag an Stelle der schon 1886 aufgestellten „Normalfarbentabelle“ ein „Deutsches Farbenbuch“ in Art des deutschen Arznei- oder des deutschen Nahrungsmittelbuches geschaffen werden. Die Vorarbeiten dazu führten zu wesentlichen Meinungsverschiedenheiten zwischen Erzeugern und Händlern einerseits, Verbrauchern andererseits, die erst 1912 durch einen Schiedsspruch eine keinen Teil befriedigende Lösung fanden. Das deutsche Farbenbuch kam bisher nicht zustande; 1913 schied Keim freiwillig aus dem Leben, das seinem großen Willen nur Enttäuschungen gebracht hatte — und 1914 begann unser Kampf mit der Welt.

Die später vorgesehenen Bearbeiter traten zurück; seit zwei Jahren habe ich versucht, mit der Schriftleitung der Technischen Mitteilungen auch die Herausgabe des deutschen Farbenbuches zu fördern. Es soll heuer mit dem Druck begonnen werden.

Inzwischen haben sich aber die durch die wiederholt versuchte Inverkehrbringung nicht gekennzeichnete Teerfarben hervorgerufenen Befürchtungen der Künstlerschaft, die im Reichswirtschaftsverband bildender Künstler Deutschlands sich eine machtvolle Vertretung geschaffen haben, zum Rufe nach einem „Künstlerfarbengesetz“ verdichtet, mit dessen Vorarbeiten Prof. Doerner betraut wurde. Entwürfe, sowohl für ein allgemeines, wie für ein Sonderbestimmungen für Künstlerfarben enthaltendes Farbengesetz, habe ich inzwischen auf Grund der bisher vorliegenden Beschlüsse in den „Technischen Mitteilungen für Malerei“ 1922, Nr. 9/10 u. 1923, Nr. 1, veröffentlicht. Die Künstler verlangen mit Recht, daß als Künstlerfarbmittel nur stoffechte, richtig bezeichnete, brauchbare Werkstoffe in den Handel kommen. Das gleiche verlangen auch die gewerblichen Maler, bei denen gemischte und verschnittene Farben in großen Mengen gebraucht werden.

Ob das „Farbenbuch“ als Niederschreibung der bestehenden „Handelsgebräuche“, oder ein „Farbengesetz“ als Erlass bestimmter Vorschriften sich durchsetzt, läßt sich heute nicht sagen. Wer die Verhältnisse nicht nur nach der wissenschaftlichen und technischen Seite, sondern auch in geschäftlicher Beziehung eingehend kennt, der weiß die vielfachen Schwierigkeiten zu würdigen.

Wie ersichtlich, kann sich das Farbenbuch oder Farbengesetz nur mit der Sicherung der Werkstoffe befassen, während der Gemälderwerber auch gegen Verstöße wider die anerkannten Regeln der Malkunst gesichert sein möchte. Die fortschreitende Arbeitsteilung und die Unlust der Künstler, sich mit der Aufbereitung ihrer Werkstoffe zu befassen, hat es mit sich gebracht, daß sich zwischen Rohstoffgewinner und Farbmittelverbraucher heute ganze Erwerbskreise einschoben, die wir zur chemischen Industrie rechnen.

Da sind vor allem nach den Bergwerken und Erdgruben die Erd- und Mineralfarbenfabriken, welche diese Erden und Mineralien aufbereiten, mahlen, schlämmen, rösten, brennen, trocknen und sichten. Es sind die Metallfarbenfabriken, welche Metalle und Metallegierungen zu Blättchen schlagen oder zu Bronzen verarbeiten.

Die Erzeugung chemischer, künstlicher unorganischer Farben beschäftigt zahlreiche, teilweise große Werke, z. B. Bleiweiß-, Zinkweiß-, Lithopone-, Ultramarin- usw. Fabriken. Ein gesondertes Gebiet bearbeiten Fabriken, welche Pflanzen- und Tierfarbstoffe aus deren Rohstoffen ausziehen oder aus organischen Stoffen Ruß bereiten.

Von größter Bedeutung ist die Erzeugung künstlicher organischer Farbstoffe geworden, welche zum Teil in Form ihrer „Lacke“ zum Teil aufgenommen von Füllstoffen zu Malfarben werden.

Dazu kommen dann alle die chemischen Betriebe, welche Binde-, Lösungs-, Trockenmittel u. dgl. herstellen, also Ölmühlen, Firnisiedereien, Harzschmelzen, Reinigungsanlagen für flüchtige Öle, Lackfabriken, Spiritusbrennereien, Benzin-, Benzol-, Tetralin- u. dgl. Fabriken, Leim-, Pflanzenleim-, Kaseinfabriken usw. Aus allen diesen Betrieben beziehen dann wieder jene „Farbenfabriken“ ihre Rohstoffe, welche gebrauchsfertige oder angeriebene Farben, also Mischungen von Farbmitteln mit Bindemitteln, herstellen.

Daran schließt sich ein reger und gut organisierter Groß- und Kleinhandel. Man muß sich über diese weite Verzweigung klar sein, wenn man die Bedeutung eines Farbenbuches oder Farbengesetzes richtig einschätzen will. Soll es doch nicht nur die Interessen einer Verbrauchergruppe schützen, sondern der Welt vor Augen führen, daß deutsche Erzeugnisse klar und wahr sind; nicht nur den Künstler vor unliebsamen Überraschungen sichern, sondern auch der deutschen Farbenindustrie Schutz vor unlauteren Elementen geben.

Parallel gerichtete Bestrebungen verfolgt der Normenausschuß für das graphische Gewerbe in Leipzig, der dem Normenausschuß der deutschen Industrie in Berlin angegliedert ist. Nach meinem Entwurf wird das Farbenbuch oder Farbengesetz auf alle farbenver-

brauchenden Techniken ausgedehnt, wozu es natürlich in einen allgemeinen und in Sonderteile zu fassen ist, welche Künstlerfarben, Anstrichfarben, Druckfarben, Schmelzfarben, Gemengefarben und Färbearbstoffe behandeln.

[A. 7.]

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

Von Prof. Dr. P. HEERMANN.

Abteilungsleiter der Textilabteilung am Staatliche Materialprüfungsamt.

(Schluß von Seite 103.)

Für die allgemeine Frage der Beurteilung der Gewebeschädigung durch die Sauerstoffbleichwäsche kristallisiert sich aus diesen Arbeiten auch die eine große Schlußfolgerung heraus, daß diese Frage durch Anstellung einzelner Versuche überhaupt nicht beantwortet werden kann, daß hierfür vielmehr ein sehr umfangreiches Material zugrunde gelegt werden muß, die Ergebnisse aus Hunderten von Versuchsreihen, mit den verschiedensten, praktisch vorkommenden Arbeitsbedingungen, aus denen das wahrscheinliche Mittel zu ziehen ist. Einzelversuche entbehren also des allgemeinen Wertes für die Gesamtfrage, und auch der Einwand eines einzelnen Herstellers eines Bleichwaschmittels, daß sein Erzeugnis, nach seinen Vorschriften angewandt, unschädlich wirke, ist insofern völlig hinfällig, als die praktischen Arbeitsverhältnisse nicht nur in bezug auf das jeweils zur Verfügung stehende Betriebswasser, sondern auch in bezug auf die nominellen Arbeitsvorschriften ständig den größten Schwankungen unterliegen und bei diesem Gewerbegebiet unterliegen müssen. Im Lichte dieser Erkenntnisse scheinen die von mir und meinen Mitarbeitern vorher erwähnten langjährigen Versuche besonders geeignet zu sein, ein allgemeines Bild über diesen wahrscheinlichen, durchschnittlichen Verfall unserer, der Bleichwäsche unterworfenen Pflanzenfaser, der Baumwolle und des Leinens, zu entwerfen.

Ehe ich nunmehr zu diesen Durchschnittsergebnissen übergehe, seien einige Worte über den Maßstab gesagt, nach dem die Gewebeschädigungen oder der „Sauerstofffraß“, wie ich ihn genannt habe, gemessen wird. Der Zerfall oder Abbau einer Faser kann auf chemischem oder mechanischem Wege — durch Messung des Rückganges seiner ursprünglichen Festigkeit oder Haltbarkeit — gemessen werden. In der Prüfungstechnik wird allgemein der letztere Weg eingeschlagen, weil er zuverlässiger ist und unmittelbar die Leistung des Versuchsmaterials zum Ausdruck bringt. Bei Erzeugnissen der Wollindustrie hat man auch versucht, den Abbau der Faser durch Abreibe- oder Scheuerversuche zu bestimmen, doch haben sich allgemein gültige Verfahren noch nicht ausgebildet; auch sind sie bei Baumwoll- und Leinenerzeugnissen weniger angebracht, weil bei ihnen die Abreibung in der Praxis nicht die Rolle spielt wie bei den Wollstoffen. Ganz allgemein kann dagegen gesagt werden, daß der Verschleiß der Pflanzenfasergewebe dynamometrisch sehr gut kontrollierbar ist. Ferner ist die dynamometrische Messung naturgemäß in der Form oder dem Zustande vorzunehmen, in der das Versuchsmaterial beansprucht wird, also Gewebe im Zustande des Gewebes, nicht aber etwa in Form der Garne, aus denen sie entstanden sind, noch viel weniger in Form der Einzelfasern, die letzten Endes die Garne bilden. Derartige Versuche haben bereits zu argen Enttäuschungen geführt, so daß man den unbequemen und schwierigeren Weg der Gewebeprüfung zu wählen hat. Außer der Festigkeit wird die Dehnbarkeit als wichtige mechanische Konstante ermittelt, ferner auch die Glätte, der Glanz der Faser und ähnliches. Hierbei ist zu betonen, daß die Festigkeit selbst allen anderen Eigenschaften vorausgeht, und jene sekundären Begleiterscheinungen nur bei sonst gleichen oder annähernd gleichen Festigkeitseigenschaften ausschlaggebend sein können. Bei der Herstellung der meisten Textilerzeugnisse wird die Festigkeit im Mittel etwa doppelt bis zweieinhalbfach so groß bemessen, als sie bei der Inanspruchnahme der Ware mindestens sein muß (100—150 % Sicherheitskoeffizient). Ohne eine allgemeingültige Regel hierfür aufzustellen, kann man also wohl sagen, daß ein Gebrauchsstoff als verschlissen gilt, wenn er in bezug auf seine Festigkeit auf etwa 50 %, höchstens aber auf 40 % seiner Anfangsfestigkeit gesunken ist. In der Praxis wird jedes Wäsegewebe aber nicht nur in der Wäscherei oder Bleicherei leiden, sondern auch beim Tragen oder sonstigen Gebrauch. Die eigentliche Abnutzung sollte gerade im Gebrauch stattfinden, der Verschleiß durch Wäsche und Bleiche sollte möglichst Null sein. Diese „Abnutzungsquote“, wie ich sie nenne, durch das Tragen wird bei den technischen Wasch- und Bleichversuchen nicht berücksichtigt, sie gilt als feststehender Wert, der in allen Fällen als konstante Größe hinzukommt. Der Ausdruck „Abnutzungsquote“ sagt genau, was vor sich geht. Wie bei jeder Maschine werden bestimmte, stark in Anspruch genommene Teile mehr

<sup>1)</sup> Siehe A. Eibner, Die Normalfarbenskala, München 1915; A. Munkert, Die Normalfarben, Stuttgart 1905.

verbraucht als die übrigen: Fasern oder Haare fallen aus, die äußere Decke wird durch Abreibung dünner, schilfert gewissermaßen ab, wird fadenscheinig; Sekrete, Licht, Wärme greifen bestimmte Stellen mehr an als andere und einzelne Zellen oder Teile derselben gehen zugrunde. Abnutzungsquote und Waschwirkung müssen also scharf unterschieden werden.

In bezug auf die Versuchsausführung selbst sei nur ganz allgemein betont, daß sie sich durchweg an die Praxis anpaßte. In fast allen Fällen ist derart verfahren worden, daß führende Marken der betreffenden Wasch- und Bleichwaschmittel (nicht künstlich für die Versuche zusammengestellt) im Handel aufgekauft und meist nach den Vorschriften der Hersteller verwendet worden sind. Die Versuche wurden zum größten Teil in regulären Haushaltsmaschinen bis zu 50 Liter Inhalt ausgeführt, unter Berücksichtigung der erforderlichen Flottenverhältnisse, also der Maschinenfüllung und der Stückgrößen der Gewebeabschnitte (es wurden z. B. teilweise bis zu 18 „Hemdgrößen“, das sind umsäumte Stoffstücke, auf einmal in einer Maschinenfüllung gewaschen). Außer diesen rein praktischen Arbeitsverhältnissen wurden nur wenige ad hoc ausgeführte Versuche den ersteren beigelegt; zu diesen gehören die Versuche mit reinem Perborat. Diese Versuche sollten aber nur erhärten, daß der schädigende Bestandteil der Bäder in der Tat der Sauerstoffträger war, und nicht etwa, wie früher vielfach fälschlich angenommen wurde, Alkalien, Wasserglas und ähnliches. In diesem Falle betrug der Sauerstoffgehalt der Bäder etwa 0,1%; hier war auch die Zahl der Versuche nur klein, und so erheben gerade diese Begleitversuche weder Anspruch auf große Zuverlässigkeit (im Sinne eines wahrscheinlichen Mittels aus den verschiedensten Arbeitsbedingungen), noch auf Anpassung an die Praxis. Ich habe diese Versuche trotzdem in meine Kurvenzeichnungen aufgenommen, weil sie in der Tat vielsagend sind. Der Sauerstoffgehalt der übrigen Bäder betrug im Mittel 0,008–0,01%, im Liter waren also 0,08–0,1 g aktiver Sauerstoff anwesend. Dieses Verhältnis entspricht genau der Praxis der Bleichwäscherei. Ich brauche wohl kaum besonders zu erwähnen, daß die technischen Hilfsmittel des Materialprüfungsamtes einwandfrei (beste geeichte Maschinen), daß die Beobachter durch langjährige Erfahrung bestens geschult waren und daß die Messungen ein ungewöhnliches Maß von Geduld und Ausdauer erforderten. Man muß nur bedenken, daß für eine einzige der zahlreichen Kurven manchmal Hunderte von Punkten gemessen wurden. Jeder Punkt war wieder das Resultat von meist zehn Einzelmessungen.

Aus dem Labyrinth von Tausenden von Zahlen können uns zu klarem Schauen nur die Kurven herausführen. Nachstehend werden deshalb die Hauptergebnisse kurz in Form von Diagrammen wiedergegeben, ohne daß an dieser Stelle über die Versuchsausführung noch mehr berichtet wird.

Im Laufe meiner Untersuchungen habe ich noch die interessante Beobachtung gemacht, daß sich angeschmutzte Gewebe unter Umständen anders verhalten als reine, und zwar, daß vor allem bei Gegenwart von Katalysatoren neben der durchgehenden Faserschwächung sich auch eine örtlich scharf begrenzte Schwächung der Faser bemerkbar macht, die in besonderen Fällen leicht bis zur Durchlöcherung des Gewebes gehen kann. Versuche haben gezeigt, daß vor allem Kupferspuren, in geringerem Grade auch Manganspuren, in der Sauerstoffbleiche, allerdings auch in der Chlorbleiche, geradezu verheerend wirken und vollständig starkes Gewebe durch eine einzige Behandlung an den mit den Katalysatoren vergifteten Stellen durchlöchern können. Hierbei genügen — wie Versuche zeigten — wenige Hunderttausendstel eines Milligramms Kupfer, das z. B. in Form von Kupferoxyd in der Faser haftet. Dieser „lokale Sauerstofffraß“ im Bleichgut ist in der Praxis eine längst bekannte und beklagte, typische Erscheinung gewesen, ohne daß sich die beteiligten Kreise bis dahin Rechenschaft über dieselbe ablegen und Abhilfe dagegen schaffen konnten: zum Teil vollständig neue und noch gar nicht mechanisch beanspruchte Wäsche kam mitunter mit kleineren oder größeren Löchern behaftet aus der Bleiche heraus; kennzeichnend ist solche Wäsche daraufhin im Volksmunde als „Maschinengewehrwäsche“ bezeichnet worden. Später brachte auch Kind<sup>10)</sup> einen wertvollen Beitrag zu dieser Frage des lokalen Sauerstofffraßes im Sinne meiner Beobachtungen, nur daß er diese Erscheinung hauptsächlich bei der Fabrikchlorbleiche beobachtet hat.

Die Hauptergebnisse meiner vorstehend graphisch dargestellten Untersuchungen lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen:

1. Baumwollgewebe erweisen sich gegen die Einflüsse der Wasch- und Bleichmittel durchweg als merklich widerstandsfähiger als Leinengewebe.

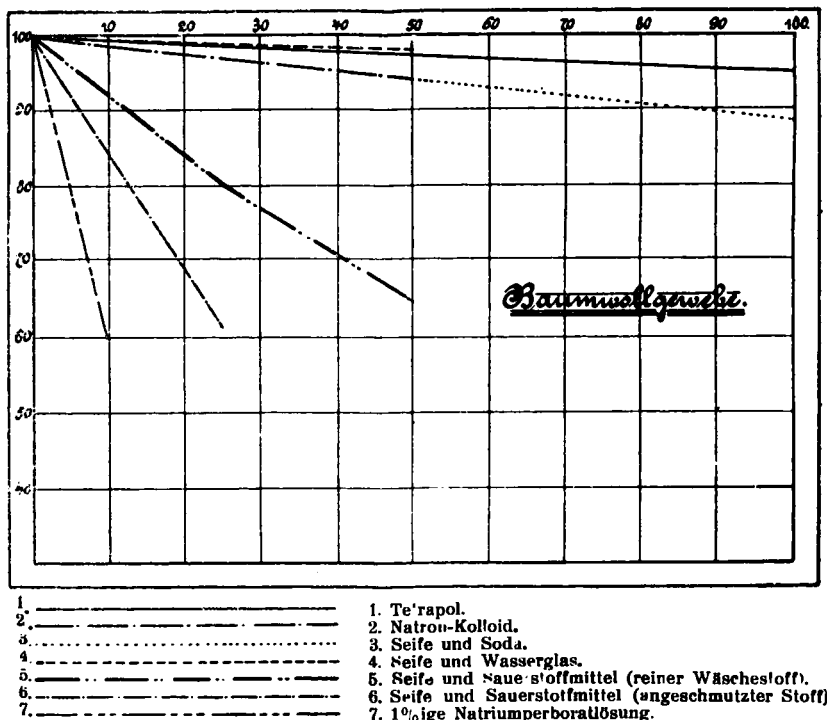


Fig. 1. Wagerechte: Anzahl Wäschen oder Bleichen.  
Senkrechte: Relative Festigkeiten.

2. Sauerstofffreie Waschmittel (Seife und Soda, Tetrapol, selbst ätznatronhaltige Waschmittel) bewirken selbst nach 50 maligem Waschen zwar eine nachweisbare, aber immer noch geringe Halt-

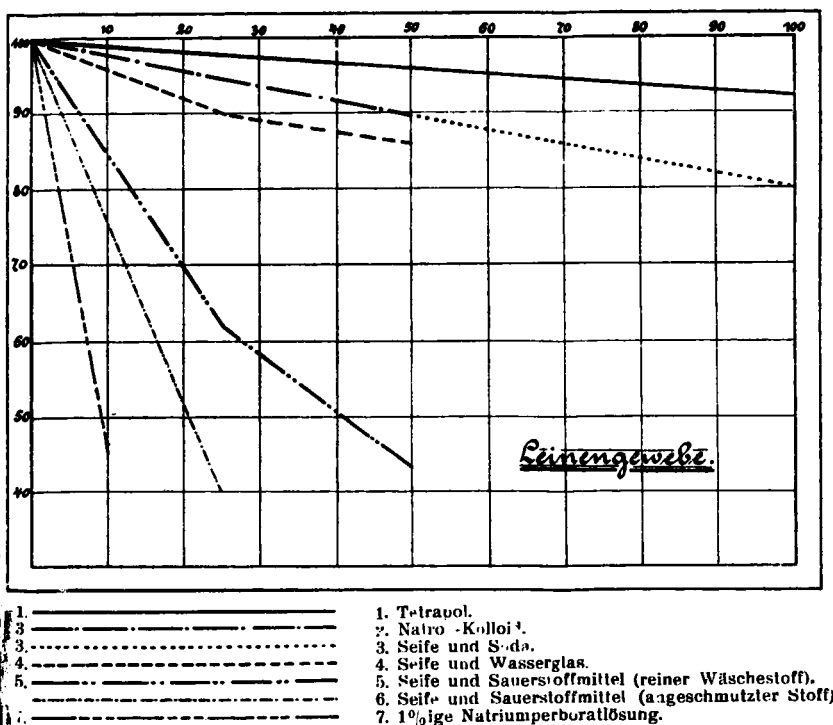


Fig. 2. Wagerechte: Anzahl Wäschen oder Bleichen.  
Senkrechte: Relative Festigkeiten.

barkeitsabnahme der Baumwoll- und Leinengewebe. Im Vergleich zu der natürlichen, nicht systematisch meßbaren, aber erfahrungsgemäß geschätzten Abnutzung im Gebrauch sind diese Verluste nur gering und können ohne Bedenken als Tribut für die Reinigung in Kauf genommen werden.

3. Sauerstoffwaschmittel bewirken im Mittel aus Hunderten von praktisch durchgeführten Versuchen eine um mehrere 100 % größere Gewebschädigung als sauerstofffreie Waschmittel. Der Abfall der

<sup>10)</sup> Textilberichte 1922, S. 131, Bleichschäden im Leinen durch Metallverunreinigungen.

Haltbarkeit ist bei Baumwollgeweben erheblich, bei Leinengeweben sehr erheblich. Die Abnutzung der Gewebe wird dabei sehr beträchtlich beschleunigt. Die ermittelten Durchschnittsverluste erscheinen bedeutend genug, um Anlaß zum Aufsuchen von Mitteln zu geben, die das Bleichen wirtschaftlicher gestalten.

Sehr umfassende und wertvolle Untersuchungen über „Gewebschädigungen durch Wasch- und Bleichmittel“ veröffentlichten bereits vor mir im Jahre 1917 Grün und Jungmann<sup>11)</sup>. Sie stellten sich weniger die Aufgabe, den durchschnittlichen Haltbarkeitsverlust der Gewebe zu ermitteln, als vielmehr im einzelnen die Frage zu lösen, unter welchen Arbeitsbedingungen und in welchem Maße Schäden auftreten. Die Versuche mit Baumwoll- und Leinengeweben bezweckten unter anderm die Lösung folgender Probleme: 1. Einfluß des harten und 2. des weichen Wassers; 3. Einfluß einzelner Wasch- und Bleichmittel (Kernseife, Soda, Wasserglas, Perborat); 4. Einfluß der Kombinationen von Wasch- und Bleichmitteln; 5. Einfluß heißer Behandlung; 6. Einfluß kalter Behandlung usw. Unter Weglassung äußerst lehrreicher Einzelheiten, die hier zu weit führen würden, kommen die genannten Forscher bezüglich des Perborateinflusses auf die Gewebeschädigung zu dem Ergebnis: „Die Wirkung eines jeden einzelnen perborathaltigen Gemisches im Vergleich zu der des entsprechenden perboratfreien Waschmittels ist derart, daß die absoluten Festigkeitsabnahmen bei Gegenwart von Perborat fast in allen Fällen bedeutend größer sind als bei Verwendung perboratfreier Waschmittel. Der größte Abfall in der Festigkeit, die relativ größte Schädigung durch den Perboratzusatz, zeigt sich bei Seife, geringere bei Soda, die geringste bei Wasserglas“.

Da die Bleichwaschmittel in der Regel in Kombination mit Seife hergerichtet werden (schon um den Waschwert der Erzeugnisse zu heben), so ergibt sich daraus die ungeeignetste Kombination des Perborats in den Bleichwaschmitteln des Handels. Hieraus ergibt sich weiter ganz allgemein, wie verfehlt es ist, zwei oder mehr Agentien gemeinsam wirken zu lassen, die verschiedene optimale Arbeitsbedingungen haben. Bei Verwendung der Bleichwaschmittel, bei denen es sich in erster Linie um das Waschen handelt oder handeln sollte, kann man diese optimalen Bedingungen des gleichzeitig vor sich gehenden Bleichens in bezug auf Temperatur, Arbeitsdauer, Wasser, eventuellen Zusatz von Katalysatoren oder Stabilisatoren usw. natürlich nicht mehr frei wählen, weil die für das Waschen erforderlichen Vorbedingungen innerhalb enger Grenzen liegen.

Erwähnt sei schließlich noch die Arbeit von Kollmann<sup>12)</sup>, der systematische Versuche mit Wasserstoff- und Natriumsuperoxyd, sowie mit Natriumperborat anstellte und auf Grund seiner Versuche auch zu dem Ergebnis kommt, daß „mit der Sauerstoffwirkung unter allen Umständen, gleichgültig welcher Quelle der Sauerstoff entstammt, eine Faserschwächung eintritt“. In quantitativer Beziehung lassen sich aber diese und die Grün-Jungmannschen Ergebnisse mit den meinigen nicht ohne weiteres vergleichen, da sich diese meist auf einzelne Reihen beziehen, während die von mir mitgeteilten Gesamtergebnisse die Mittel aus sehr zahlreichen Reihen darstellen, im übrigen auch vielfach eine andere Arbeitsmethodik und verschiedene Arbeitsbedingungen zugrunde gelegt waren. Es genügt aber der Hinweis darauf, daß die genannten Autoren, ebenso wie ich, die Sauerstoffkombinations-Bleichwäsche für die Gewebe aus Baumwolle und Leinen nicht für zuträglich erachten.

Auf zahlreiche andere, meist gelegentliche feuilletonistische Veröffentlichungen über diese Frage kann hier nicht eingegangen werden, weil sie kein ernst zu nehmendes Versuchsmaterial lieferten und außerdem zum allergrößten Teil nicht von unbeteiligter Seite in die Fachpresse zu Propagandazwecken gebracht worden sind. Vielfach fehlt überhaupt jedes Tatsachenmaterial und jede sachliche Grundlage für das abgegebene Urteil. So schreibt z. B. ein Beobachter: „... Nach dem Auswringen war die Wäsche zum Trocknen fertig. Ich selbst habe mich bei jedem einzelnen Stück davon überzeugt, daß es tadellos sauber war und keinen Sauerstofffraß zeigte...“ Anderswo heißt es: „Ein Sauerstofffraß wurde nicht beobachtet, obwohl die Wäsche zum Teil Rostflecke aufwies.“ Ein Sachverständiger suchte den Beweis der Unschädlichkeit der Sauerstoffwaschmittel dadurch zu erbringen, daß er angeblich ein Frotteehandtuch, das bei Bedarf nur mit Persil gewaschen wurde, 68 Wochen im Gebrauch hatte. Demgegenüber hat es bei den vorgenannten Forschern und bei mir langjähriger, zäher und mühseliger Arbeit bedurft, bevor ein Schlußurteil abgegeben wurde.

Die wissenschaftliche, unbefangene Forschung hatte jedenfalls übereinstimmend festgestellt, daß erstens die Baumwoll- und Leinewäsche durch die Sauerstoffbleichwaschmittel auf die Dauer erheblich geschädigt wird und daß zweitens die Kombination „Seife-Perborat“

zu verwerfen ist. Mit Erledigung dieser Frage trat automatisch die zweite auf: Kann die Bleiche, sofern nicht auf sie verzichtet wird, in faserschonenderer Weise durchgeführt werden und gegebenenfalls wie? Sollte das nicht der Fall sein, so könnte bedingungsweise die Faserschädigung durch die genannte Bleichwäsche als etwas Unvermeidliches hinzunehmen sein. Aber auch dann dürfte das wertvolle Edelmateriale nicht wahllos dem Verfall ausgesetzt werden, vielmehr müßte es nur bei tatsächlichem Bleichbedarf, ausnahmsweise und mit Vorsicht, nach dem als schädlich erkannten Verfahren behandelt werden. Daß die Verluste, die durch die Bleichwäscherei entstehen, nicht unvermeidlich sind, geht bereits aus dem Gesagten hervor: Da sowohl das Bleichen als auch das Waschen, jedes für sich, seine optimalen Arbeitsbedingungen hat, brauchen diese Operationen nur getrennt, d. h. einzeln vorgenommen zu werden. Ganz naheliegenderweise wurde mein Augenmerk aber auch auf die alte Chlorkalk- oder Hypochloritbleiche hingelenkt. Es mußte entschieden werden, wie sich diese alte, zum Teil in Verruf gekommene Bleiche im Vergleich zu der Bleichwäsche verhält.

Da ausreichende systematische Versuche über die Faserschädigung durch die Chlorbleiche nicht vorliegen, mußten auch diese Versuche im großen Maßstabe ausgeführt werden. Zunächst mußte ermittelt werden, ob und in welchem Grade Hypochlorite bei einer gegebenen Arbeitsweise im Vergleich zu reinen Waschmitteln und zu Bleichwaschmitteln die Faser schädigen. Dann mußte erforscht werden, von welchem Einfluß dabei die wichtigsten Arbeitsfaktoren, Bleichzeit, Bleichkonzentration und Bleichtemperatur sind. Bei diesen sehr langwierigen Versuchen konnte ich mich mit Recht auf die Baumwollfaser beschränken, da nach allen bisherigen Erfahrungen zwischen dieser und der Leinenfaser eine gewisse Parallelität besteht. Um so größerer Wert wurde auf längere Versuchsreihen (bis zu 50 Bleichgängen), sowie auf möglichst exakte Durchführung der Versuche und möglichst gleichmäßiges Versuchsmaterial gelegt, was bei Textilstoffen (zumindest in der heutigen Zeit) nicht immer sehr leicht ist. Im Gegensatz zu meinen oben besprochenen Bleichwaschversuchen wurden die Chlorbleichversuche laboratorienmäßig durchgeführt, d. h. mit nur mehreren Meter großen Gewebeabschnitten, aber unter Berücksichtigung der technisch wichtigen Umstände, wie Flottenverhältnis und ähnliche. Verwendet wurde ausschließlich reines, vorgebleichtes Baumwollgewebe. Diese Abweichung vom praktischen Bleichen ist meines Erachtens ganz einwandfrei, solange nicht die Bleichwirkung, sondern der Einfluß auf die Haltbarkeit des Versuchsmaterials Gegenstand der Untersuchung ist, zumal nach den bisherigen Erfahrungen und insbesondere auch nach den Grün-Jungmannschen Ermittlungen die Faser selbst immer, auch bei angeschnittenem Gewebe, als Acceptor auftritt und bei ungleichmäßiger Verteilung der Schmutzstoffe naturgemäß auftreten muß. Schließlich dient als Vergleichsbasis die Haltbarkeitsabnahme auch von reinem, vorgebleichtem Stoff, der mit den Vergleichs-, Bleich- und Waschmitteln behandelt worden ist. Wegen der Einzelheiten und der Arbeitsmethodik sei auf die diesbezüglichen Veröffentlichungen von mir und H. Frederking<sup>13)</sup> verwiesen. Hier seien die Endergebnisse wegen Raumangels am besten durch die graphischen Darstellungen wiedergegeben, in denen überall auf den Wagerechten die Anzahl der Wäschen und Bleichen, auf den Senkrechten die relativen Festigkeiten abgetragen sind. Aus nachstehenden sechs Kurvenbildern sind zu sehen: 1. Einfluß der Calciumhypochloritbleichflotten im Vergleich zu reinen Wasch- und Bleichwaschmitteln; 2. Einfluß der Bleichzeit von Hypochloritbleichflotten; 3. Einfluß der Bleichkonzentration und 4. Einfluß der Bleichtemperatur der Chlorflotten auf die Haltbarkeit der Baumwollgewebe.

Die Hauptergebnisse lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen:

1. Die Chlorbleiche (Hypochloritbleiche), kalt, nicht zu konzentriert und von nicht zu langer Dauer, ist viel unschädlicher als gemeinhin angenommen wird. Im besonderen bewirkt sie a) nur einen nicht erheblich größeren Haltbarkeitsverlust der Baumwollfaser als normale, bleichfreie Wäsche, b) einen viel geringeren Festigkeitsrückgang als die Sauerstoffbleichwäsche.

2. In bezug auf die Bleichzeit wird der relativ größte Haltbarkeitsverlust in der ersten Viertel- bis halben Stunde bewirkt. Alsdann beginnt die Reaktion gleichförmig zu verlaufen, indem (den ersten schnellen Abfall während der ersten Viertelstunde abgerechnet) der Versuchsstoff pro Bleichstunde und 50 Bleichgänge je 6 % seiner Haltbarkeit einbüßt.

3. Mit Erhöhung der Bleichflottenkonzentration um das Doppelte steigt die Haltbarkeitsabnahme im Mittel um rund das Dreifache. Hieraus geht hervor, daß die Konzentration von größerem Einfluß auf die Haltbarkeit des Stoffes ist als die Bleichzeit.

<sup>11)</sup> Seifenfabrikant 1917, Heft 39—48.

<sup>12)</sup> Mitt. Forschungsinstitut f. Textilind., Wien 1921, S. 16ff.

<sup>13)</sup> Heermann und Frederking, Textilberichte, Mannheim 1921, S. 249, 277, 395, 428, 453; 1922, S. 61, 465.

4. Von noch einschneidenderem Einfluß ist die Bleichtemperatur: Hier wird die Faserschädigung bei Erhöhung um je  $7,5^{\circ}\text{C}$  verdoppelt. Es erscheint von Interesse, daß die allgemein beobachtete Regel, nach der fast alle chemischen Vorgänge durch Erhöhung der Temperatur

aber durch gründliches Spülen, nötigenfalls durch geringe Dosen eines Antichlormittels im letzten Spülbade beseitigt werden.

In neuerer Zeit haben sich die Ozonisierungsapparate, insbesondere durch die Bemühungen der Firma Siemens & Halske, erheblich entwickelt und bereits einen gewissen Eingang in die Dampfwäschereien gefunden. Es war deshalb von größtem Interesse, im Anschluß an meine bisherigen Bleichstudien auch die Einwirkung dieses Bleichmittels auf die Faser kennenzulernen. Da diese Versuche laboratoriumsmäßig nicht ausgeführt werden konnten, wurden sie in einem technischen Betriebe unter meiner Mitwirkung vorgenommen, und zwar in der Weise, daß nicht angeschmutzte, gebleichte Baumwollstoffe im technischen Be-

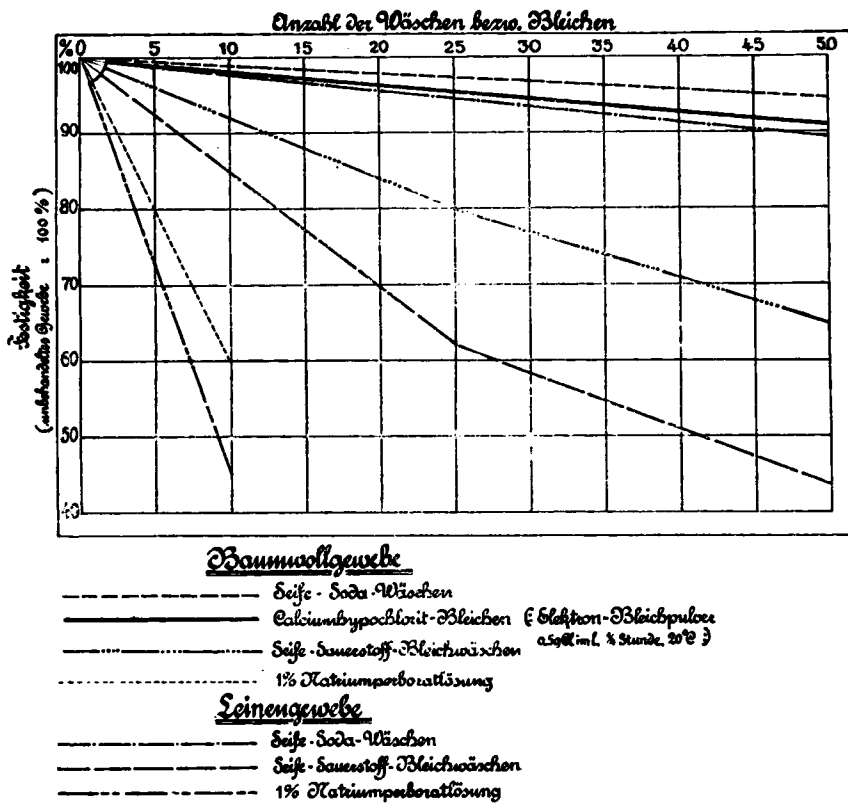
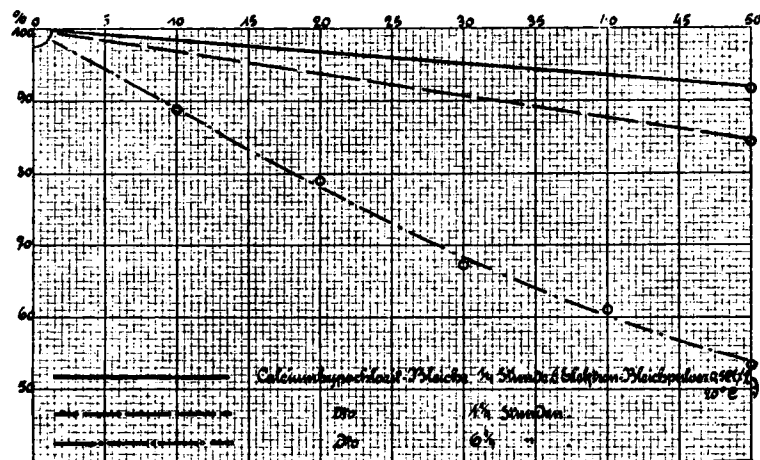


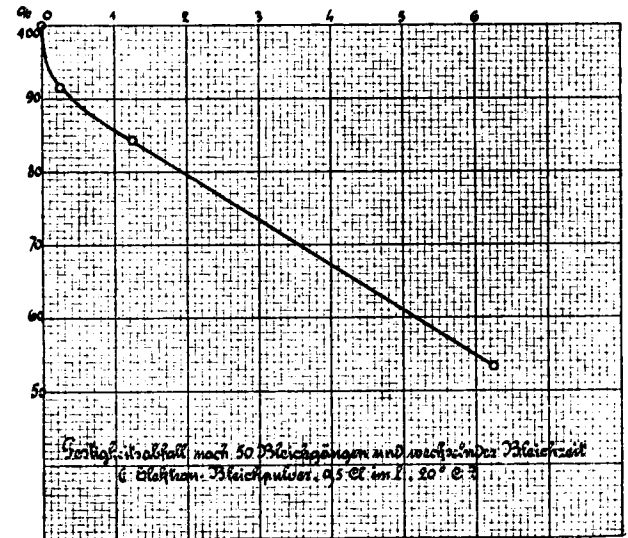
Fig. 3.

um je  $7-8^{\circ}\text{C}$  um etwa das Doppelte beschleunigt werden, auch für die nicht in Lösung befindliche Cellulose zutrifft. Dies erklärt auch, warum Sauerstoffbleichmittel, die heiß angewandt werden, so viel schädlicher wirken als kalte Hypochloritbleichlaugen: Die Cellulose wird in der Kälte (ohne Aktivierungsmittel, wie Katalysatoren, Licht und ähnliches) durch verdünnte Sauerstoffbäder nur in sehr geringem Grade angegriffen, in der Hitze dagegen in viel höherem Maße.

Die eingangs gestellte Frage, ob es in Anbetracht der ungünstigen Wirkung der Bleichwaschmittel andere Bleichverfahren gibt, die keine oder erheblich geringere Faserschädigung zur Folge haben, kann nach

Fig. 4. Wagerechte: Anzahl der Bleichen.  
Senkrechte: Relative Festigkeiten.

vorstehenden Ergebnissen dahin beantwortet werden, daß die Sauerstoffwäsche mit großem Vorteil durch die Chlorbleiche ersetzt werden kann. Es ist hierbei nur zu beachten, daß die die Faserschwächung fördernden Faktoren, wie Bleichzeit und Bleichkonzentration, an der untersten Grenze des Erforderlichen gehalten werden und daß unter allen Umständen kalt, d. h. etwa bei gewöhnlicher Lufttemperatur gebleicht werden soll. Die einzige Gefahr, die die Pflanzenfaser hierbei bedrohen könnte, besteht lediglich in Rückständen von Hypochlorit in der Faser, die sich nachträglich allmählich zersetzen und eine Schwächung der Faser verursachen können. Diese Gefahr kann

Fig. 5. Wagerechte: Bleichzeit in Stunden.  
Senkrechte: Relative Festigkeiten.

triebe gemeinsam mit dem Wasch- und Bleichgut des Betriebs maschinenmäßig behandelt und daß nach je zehn Wasch- oder Bleich-

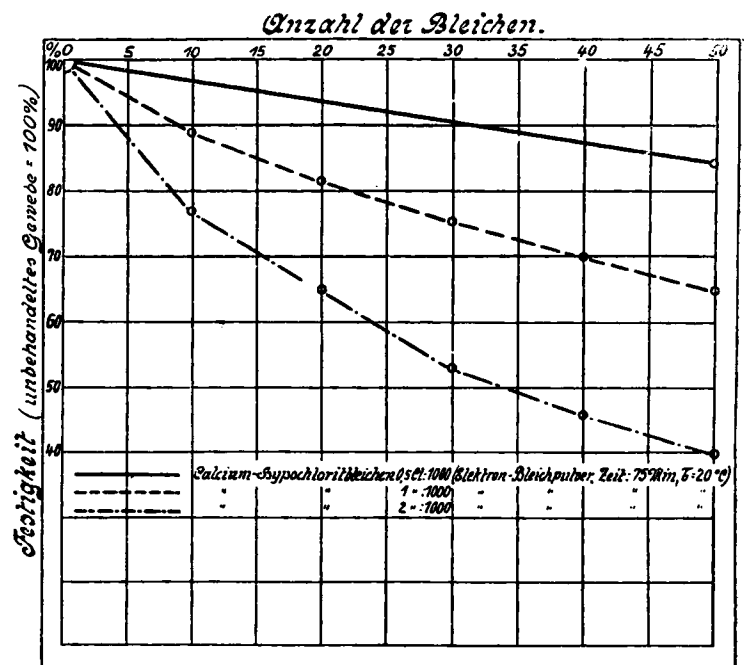


Fig. 6.

gängen Stichproben entnommen und dynamometrisch geprüft wurden. Als Vergleichsbasis mußte hier naturgemäß diejenige Schädigung der Baumwollgewebe gewählt werden, welche bei der gleichen Behandlung in den gleichen Maschinen und mit den gleichen Hilfsmitteln — bis natürlich auf die Ozonbehandlung selbst — eintrat, d. h. es mußte von der ermittelten Faserschädigung der Versuchsstücke durch den Gesamtprozeß die Maschinenabnutzungsquote in Abzug gebracht werden, um den Einfluß der Ozonisierung allein einwandfrei zum Ausdruck zu bringen. Nachstehende graphische Darstellung zeigt den Abfall der Festigkeit, d. h. die Haltbarkeitsabnahme der Baumwollgewebe bis zur 50. Behandlung mit und ohne Ozonisierung. Aus den



Ergebnissen geht hervor, daß die Ozonbehandlung unter den gewählten Arbeitsbedingungen einen erheblich geringeren Einfluß auf die Haltbarkeit der Baumwollgewebe ausübt als die Sauerstoffbleichwäsche, und daß auch die Ozonbleichung, ebenso wie die Chlorbleichung, der

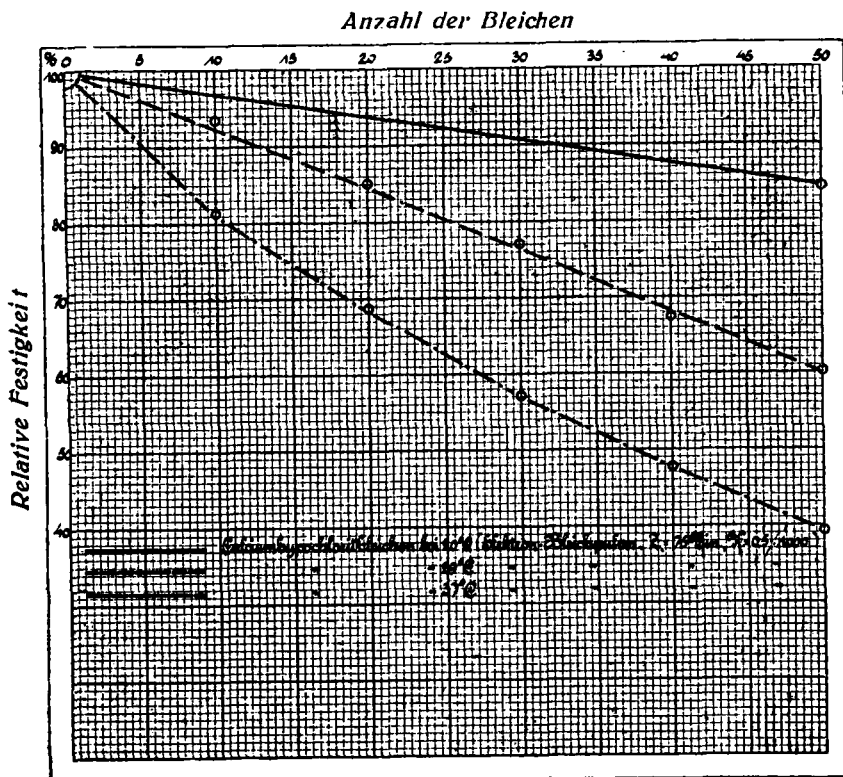


Fig. 7.

Sauerstoffbleichwäsche in bezug auf Faserschädigung erheblich vorzuziehen ist<sup>14)</sup>. Die Kurve zeigt nebenbei noch die Einwirkung verschiedener Nebenfaktoren, der Dampf- mangel, der Zentrifuge usw., worauf hier aber nicht im einzelnen eingegangen werden kann.

Zum Schluß sei noch auf die wirtschaftliche Bedeutung der ganzen Frage kurz eingegangen. Wie bereits nebenher erwähnt, kann man annehmen, daß ein Wäschestück im Durchschnitt spätestens bei einem Festigkeitsrückgang um 60%, also nach Rückgang der Anfangsfestigkeit auf etwa 40%, verbraucht ist, d. h. in diesem Zustande den verlangten Anforderungen im allgemeinen nicht mehr genügt. Die von anderer Seite gemachte Annahme, daß die Gebrauchsfähigkeit noch bei 20–30% der Anfangsfestigkeit ausreichend ist, dürfte meines Erachtens in dieser ganz allgemeinen Form sicherlich nicht zutreffen. Unter Zugrundelegung der von mir im Mittel festgestellten Faserschädigung durch die Sauerstoff-Waschbleichmittel

<sup>14)</sup> Näheres s. P. Brettschneider, Deutsche Wäschereizeitung 1921, S. 796, Bleichmethoden unter besonderer Berücksichtigung des Ozonverfahrens, und Heermann in einem demnächst erscheinenden Aufsatz.

von reiner und schmutziger Wäsche (Baumwoll- und Leinenwäsche), sowie des mittleren Flottenverhältnisses, der Flottenkonzentration und des Verhältnisses vom Baumwoll- zum Leinenverbrauche vor dem Kriege (7 : 1) läßt sich nun annähernd berechnen (die Berechnungsart selbst kann hier wegen des beschränkten Raumes nicht näher dargelegt werden), daß 1 kg aktiver Sauerstoff etwa 30 kg Wäschefaser (Baumwolle und Leinen im Verhältnis ihres Verbrauches) vernichtet. Hierbei werden aber nicht nur die Rohstoffe selbst, sondern auch die gesamten mitinvestierten Herstellungskosten (Löhne, Materialien der Veredelung, Maschinenabnutzung usw.) vergeudet, so daß in Wirklichkeit ein Mehrfaches des auf den Rohstoff allein berechneten Betrages verlorengeht. Der absolute Betrag der vernichteten Werte läßt sich weiterhin am besten aus dem Schätzwert des Wäschebestandes ableiten.

Bei Beginn des Krieges wurde dieser Wäschebestand im Deutschen Reiche von der Reichsbekleidungsstelle auf rund 6 Milliarden Goldmark berechnet. Bei vorsichtiger Schätzung des mittleren Jahresverbrauches an Bleichwaschmitteln und unter Zugrundelegung der Vernichtungszahl 30, werden jährlich mindestens 2–3% dieses Gesamtbetrages, d. h. jährlich für mindestens 120–180 Millionen Goldmark, an Wäschematerial durch schädliche Wasch- und Bleichmittel vorzeitig vernichtet.

Nach Leimdörfers<sup>15)</sup> Schätzung betrug der Bestand der Leib-, Tisch- und Bettwäsche im Juni/Juli 1922 nur noch 450 Milliarden Papiermark oder (bei dem damaligen Wechselkurs) etwa 3 Milliarden Goldmark. Sowohl diese als auch die Schätzung der Reichsbekleidungsstelle (6 Milliarden Goldmark) erheben selbstverständlich keinen Anspruch auf völlige Genauigkeit; sie sind übrigens auf verschiedenen Grundlagen errechnet worden. Treffen aber beide Schätzungen annähernd zu, so würde sich aus diesen Zahlen ergeben, daß unser Wäschebestand vom Jahre 1914 bis zum Jahre 1922, also in rund acht Jahren, auf die Hälfte zurückgegangen ist. Dieser Rückgang ist zwei Umständen zuzuschreiben: a) der faserschädigenden Behandlung durch Wasch- und Bleichmittel, b) dem natürlichen Verschleiß und der Volksverarmung, welche letztere es der großen Volksmasse unmöglich gemacht hat, Ersatz für die verbrauchte Ware zu beschaffen. Anteilmäßig würden diesen beiden Faktoren folgende Werte anheimgefallen sein:

a) (Unter Zugrundelegung einer jährlichen Verminderung des Wäschebestandes durch Wasch- und Bleichmittel um 2–3 %, oder im

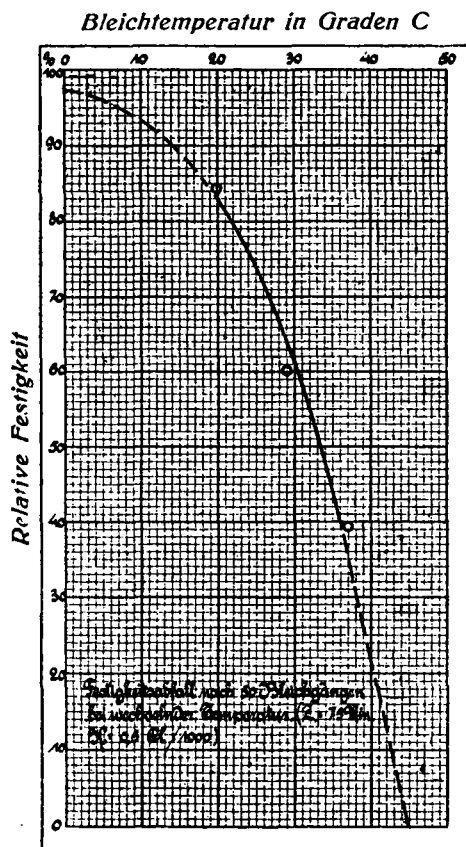
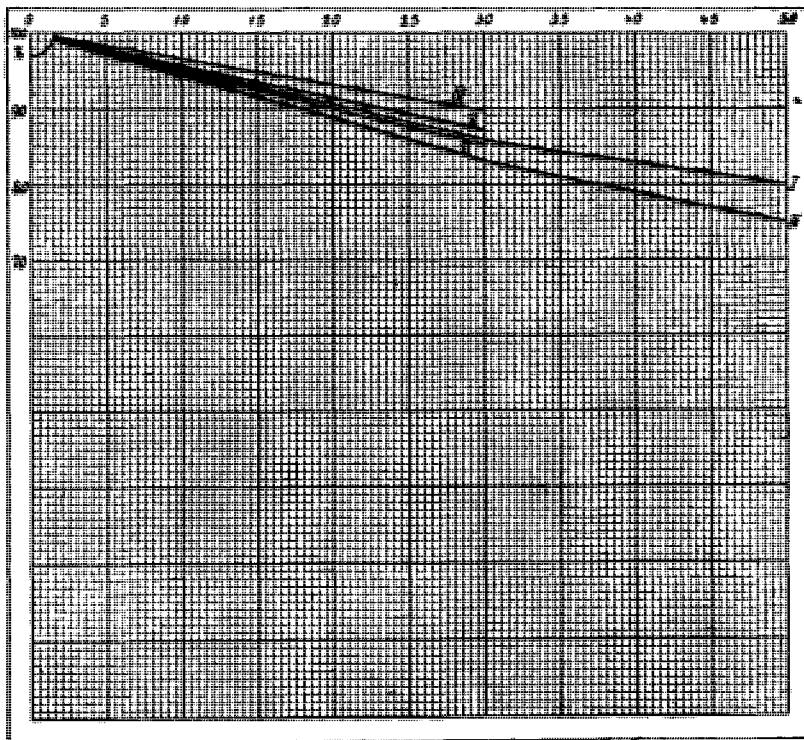


Fig. 8.

Fig. 9. Wagerechte: Anzahl Wäschen und Bleichen.  
Senkrechte: Relative Festigkeiten.

Mittel um 2,5 %, s. oben)  $8 \times 2,5 = 20$  % von 6 Milliarden = 1,2 Milliarden Goldmark durch Wasch- und Bleichmittel,

b) Rest des Fehlbetrages, d. h.  $50 - 20$  % = 30 % von 6 Milliarden

<sup>15)</sup> Seifensiederzeitung 1922, S. 521, Zur Sauerstoffverwendung in Waschmitteln.

= 1,8 Milliarden Goldmark durch natürlichen Verschleiß und die Volksverarmung.

Wenngleich, wie gesagt, diese Zahlenwerte nicht mit mathematischer Genauigkeit bewiesen werden können, so geben sie doch ein ungefähres Bild des Verfalls unseres Wäschebestandes durch unzweckmäßige und faserschädigende Wasch- und Bleichbehandlung und gewähren einen trostlosen Ausblick auf die zukünftige Gestaltung unserer Textilfaserwirtschaft.

[A. 1.]

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

Von J. TILLMANS und B. KLARMANN.

(Fortsetzung von Seite 104.)

### Einfluß der Zeit.

Tabelle 3.

Im Liter 483,3 mg Kohlendioxyd; Oberfläche = 20,3 cm<sup>2</sup>; a = 5,4915; etwa 3 m = 0,8070 g feinsten Draht.

t	Fe	x	a - x	h'	k
50	61,0	1,0924	4,3976	12,1	—
58	68,5	1,2267	4,2633	10,4	0,0045
70	78,0	1,3968	4,0932	8,8	0,0045
78	83,6	1,4970	3,9930	8,0	0,0045
90	91,5	1,6386	3,8514	7,1	0,0045
98	96,0	1,7192	3,7708	6,6	0,0045
110	103,0	1,8445	3,6455	5,9	0,0046
118	107,0	1,9161	3,5739	5,6	0,0046
130	113,0	2,0236	3,4664	5,1	0,0047
138	117,0	2,0953	3,3947	4,8	0,0048
150	122,0	2,1848	3,3052	4,5	0,0048
158	126,0	2,2564	3,2336	4,3	0,0049
170	131,0	2,3460	3,1440	4,0	0,0049
178	134,3	2,4050	3,0850	3,8	0,0050
190	139,5	2,4981	2,9919	3,6	0,0046

Mittel: 0,0047

Der über 190 Stunden sich erstreckende Versuch zeigt die Auflösung von insgesamt 139,5 mg Eisen. Bei der Bewertung dieser Zahl — dies gilt auch für die späteren Reihen — ist nicht zu vergessen, daß es sich um eine Konzentrationsangabe handelt. Die absolut gelöste Menge ist bedeutend kleiner, da das Flaschenvolumen nur 285 cm betrug; es sind 39,8 mg, also rund 5%, die der 807 mg schwere Draht an Gewicht verloren hat. Äußerliche Veränderungen sind mit bloßem Auge nicht wahrnehmbar. Es haben sich weder Vertiefungen noch Höcker ausgebildet. Die Auflösung der Oberfläche erfolgte also in parallelen Schichten, und die Größe der von der Säure benetzten Fläche, die nach der für einen Zylinder gültigen Formel berechnet wurde, durfte demnach als gleichbleibend angesehen werden. Daß dies in der Tat der Fall war, daß ferner unsere früheren Überlegungen über den Zusammenhang zwischen Lösungsgeschwindigkeit und H-Ionen gehalt zutrafen, ergab die Berechnung des Koeffizienten k. Wie man sieht, erweist er sich, während h' von 12,1 auf 3,6 sinkt, als hinreichend konstant; die Zahlen schwanken um den Mittelwert 0,0047.

Tabelle 4.

Im Liter 979,8 mg Kohlendioxyd; Oberfläche = 20,3 cm<sup>2</sup>; a = 11,1330 etwa 3 m = 0,8070 g feinsten Draht.

t	Fe	x	a - x	h'	k
17	41,5	0,7438	10,3892	41,9	—
26	66,2	1,1854	9,9476	25,2	0,0047
40	89,6	1,6039	9,5291	17,8	0,0044
50	101,9	1,8247	9,3083	15,3	0,0043
60	114,2	2,0455	9,0875	13,3	0,0044
70	123,3	2,2082	8,9248	12,1	0,0043
80	133,7	2,3940	8,7390	11,0	0,0044
100	151,2	2,7080	8,4250	9,3	0,0045
112	159,7	2,8590	8,2740	8,7	0,0044

Mittel: 0,0044

Der Angriff erfolgte hier wegen des höheren Kohlensäuregehaltes von 979,8 mg bedeutend rascher. Innerhalb 112 Stunden gingen 159,7 mg Eisen in Lösung. Trotzdem ist auch hier die Konstanz von k befriedigend. Sein Wert ist im Mittel = 0,0044, also etwas kleiner als vorher.

Tabelle 4a. (Kalkhaltiges Wasser.)

Im Liter 439 mg freies Kohlendioxyd; 24,8 mg Bicarbonat CO<sub>3</sub> als Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Oberfläche = 20,3 cm<sup>2</sup>; etwa 3 m feinsten Draht = 0,8070 g; a = 4,988; b = 0,2818.

t	Fe	x	a - x	h'	k
22	56,5	1,0111	3,9769	8,6	0,0083
48	87,0	1,5573	3,4307	5,1	0,0087
70	105,1	1,8428	3,1052	3,8	0,0088
99,5	124,0	2,2200	2,7680	3,0	0,0089
122	135,3	2,4232	2,5648	2,5	0,0089
145	144,1	2,5800	2,4080	2,2	0,0087
160	149,3	2,6730	2,3150	2,1	0,0086
173	153,2	2,7428	2,2452	1,9	0,0085

Mittel: 0,0087

Auch bei calciumbicarbonathaltigem Wasser erhalten wir also eine völlige Konstanz für k. Daß der Wert hier nicht derselbe ist wie bei den beiden vorigen Versuchen, sondern etwa doppelt so groß, erklärt sich daraus, daß hier neuer Eisendraht verwendet wurde. In dieser Hinsicht leitet also der Versuch schon über zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen.

### Einfluß des Materials.

Bei dem Verbrauch des Eisendrahtes zu Versuchszwecken ist uns mehrfach aufgefallen, daß Drahtstücke aus verschiedenen Packungen — obwohl von gleicher Dicke — dennoch verschiedenes mechanisches Verhalten zeigten, indem sie dem Aufwickeln zu Spiralen ungleichen Widerstand entgegensetzten. Es war daher vorauszu sehen, daß dieser Unterschied in bezug auf Biegsamkeit und Elastizität sich auch in chemischer Hinsicht bemerkbar machen würde. Im folgenden ist daher anderer Draht als in den vorigen Versuchen (Tabelle 3 und 4) verwendet worden.

Die erwartete Änderung spiegelt sich in den neuen Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten wider. In Tabelle 5 nimmt k mit 0,0094 einen mehr als doppelten Betrag an, während er in Tabelle 6 mit 0,0064 nur etwa das anderthalbfache ausmacht.

Tabelle 5. (Anderer Draht als bei Tabelle 3 und 4.)

Im Liter 792 mg Kohlendioxyd; Oberfläche = 20,3 cm<sup>2</sup>; a = 9,001 etwa 3 m = 0,8070 g feinsten Draht.

t	Fe	x	a - x	h'	k
48	90,0	1,6271	7,3739	13,6	—
60	114,9	2,0570	6,9440	10,1	0,0092
71	132,4	2,3710	6,6300	8,4	0,0093
85	150,6	2,6963	6,3047	7,0	0,0092
93,5	160,9	2,8823	6,1187	6,4	0,0093
110	177,8	3,1814	5,8166	5,5	0,0093
123	192,4	3,4285	5,5725	4,9	0,0096
135	201,2	3,6030	5,3980	4,5	0,0096
144	207,7	3,7190	5,2820	4,3	0,0096

Mittel: 0,0094

Tabelle 6. (Anderer Draht als bei Tabelle 3, 4 und 5.)

Im Liter 374,2 mg freies Kohlendioxyd; Oberfläche = 20,3 cm<sup>2</sup>; a = 4,2518; etwa 3 m = 0,8070 g feinsten Draht.

t	Fe	x	a - x	h'	k
28,5	55,2	0,9879	3,2639	9,9	—
40	66,9	1,1971	3,0547	7,6	0,0063
50	75,3	1,3482	2,9036	6,5	0,0064
60	82,1	1,4702	2,7816	5,7	0,0063
72	89,6	1,6039	2,6479	5,0	0,0063
80	93,6	1,6735	2,5783	4,6	0,0062
90	98,7	1,7665	2,4853	4,2	0,0062
100	103,8	1,8595	2,3923	3,9	0,0063
110	108,4	1,9409	2,3109	3,6	0,0063
120	112,9	2,0233	2,2285	3,3	0,0064
140	120,1	2,1500	2,1018	2,9	0,0063
160	126,6	2,2663	1,9855	2,6	0,0064

Mittel: 0,0063

### Einfluß der Oberfläche.

An ein und demselben Draht verschiedener Länge ist der Einfluß der Oberfläche studiert worden. In der Rechnung haben wir jene Größe dadurch in den Koeffizienten k eingeschlossen, daß wir (willkürlich) die Fläche des 3 m langen 0,807 g schweren Drahtes als Einheit wählten.