

Die Versuche sind schwierig reproduzierbar zu gestalten, d. h. unter gleichen Bedingungen gleiche Ausbeute zu erzielen.

Die Annahme, der Formaldehyd würde im Entstehungszustand mit dem vorhandenen oder durch Reduktion entstandenen Schwefeldioxyd eine Sulfitverbindung eingehen oder mit beigemischtem Ammoniak die Bildung von Hexamethylentetramin (vgl. E.P. 156136 von Plauson) ergeben und dadurch weitgehend dem Zerfall oder der weiteren Oxydation entzogen werden, erwies sich als unrichtig. Ähnliche Beobachtungen machten Blair und Wheeler (l. c.). Einmal wurde Methan in der üblichen Weise mit Luftsauerstoff oxydiert (Tabelle 12, Versuch Nr. 1), dann in Gegenwart von Ammoniak (Versuch Nr. 2 und 3).

Tabelle 12.

Nr.	Temperatur	l/Stund.	% CH <sub>4</sub> im Gemisch	Abgas enthält	Gramm HCOH	Prozent HCOH
1	550°	1,54	20	0,6 CO <sub>2</sub> 3,76 CO	0,00854	1,74
2	550°	1,50	20 mit NH <sub>3</sub>	0,10 CO <sub>2</sub> 1,69 CO	—	—
3	550°	1,50	20 mit NH <sub>3</sub>	0,10 CO <sub>2</sub> 1,50 CO	—	—

Die quantitative Bestimmung von Hexamethylentetramin nach Stüwe (Lunge-Berl., Chem.-Techn. Untersuchungs-Methoden 1923, III, S. 1123) verlief negativ. Im kälteren Teil der Reaktionsröhre schied sich ein rotbrauner fester Körper aus, in den noch kälteren

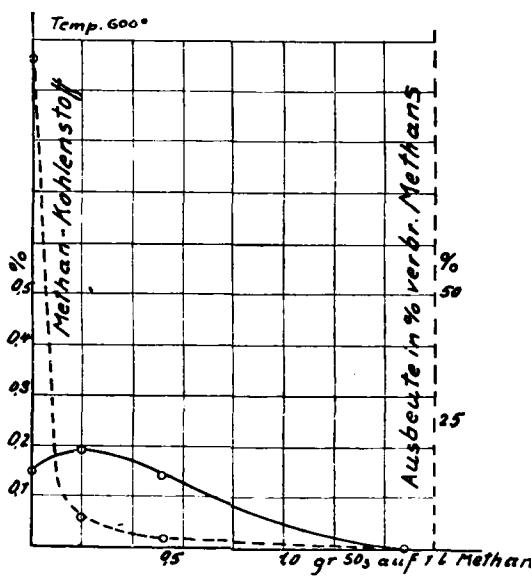


Fig. 14.

Zonen kondensierte sich eine hellgelbe Flüssigkeit von aminartigem Geruch. Die gleichen Produkte wurden erhalten, wenn man Hexamethylentetramin im Methanstrom erhitze. Schon bei 400° setzte Bildung eines flüssigen Kondensats ein, die bei der bei den vorstehenden Versuchen angewandten Minimaltemperatur von 550° nennenswert wurde. Die Flüssigkeit erwies sich als Monomethylamin. Formaldehyd war in geringen Mengen vorhanden. Hexamethylentetramin fehlte vollkommen. Das Zurückgehen des Kohlendioxyd- und des Kohlenoxydgehaltes der Abgase nach Tabelle 12 weist auf eine primäre Bindung des entstandenen Aldehyds durch Ammoniak hin.

Methylalkoholdampf übt ebenso wenig wie Ammoniak eine besondere Schutzwirkung auf den primär gebildeten Formaldehyd aus. Wenn die technische Formaldehyderzeugung aus Methylalkohol verhältnismäßig sehr gute Ausbeuten (bis etwa 70%)<sup>22)</sup> ergibt, so ist dies dem Umstande der niedrig zu haltenden Verbrennungstemperatur (etwa 450°) im Gegensatz zu der bei der direkten Methanverbrennung anwendbaren tiefsten Temperatur (etwa 550°) zu danken. Es fehlt bislang an Kontaktstoffen, die die Methanverbrennung zu Formaldehyd bei Temperaturen der Methylalkoholverbrennung mit technisch ausreichend großer Geschwindigkeit bewirken würden. Deren Auffindung bedeutet die technische Lösung des Methan-Formaldehydproblems.

<sup>22)</sup> Die in der Technik der Formaldehyderzeugung erzielten Ausbeuten sind ganz gewiß nicht die dem Gleichgewicht entsprechenden. Berechnet man die Kp-Werte auf Grund der z. B. von Orloff („Formaldehyd“) wiedergegebenen Ausbeutziffern, so ergeben sich wesentlich höhere Werte für Kp als die Theorie verlangt, die dem Umstande zuzuschreiben sind, daß ein ganz beträchtlicher Anteil des Methylalkohols unzersetzt die Kontaktmasse verläßt.

Einige Versuche, Methan mit Stickoxyden zu oxydieren, wurden ebenfalls ausgeführt. Sie haben nur qualitativen Charakter, da es zurzeit an einer zuverlässigen Trennungsmethode von Formaldehyd und salpetriger Säure mangelt. Es wurde festgestellt, daß Stickstoffdioxyd bei 350° mit Methan zu reagieren beginnt, bei höheren Temperaturen als 500° fanden Explosions statt. Die den Reaktionsraum verlassenden Gase wurden mit Wasser gewaschen. In der wässrigen Lösung konnten Formaldehyd, salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak nachgewiesen werden. Beim Eindampfen der Waschlösung wurde ein gelblicher kristallisierter Rückstand erhalten, der bei etwa 120° schmolz, äußerst hygroskopisch war und beim Glühen Kohlenstoffabscheidung gab. Der Rückstand ergab keine Aldehydreaktionen mit Fuchsinschwefigsäure und Resorcinatronlauge, auch war Hexamethylentetramin nicht nachzuweisen.

#### Zusammenfassung:

1. Es wurde der Versuch gemacht, die bei der partiellen Methanoxydation zu beobachtende Formaldehydbildung theoretisch klarzulegen.

2. Bei der partiellen Verbrennung von Methan mit Luftsauerstoff wurden bei den angewandten Versuchsbedingungen bei einmaligem Reaktionsablauf maximal 1,8% des angewandten Methankohlenstoffs in Formaldehyd-Kohlenstoff übergeführt, 32,4% in Kohlenoxyd-Kohlenstoff, 2,45% in Kohlendioxyd-Kohlenstoff, 63,35% des Methan-Kohlenstoffs bleiben als solcher erhalten.

3. Bei der Oxydation des Methan mit Schwefeldioxyd konnte kein Formaldehyd erhalten werden.

4. Bei der Oxydation des Methans mit Schwefeltrioxyd wurden optimal 0,5% Methan-Kohlenstoff in Formaldehyd-Kohlenstoff übergeführt. Bei sehr starkem Methanüberschuß konnte die Verbrennung ohne Bildung anderer Produkte als Formaldehyd, der in geringer Konzentration gebildet wurde, beobachtet werden.

5. Die Verbrennung des Methans mit Stickstoffdioxyd ergab Formaldehydbildung.

6. Versuche, den Formaldehyd im Entstehungszustand als Sulfitverbindung oder als Hexamethylentetramin zu binden, waren ergebnislos.

[A. 51.]

## Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes bei der Bleiche pflanzlicher Faserstoffe mit Hypochloriten.

Von Prof. Dr. C. G. SCHWALBE und Dr. H. WENZL.

Mitteilung aus der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie in Eberswalde.

(Eingeg. 25.4. 23.)

Bei den in der Praxis der Zellstoff- und Papierfabriken üblichen Bleichverfahren haben sich im Laufe jahrelanger Erfahrung gewisse Ausführungsvorschriften empirisch ergeben, die wohl in den einzelnen Betrieben verschieden, in ihrem wesentlichen Inhalt sich aber auf bestimmte gemeinsame Regeln zusammenführen lassen. Wie überall in der Technik ist auch für den Papierfachmann die äußerste Ersparnis an Kraft und Arbeit, an Zeit und Chemikalien Grundbedingung. Daneben spielt eine möglichst hoch anzustrebende Ausbeute an Fertigfabrikat und eine einwandfreie Beschaffenheit desselben eine hervorragende Rolle. Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die Verfahren zur Bleiche pflanzlicher Faserstoffe einmal auf ihre gemeinsamen Grundzüge, so kann man sagen, daß jede Maßnahme, die den Bleichvorgang beschleunigt, ohne dabei Ausbeute, Qualität oder Chemikalienverbrauch ungünstig zu beeinflussen, zweckmäßig erscheint.

So hat sich, wie wir an anderer Stelle<sup>1)</sup> zeigen konnten, herausgestellt, daß folgende Maßnahmen zweckmäßig erscheinen:

1. Erwärmen des Bleichbades. Diese hat in mäßigen Grenzen — bis 35 Grad — eine wesentliche Beschleunigung des Bleichvorganges zur Folge, ohne die Stoffgüte schädigend zu beeinflussen.
2. Jede geeignete Durchlüftung — ob kalt oder warm gebleicht wird — beschleunigt den Bleichvorgang.
3. Diese Durchlüftung wird erreicht und unterstützt durch mechanische Bewegung und Durchrührung des Stoffbreies während des Bleichvorganges.
4. Durch Zugabe von Säure (Zurückdrängen der Alkalität) wird der Bleichvorgang beschleunigt. Saure Bleichbäder sind zu verwerfen, da bleichendes Hypochlorit in Chlor übergeführt wird, und Schädigung des Stoffes eintreten kann.

Diese Maßnahmen, die die Praxis bestätigt, lassen sich theoretisch mit dem eigentlichen Bleichprozeß nicht ohne weiteres in Einklang bringen. Um daher von vornherein über den Reaktionsverlauf ein

<sup>1)</sup> Schwalbe und Wenzl, Bleichstudien an Holzzellstoffen I. Papierfabrikant 47, 1625 ff. [1922].

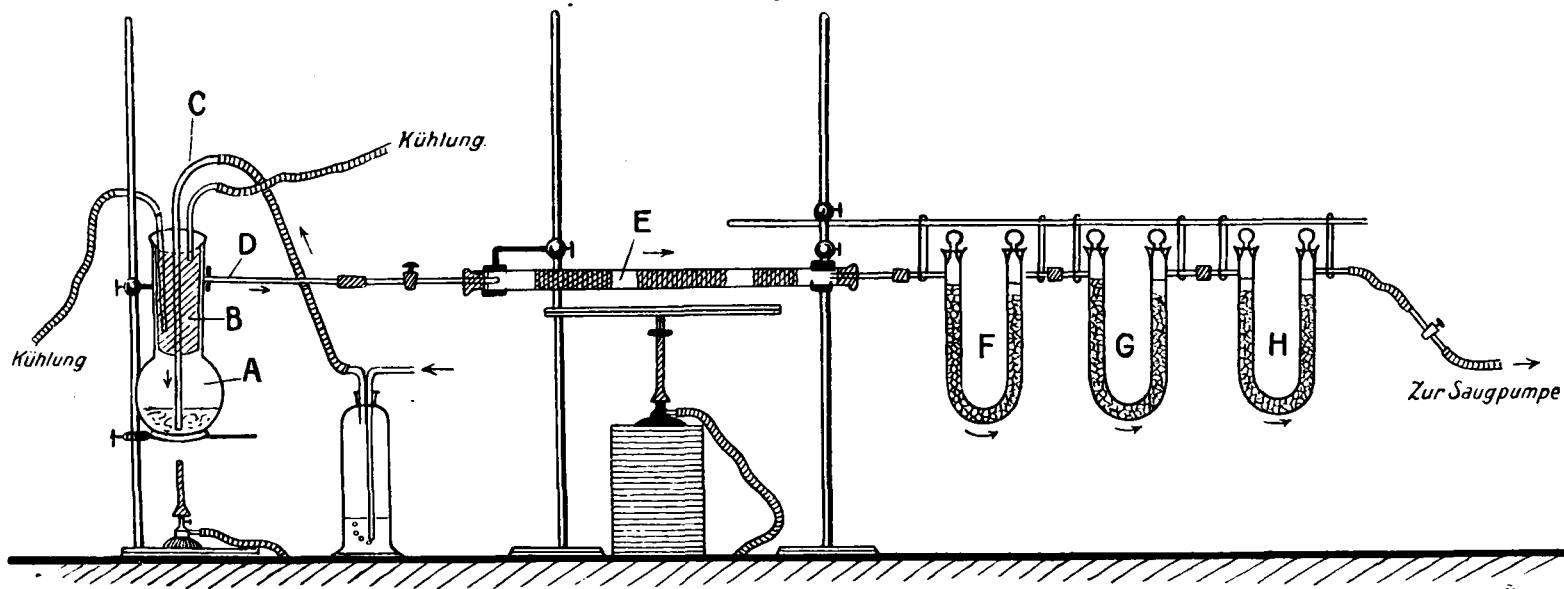
klares Bild gewinnen zu können, war zunächst zu prüfen, welchen Einfluß die atmosphärische Luft auf den Bleichvorgang selbst ausübt, oder welcher ihrer Bestandteile sich etwa aktiv am Bleichprozeß zu beteiligen vermag. Der meist vertretenen Ansicht, daß die Luftkohlen-säure durch ihre Säurewirkung besonders einflußreich sein könnte, ist zunächst entgegenzuhalten, daß es sich bei den geringen Mengen an Kohlendioxyd in der Atmosphäre von etwa 0,03 % doch nur um eine geringe Wirkungsmöglichkeit handeln kann. Wir haben durch eine geeignete Versuchsapparatur aber eine Bleiche unter technischen Bedingungen und unter Ausschluß jeder Luftkohlen-säure durchführen können. Zu diesem Zwecke verwandten wir Porzellantrommeln von verschiedenen Dimensionen, die mit dem Stoffbrei in technischer Stoffdichte von 6 % gefüllt und dicht verschlossen auf Rollenlagern gedreht wurden. Die Durchmischung des Stoffes geschah durch Porzellankugeln im Innern der Trommel, die Heizung von außen durch besonders geeignete Gasbrenner. Der Trommelinhalt stand somit mit der Außenatmosphäre nur durch eine zentrale Bohrung im Trommeldeckel in Verbindung, durch die wir je nach Belieben Luft einblasen konnten. Durch Vorlegen von Kalilauge hatten wir für kohlen-säurefreie Luft Sorge getragen. Die so ausgeführten Versuche ergaben:

- I. kalt gebleicht ohne Luft 16 Std. 30 Min.
- II. kalt gebleicht mit Luft 16 Std. 30 Min.
- III. warm gebleicht ohne Luft 7 Std. 15 Min.
- IV. warm gebleicht mit Luft 3 Std. 00 Min.

rohr selbst schließt an ein Chlorcalciumrohr F (das zuvor mit Kohlendioxydgas behandelt war), weiterhin ein Natronkalkrohr G und ein Natronkalkkontrollrohr H, beide mit Chlorcalcium an der Gasaustrittsseite beschickt. An das Kontrollrohr wird die Saugleitung der Wasserstrahlpumpe angelegt, und durch das Einleitungsrohr C im Kolben A von Kohlensäure befreite Luft eingesogen. Je 2 g Stoff werden mit 100 ccm destillierten Wassers versetzt, und im Kolben mit wechselnden Mengen Chlorkalklösung genau eine halbe Stunde gekocht. Das Kontaktrohr wird durch ein Flammenrohr zuvor auf etwa 360—400° geheizt.

Die Versuche ergeben sich aus nachfolgender Tabelle, die Mittelwerte aus verschiedenen Einzelversuchen enthält:

Vers. Nr.	Stoff	Cl % Stoff	CO <sub>2</sub> % Stoff	CO <sub>2</sub> pro 1 Cl	Dauer i. Min.
1	Baumwolle	9,45	3,155	0,33	30
2	R. K. 81	30,80	8,330	0,26	30
3	R. K. 81	9,45	2,45	0,26	30
4	R. K. 81	9,45	2,53	0,27	15
5	Oxycell.	43,25	11,95	0,26	30
6	Na. Z. 54	9,45	2,515	0,27	30
7	Kr. Z.	9,45	2,94	0,31	30
8 a	R. K. 81	9,45	2,43	0,26	30
8 b	R. K. 81	9,45	2,885	0,30	30
8 c	R. K. 81	9,45	2,675	0,28	30



Durch das Einblasen der Luft in den Trommelraum wurde absichtlich nur die über dem Stoffbrei befindliche Luftsicht ständig erneuert, während wir in den Stoffbrei selbst Luft nicht einführten. Die Bleichzeiten ergeben bei der Kaltbleiche keinen sichtbaren Unterschied, bei der Warmbleiche eine wesentliche Beschleunigung des Bleichprozesses zugunsten der Luftzuführung.

Da die Luftkohlen-säure selbst nicht in Frage kommen konnte, war zu prüfen, ob der Luftsauerstoff sich in irgendwelcher Form etwa bei der Warmbleiche am Bleichprozeß beteiligte. Wir haben daher in der gleichen Apparatur einen Bleichversuch unter ständigem Einblasen von reinem Stickstoff vorgenommen. Die Bleichzeiten waren ohne jede Gaszufuhr, warm gebleicht 7 Std. 15 Min.

mit Stickstoffzufuhr warm gebleicht 2 Std. 45 Min.

Der Versuch bewies eindeutig, daß sich der Sauerstoff der atmosphärischen Luft unter den obwaltenden Bedingungen in keiner Form aktiv chemisch am Bleichvorgang selbst beteiligt. Er konnte vielmehr nur mechanisch zur Verdrängung eines Gases dienen, das während des Bleichvorganges, und ersichtlich besonders während des Warmbleichens, aus dem Stoff selbst entsteht. Dieses Gas haben wir schon kürzlich<sup>2)</sup> als Kohlen-säure nachgewiesen, und sein Entstehen aus Oxydation von Cellulose und Inkrusten erklärt.

Um die Mengen an abgespaltenem Kohlendioxyd exakt messen zu können, haben wir uns der aus beigegebener Skizze ersichtlichen Apparatur bedient. In dem mit einem Ansatzrohr D versehenen Kolben A ist ein Kühler B derartig eingeschliffen, daß zwischen Kühler und Kolbenwandung nur ein schmaler Raum verbleibt. An das Ansatzrohr D schließt sich ein Kontaktrohr E, welches mit zwei ausgeglühten Kupferoxyd-Spiralen beschickt wird, und dazu dient, etwa übergehende nicht oxydierte Fettsäuren (Ameisen- und Essigsäure) zu oxydieren, und abgespaltene Salzsäure und Chlor zu absorbieren. Das Kontakt-

Durch die Verwendung des verschiedenartigsten Materials sollte gezeigt werden, welcher Teil des Faserstoffes, Cellulose oder Inkrusten, in der Hauptsache Kohlendioxyd lieferte, und ob in der Menge des abgespaltenen Gases eine Gesetzmäßigkeit erblickt werden kann. Als Baumwolle wurde reinstes Cardanband verwandt, an Holzcellulosen Ritterkellnerzellstoff (R. K.), Natronzellstoff (Na. Z.), Kraftzellstoff (Kr. Z.), endlich reine Chlorkalk-Oxycellulose (Oxycell.). Kraftzellstoffe enthalten ungleich mehr Lignin, Natronzellstoffe mehr Pentosan als Sulfitzellstoffe, dagegen weniger Harze und Fette als diese.

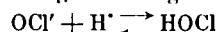
Die Versuche ergeben in der Menge des abgespaltenen Kohlendioxydes auf 1 g Chlor berechnet auffallend übereinstimmende Werte, die nur zwischen 0,26—0,33 schwanken. Dabei war es sichtlich gleichgültig, ob mit sehr hoher Konzentration (Versuch 2 und 5) gearbeitet wurde oder nicht, ja sogar der Zeitraum von 15 Minuten genügte (Versuch 4), um die Reaktion zu beenden. Versuch 8a—c wurde derart ausgeführt, daß ein und derselbe Stoff nacheinander mit der gleichen Menge an Bleichchlor behandelt wurde. Die Versuche können dahin gedeutet werden, daß der Bleichvorgang selbst eine Hydrolyse der Cellulose bewirkt, die zur Abspaltung von oxydablen Stoffen führt. Einmal hydrolysierte Cellulose ist naturgemäß leichter angreiflich als vordem, so erklärt sich das Ansteigen der Kohlendioxydmenge im Versuch 8b und die relativ hohe Kohlen-säurezahl bei der reinen Baumwolle, die naturgemäß in gebleichtem und vorbehandeltem Zustand vorlag. Dagegen scheint stark in Oxycellulose übergegangene Cellulose nicht leichter angreiflich zu sein, vielleicht ist sogar die Kohlendioxydabspaltung aus ausschließlich intakt gebliebenen Cellulosemolekülen noch wahrscheinlicher, da ja das Verfahren der Oxycellulose-darstellung keine Anhaltspunkte für den Grad der Veränderung der ganzen Reaktionsmasse gibt.

Das praktische Ergebnis dieser quantitativen Versuche kann dahingehend zusammengefaßt werden, daß die Mengen an abgespaltenen

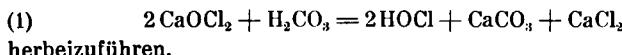
<sup>2)</sup> A. a. O.

Kohlendioxyd immerhin so beträchtlich sind, daß der Bleichvorgang selbst dadurch wesentlich beeinflußt werden kann. Wie haben wir uns nunmehr den Einfluß dieser abgespaltenen Kohlendioxydmengen auf den Bleichvorgang zu erklären, und wie läßt sich diese Erklärung mit den bekannten empirischen Beobachtungen vereinigen?

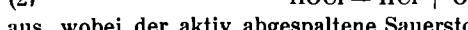
Geht man zunächst vom Chlorkalk als Bleichmittel aus, so ist auch hier die unterchlorige Säure das bleichende Prinzip, und ihre Gegenwart ist notwendig, damit der Bleichvorgang erst einmal in Bewegung kommt. Unterchlorige Säure ist aber schon durch hydrolytische Spaltung der wässrigen Lösung



vorhanden, außerdem genügt stets die im Wasser gelöste Kohlensäure, um einen Zerfall nach



Die freie unterchlorige Säure übt aber ihre Bleichwirkung nach



aus, wobei der aktiv abgespaltene Sauerstoff durch Oxydation wieder neue Mengen an Kohlendioxyd liefert, indem organische Substanz zu Kohlendioxyd oxydiert wird. So liefert der einmal eingeleitete Bleichprozeß selbstständig immer neue Mengen an Kohlendioxyd, die sich bis zur Löslichkeitsgrenze in der Bleichlauge anreichern.

Jede Chlorkalklauge besitzt aber außer der alkalischen Reaktion des Chlorkalkes einen bestimmten Gehalt an CaO — die eigentliche Alkalität der Lauge —, der als Hydrat in Lösung sich mit der entstehenden Kohlensäure zu Calciumcarbonat und endlich zu saurem Calciumcarbonat umsetzt. Auch nach Gleichung (1) gebildetes Calciumcarbonat kann durch die im Überschuß vorhandene und immer neu entstehende Kohlensäure in Calciumbicarbonat, das leichter löslich ist, übergeführt werden.

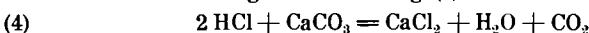
Die größere Löslichkeit des Calciumbicarbonates und das Bestreben der Kohlensäure, in einen weniger dissoziierten Zustand überzugehen, führt so zur Bildung von saurem Carbonat, das heißt des Ions  $\text{HCO}'$ , für dessen Bildung dem Wasser Wasserstoffionen entzogen werden. Das übrigbleibende Hydroxylion bewirkt eine vermehrt alkalische Reaktion. Die Spaltung des Chlorkalkes in unterchlorige Säure ist aber, abgesehen von der geringen hydrolytischen Spaltung, eine Säureionenreaktion, indem jede Zugabe von Wasserstoffionen das Gleichgewicht



von links nach rechts verschieben wird. Das Calciumbicarbonat, dessen Bildung oben beschrieben ist, und das als Salz sowohl einer sehr schwachen Base, wie einer schwachen Säure besonders stark der Hydrolyse unterworfen ist, und das sich im Prozeß ständig regeneriert, übt somit eine ausgesprochene Pufferwirkung<sup>3)</sup> aus, derart, daß durch Vermehrung des Carbonations nach dem Gleichgewicht



die Säureionenkonzentration immer weiter zurückgedrängt werden muß. Der Bleichprozeß muß also nach relativ kurzer Zeit zum Stehen kommen, da die nach Gleichung (2) gebildete Salzsäure durch Calciumcarbonatbildung aus Gleichung (1) nach

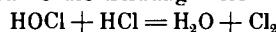


beseitigt, und dem Prozeß neuerdings Kohlensäure zugeführt wird, während aber die zur Bildung der unterchlorigen Säure, dem bleichenergischen Prinzip, erforderlichen Wasserstoffionen allmählich immer mehr zurückgedrängt werden.

Die praktischen und experimentellen Ergebnisse stehen mit dieser Anschauungsweise in gutem Einklang, wenn wir es auch mangels geeigneter Hilfsmittel unterlassen müßten, die Gleichgewichtskonstanten der hydrolytischen Spaltung messend zu verfolgen. Derartige Messungen würden sich auch schon aus dem Grunde schwierig gestaltet haben, als bei Gegenwart der Faser und einer großen Anzahl von Neutral-salzen zu arbeiten gewesen wäre. Die Anschauungsweise erklärt aber vielleicht auch Unterschiede, die zwischen den Hypochloriten der Erdalkalien und hier namentlich des Calciums und etwa dem Natriumhypochlorit bestehen. Natriumhypochloritlauge können erhebliche Mengen an Bicarbonat enthalten, ohne daß die Pufferwirkung erheblich zum Vorschein tritt. Hier liegen aber auch die hydrolytischen Verhältnisse wesentlich anders. Ist die Gleichgewichtskonstante der hydrolytischen Spaltung aus den Dissoziationskonstanten der reagierenden Molekülgattungen zu errechnen, d. h. ist der Grad der Hydrolyse vorherzusehen, wenn wir die Stärken der betreffenden Säure und Base kennen, so ist ohne weiteres einzusehen, daß die starke Base Natron vor der schwächsten Base Calcium die geringere hydrolytische Spaltung des Natriumbicarbonates vor dem völlig gespaltenen

Calciumbicarbonat voraus hat. Daß die Natriumhypochloritlauge vor den des Calciums auch Vorteile voraus haben, die auf kapillaren Erscheinungen bei der Faserbleiche beruhen, soll hier nur erwähnt werden.

Wie stehen nun die technischen Abwehrmaßnahmen dieser Puffertheorie gegenüber? Zunächst ist es ohne weiteres einzusehen, daß jede Zugabe von Säureionen zum Bleichbade die Bleichenergie durch Bildung freier unterchloriger Säure erhöhen muß, sofern nicht durch einen Überschuß an Säure die Bildung freien Chlors nach



bewirkt wird, das schädigend auf die Faser einwirkt. Daß man auch mit Kohlensäure Bleichbäder ansäuern kann, ist kein Beweis gegen die Theorie, es wird jedoch ganz von den Versuchsbedingungen abhängen, welche Erfolge man damit erzielt. Wir werden darüber an anderer Stelle demnächst eingehend berichten.

Eine wesentliche Beschleunigung erzielt man bleichtechnisch durch Erwärmen des Bades auf etwa 30–35 Grad. Durch das Erwärmen wird jedoch die Löslichkeit des Kohlendioxydes in Wasser ganz wesentlich herabgesetzt. Lösen sich bei 10 Grad unter Atmosphärendruck noch 1,19 g pro l, so sind bei 35° nur noch 0,59 g pro l in Lösung, so daß praktisch die Hauptmenge an entstehendem Kohlendioxyd in die überstehende Luft entweicht, und es zur Bildung des Puffers nicht kommen wird, da auch das Calciumbicarbonat in der Wärme, zumal unter der technisch durch die Holländerwalze oder den Propeller üblichen starken Bewegung unbeständig ist, und in Carbonat und Kohlendioxyd zerfällt. So ist auch der in den vorbeschriebenen Versuchen auffällige Unterschied in den Bleichzeiten bei Einblasen von Luft in der Kälte und in der Wärme dahingehend zu erklären, daß die über dem Stoff lagernde Kohlensäure beim Warmbleichen durch Luft verdrängt wurde, während sie beim Kaltbleichen in Lösung blieb, und somit das Einblasen von Luft in den über dem Stoff befindlichen Raum keinen nennenswerten Einfluß zeitigen konnte. Durch die technisch übliche lebhafte Bewegung des Bleichbades wird aber letzten Endes nichts anderes erreicht, als die im Bade angereicherte, zum Teil als saures Carbonat gebundene Kohlensäure mechanisch zu entfernen.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden:

1. Die im Verlaufe des Bleichprozesses entstehende Kohlensäure übt auf den Bleichprozeß selbst eine nachteilige Wirkung derart aus, daß durch Bicarbonatbildung ein Puffer geschaffen wird, der die Säureionenkonzentration soweit zurückdrängen kann, daß ein Stillstand des Prozesses eintritt. Calcium- und Natriumhypochloritlauge unterscheiden sich durch die Verschiedenheit des Grades der Hydrolyse des entstehenden Bicarbonates derart, daß das Natriumsalz schwächer hydrolytisch gespalten, leichter löslich und demnach auch weniger wirksam als das Calciumbicarbonat ist. Natriumhypochloritlauge zeigen daher die nachteiligen Erscheinungen weniger als die des Calciumsalzes.

2. Erwärmen des Bleichbades, lebhafte mechanische Durchbewegen des Stoffbreies und künstliche Vermehrung der Wasserstoffionenkonzentration sind dazu geeignet, die Pufferwirkung zurückzudrängen oder zu beseitigen.

[A. 90.]

## Über Wasch- und Bleichmittel.

Entgegnung auf die Veröffentlichung von Prof. Dr. Heermann in dieser Zeitschrift, 36, 101, 106 [1923].

Von Dr. K. GAAB,

Vorstand des städt. chem. Untersuchungsamtes Ludwigsburg.

(Eingeg. 8.5. 1923)

Der von Prof. Dr. Heermann 1918 noch zur Kriegszeit gegen die Verwendung von Sauerstoffwaschmitteln erhobene Warnruf ist, das kann jetzt, nachdem Jahre darüber hingegangen sind, gesagt werden, wirkungslos verhallt. Die Fabrikate erfreuen sich nach wie vor, ja in sogar noch gestiegenem Maße, der größten Beliebtheit der Hausfrauen, und zwar der Hausfrauen, denen wir die Anerkennung nicht versagen dürfen, daß sie den Unwert der ihnen während der Kriegszeit angebotenen Ersatzmittel mit gesundem Gefühl bald durchschauten und, als die Zeit dazu gegeben war, zu deren rascher Beseitigung das ihre mit beitragen.

Ob die Erfahrungen und Kenntnisse der Frauenwelt hinsichtlich der Sauerstoffwaschmittel zu der Zeit, da Heermann seine ersten aufsehenerregenden Artikel hinausgab, schon so vertieft waren, daß sich daraus allein die Nichtbeachtung seiner Ratschläge erklären ließe, mag zunächst unerörtert bleiben. Tatsache aber ist, daß der ganze von Berufenen und Unberufenen daraufhin aufgenommene Streit um die Waschmittel genannter Art an der Beharrlichkeit der Frauen allmählich erlahmte und zerschellte und daß Dr. Thies vom deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie Reutlingen recht zu haben

<sup>3)</sup> Über die Pufferwirkung des Calciumbicarbonats berichtete Ramann in anderem Zusammenhang in der Ztschr. f. Forst- u. Jagdwesen 1922, I.