

Über den Bleichvorgang.

Von Prof. Dr. P. WAENTIG, Dresden.

(Eingeg. 23./11. 1923.)

Vor einiger Zeit haben C. G. Schwalbe und H. Wenzl¹⁾ über Versuche berichtet, bei denen auch die Wirkung der Behandlung des Bleichgutes während der Chlorkalkbleiche mit kohlenstofffreier Luft oder einem anderen indifferenten Gas, z. B. Stickstoff, studiert wurde. Es ergab sich dabei die bemerkenswerte Tatsache, daß bei erhöhter Temperatur (30–35°) durch Einleiten von Luft die Bleichdauer von 7½ auf 3 Stunden verkürzt wurde. Da die Verfasser annehmen zu können glaubten, daß bei höherer Temperatur beim Bleichprozeß Kohlensäure entsteht, so schlossen sie, daß die beschleunigende Wirkung des indifferenten Gases auf der Beseitigung gebildeter Kohlensäure beruhe, deren schädliche Wirkung auf den Bleichvorgang sie durch gewisse theoretische Annahmen über die Vorgänge bei der Bleiche zu erklären versuchten.

Es wird hierbei angenommen, daß die entstehende Kohlensäure aus dem in der Bleichlösung enthaltenen Kalkhydrat und Hypochlorit Bicarbonat bilde, und daß dieses Bicarbonat entstehende Wasserstoffionen unwirksam mache, die sonst mit dem Hypochlorit unter Bildung freier unterchloriger Säure reagieren würden, die das eigentliche „bleichenergetische Prinzip“ darstellten.

Tatsächlich hat man sich aber doch nach den allgemein herrschenden Anschauungen den Ablauf der Bleichvorgänge in einer Bleichlösung, von der wir der Einfachheit halber annehmen wollen, daß sie außer dem Bleichsubstrat nur Calciumhypochlorit und Ätzkalk enthält, folgendermaßen vorzustellen:

Zuerst reagiert das Hypochlorit oder Hypochlorition mit dem Bleichsubstrat. Organische Substanz wird oxydiert, und hierbei auch Säure gebildet, was ja bekanntlich aus dem allmählichen Sauerwerden des Bleichbades während der Bleiche hervorgeht. Die Säure, bzw. die freiwerdenden Wasserstoffionen werden zunächst mit dem Ätzkalk bzw. mit den von diesem gebildeten Hydroxylionen reagieren und so neutralisiert werden. In diesem Stadium ist die Wirkung des Bleichbades träge. An diesen Vorstellungen ändert sich nichts Wesentliches, wenn man mit Schwalbe und Wenzl annimmt, daß die entstehende Säure Kohlensäure ist. Diese wird zunächst von dem vorhandenen Ätzkalk in kohlen-sauren Kalk, schließlich allerdings in Bicarbonat verwandelt werden. Nach oder schon während dieses Vorganges kommt es aber bekanntlich zu der Reaktion zwischen Hypochlorit und Säure nach der Gleichung: $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{ClOH}$. Jetzt erst, durch die Bildungsmöglichkeit freier unterchloriger Säure, erhält der Bleichvorgang einen neuen Impuls, in dem sich nunmehr nach der Gleichung: $\text{ClOH} \rightarrow \text{ClH} + \text{O}$, aktiver Sauerstoff und Salzsäure und mit Hilfe dieser nach den Gleichungen: $\text{ClH} + \text{ClOH} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{ClOH}$, weitere freie unterchlorige Säure und gegebenenfalls Chlor bilden können. Nun ist es zwar an sich möglich, daß durch weitere Oxydation organischer Substanz im Verlauf der Bleiche neue Kohlensäure entsteht, die zur Bildung weiterer Mengen Carbonat bzw. Bicarbonat führt nach den Gleichungen: $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{ClOH}$ und $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Wie aber die Kohlensäure nach dieser Betrachtungsweise eine verzögernde Wirkung, und ihre Entfernung eine beschleunigende Wirkung auf den Bleichvorgang haben soll, erscheint nicht erklärlich, auch wenn man hydrolytische und elektrolytische Vorgänge in Betracht zieht.

Was nun die experimentelle Basis der theoretischen Annahme von Schwalbe und Wenzl betrifft, so ist ja die beobachtete Wirkung des Behandeln des Bleichsubstrates mit kohlenstofffreier Luft oder Stickstoff im Falle der 35°-Bleiche ganz außerordentlich groß (Bleichdauer: 3 Stunden oder 2 Stunden 45 Minuten statt 7 Stunden 15 Minuten!), aber es ist zu bedenken, daß für die erzielte Bleichwirkung die Zeit bis zum Verschwinden des aktiven Chlors aus der Flotte, nicht etwa die Geschwindigkeit des Ausbleichens in Betracht gezogen wurde, und es könnte der Einwand erhoben werden, daß durch das Einleiten des indifferenten Gases bei erhöhter Temperatur aktiver Sauerstoff oder flüchtige aktive Chlorverbindungen entfernt worden sind, ohne daß es zu einer erhöhten Bleichwirkung gekommen wäre. Die Tatsache, daß beim Kochen von ungebleichtem

tem Zellstoff mit Chlorkalklösung Kohlensäure entsteht, würde zudem ja noch nicht beweisen, daß sich auch bei 35° und schon bei Zimmertemperatur erhebliche Mengen Kohlensäure bilden, zumal die in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“²⁾ geschilderte Versuchsanordnung derartig ist, daß offenbar auch niedrigere Oxydationsstufen des Kohlenstoffs, also etwa gebildeter Alkohol, Aldehyd und flüchtige Fettsäuren als Kohlensäure mit bestimmt worden sind.

Was nun den eben erwähnten Versuch einer anderweitigen Erklärung für das schnellere Verschwinden des aktiven Chlors aus der Bleichflotte beim Durchleiten eines indifferenten Gases bei 35° anlangt, so ist allerdings die beobachtete Wirkung so groß, daß die Erklärung kaum als zureichend angesehen werden kann. Bemerkenswert ist aber immerhin, daß, wenn man bei im übrigen ähnlicher Versuchsanordnung, wie sie Schwalbe und Wenzl beschrieben haben³⁾, in Glasgefäßen arbeitet, so daß man die Bleichgeschwindigkeit durch den Augenschein beobachten kann, eine beschleunigende Wirkung beim Durchleiten von kohlenstofffreier Luft oder Stickstoff nicht festzustellen war.

Es wäre nach dem Vorausgegangenen wohl erwünscht, wenn durch weitere Versuche eine Klärung der hier angedeuteten Bedenken erfolgen könnte, damit die von Schwalbe und Wenzl gezogenen theoretischen und praktischen Folgerungen, z. B. die über die abweichende Wirkung von Natron- und Kalkbleichung und über die Wirkungsweise des Bleichholländers, sichergestellt werden könnten.

[A. 222.]

Über die Analyse von Rauch.

Von HERMANN SALMANG.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Aachen.

(Eingeg. 1./12. 1923.)

Zerteilt man feste oder flüssige Körper in einem gasförmigen Medium, so gelingt es, dieselben bei genügend feinem Zerteilungsgrade im Gase schwebend zu erhalten. Die feinstverteilten Teilchen sind dann weder durch Filter noch durch Chemikalien, mit denen sie sich im gewöhnlichen Aggregatzustande leicht verbinden, aus dem Gase zu entfernen. Sind die schwebenden Stoffe fest, so nennen wir das System einen Rauch, sind sie Tröpfchen oder Bläschen, so ist es ein Nebel.

Eine unerwünschte Bedeutung haben beide Vorkommen für die Industrie, besonders die chemische Industrie gewonnen. Aus jedem Schornstein einer mit Kohlen beschickten Feuerung, aus den Schloten unserer Hütten, Zementfabriken usw. entweichen stündlich Gase, die erhebliche Mengen solcher Teilchen in die Luft entführen.

Rußende Feuerungen¹⁾ entsenden z. B. Abgase mit 1–3 g/cbm. Stark rußende Abgase enthalten 5 g und mehr. Hochofengase enthalten 5–15 g Staub. Der Gehalt von hüttenmännischen Flamm- und Elektroöfenabgasen an Staub beträgt bis zu 5 g/cbm. Die so dem Betrieb entzogenen Stoffmengen sind oft überraschend groß. Eine kleine Hütte, die in 24 Stunden nur 1 Million cbm Ofenabgase mit 1 g Staub auf je 1 cbm in die Außenluft abführt, verliert jährlich 720 t Staub, der meist aus wertvollen Metalloxyden besteht, und der bei hohem Gehalt an Arsenoxyd Rauchschäden verursachen kann. Kohlschütter²⁾ führt an, daß eine große Kupferhütte in Montana, die 11 % der Weltkupferproduktion verarbeitet, jährlich 17 650 t Flugstaub im Rauch auswirft, davon die Hälfte arsenige Säure.

Wenn nicht ganz besonders umfangreiche Staubkammern oder eine Wäsche der Abgase vorgesehen ist, beträgt die in diesen enthaltene Staubmenge ein Vielfaches der in den Staubsäcken zurückgehaltenen Menge. Es ist ein Irrtum, anzunehmen, daß der Rauch ausschließlich die leichtflüchtigen Oxyde enthält. Er enthält alle im Ofen verdampften oder verstäubten Stoffe. Allerdings überwiegen die leichtflüchtigen Anteile der Menge nach.

Die Rauche und Nebel zählen zu den kolloidalen Systemen, der gasförmige Träger des Rauches oder Nebels ist hier das Dispersionsmittel. Die festen oder flüssigen Teilchen haben dabei alle Größen

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 36, 302 [1923].²⁾ Papierfabrikant 20, S. 1626, Nr. 47 [1922].³⁾ Herberg, Feuerungstechnik u. Dampfkesselbetrieb 2. Aufl., Berlin, Springer, S. 136.⁴⁾ Kohlschütter, Nebel, Rauch, Staub, Bern 1918, S. 22.¹⁾ Papierfabrikant 21, 268 [1923] und Ztschr. f. angew. Chem. 36, 302 [1923].

bis zu den Molekülabmessungen hinab^{*)}. Sie zeigen im Ultramikroskop die Brownsche Bewegung. Teilchen von 0,1 μ Durchmesser erhalten sich leicht schwebend und zeigen eine meist der Erdschwere folgende zickzackartige Bahn. Lebhaft, ungerichtete Bewegung zeigen ultramikroskopische Teilchen mit einem Durchmesser bis zu 0,01 μ . Die kleinsten Teilchen sind oft nur im Tyndall-Lichtkegel wahrnehmbar. So bestimmte J. Starck^{*)} die Größe von schwebenden Teilchen in rauchenden Feuerungsabgasen zu 0,262 μ . Wilson^{*)} bestimmte den Durchmesser von Nebeltröpfchen zu 0,5 μ . Er kann bis zu 17 μ anwachsen. Im blauen Zigarettenrauch sind Teilchen von 0,1–0,001 μ abgeschätzt worden. Nächste der Größe ist für die in Rauch und Nebel schwebenden Anteile genau wie bei anderen kolloidalen Systemen ihre Ladung charakteristisch. Sie bewirkt, daß die Teilchen gesondert bleiben und unter dem Einfluß eines elektrischen Stromes mit diesem wandern und sich an den Elektroden abscheiden lassen^{*)}. Die so abgeschiedenen Teilchen stellen gewissermaßen das Gel des Rauch- oder Nebelsols dar, so ist z. B. der Ruß als das Gel des Kohlenstoffsols aufzufassen^{*)}.

Auf diese elektrische Abscheidung gründet sich die im folgenden beschriebene Methode zur Bestimmung des festen oder flüssigen Anteils in Rauchen und Nebeln: Mit hochgespanntem Gleichstrom wird der Flugstaub auf eine Wandung niedergeschlagen, und seine Menge in gemessener Gasmenge sowie seine Zusammensetzung ermittelt. Da die Gasteilchen, die die schwebenden Anteile voneinander trennen, als Dielektrikum wirken, sind naturgemäß hochgespannte Ströme notwendig. Wechselströme, die oft in hohen Spannungen zur Verfügung stehen, kommen leider nicht in Frage, da sie auf die Teilchen lediglich zusammenballend wirken, nicht aber die Teilchen zu einer Elektrode führen können. Ihre Wirkung ist deshalb langsam und wenig zuverlässig. Der Wechselstrom muß erst in einem Elektronengleichrichter (Glühventil) gleichgerichtet und einem Kondensator zugeführt werden, von dem aus er entnommen wird. Der Übertritt des Stromes zwischen den Elektroden gibt sich als Glimmlicht mit seinem eigenartigen matten Aufleuchten und knisterndem Geräusch zu erkennen; zu hohe Spannungen, die Funkendurchschlag befürchten lassen, sind zu vermeiden. Benutzt man als Stromleiter einen Draht, als Gegenpol eine Metallröhre, so tritt am Draht Glimmlicht ein, wenn

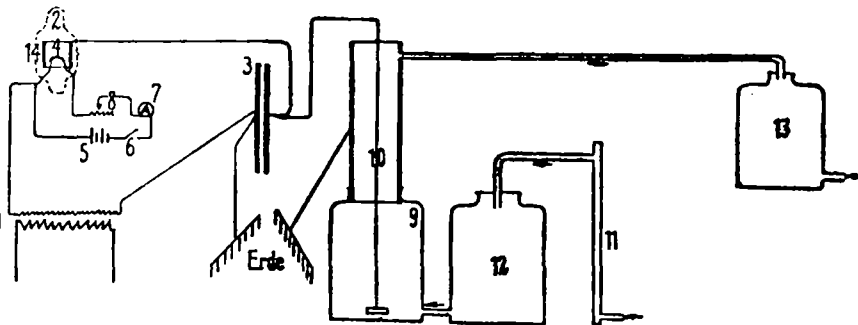
$$\frac{d \cdot V}{dr} = \frac{V}{r \cdot \ln \frac{R}{r}} \quad *)$$

ist. Hier ist V die Spannung des Gleichstromes, r der Radius des zuführenden Drahtes, R der Innenradius des Abscheiderohres. Die Spannung des Gleichstromes ist gleich dem Produkte aus der Spannung des Wechselstromes (Effektivspannung) und einem sogenannten Scheitelfaktor. Das in der Formel festgelegte Verhältnis zwischen der Betriebsspannung und den Radien der Elektroden hat aber nur bedingte Richtigkeit, weil ein Gehalt an Wasserdampf im Rauche und das Vorkommen von sehr vielen, kleinsten Teilchen bereits bei niedrigeren Spannungen Glimmlichtbildung verursachen. Die hier abgebildete Apparatur, die eine für analytische Zwecke brauchbare Bearbeitung der in der Technik üblichen Entstaubungsanlagen darstellt, bewährte sich bei einem trockenen Rauche, der sehr feine Teilchen enthielt^{*)}.

Da ein Umformer 1 nur für Stromwandlungen für Wechselstrom von 110/30 000 Volt zur Verfügung stand, wurde mittels Wechselstrom von 75 Volt, der zur Verfügung stand, ein Effektivwechselstrom von $\frac{30\,000 \cdot 75}{110} = 20\,450$ Volt erzeugt. Die Oberspannungslleitung war unter Zwischenschaltung eines Elektronengleichrichters 2 an einen Kondensator 3 angeschlossen, dessen andere Klemme geerdet war. Der Elektronengleichrichter besteht aus einer Vakuumröhre von $\frac{1}{10}$ mm Quecksilberdruck, in dessen Mitte sich ein Glühdraht 4 befindet.

Dieser wird durch einen Nebenstromkreis mit Akkumulator 5, Schalter 6, Ampèremeter 7 und Widerstand 8 beheizt. Der glühende

Draht sendet Elektronen aus, die den Stromübergang von dem Glühdraht 4 zu einem Metallring 14 bewirken. Der Stromdurchgang kann so nur in einer Richtung erfolgen. Der gleichgerichtete Strom ging an die nicht geerdete Klemme des Kondensators und von hier aus mit einer Spannung von (Effektivspannung \times Scheitelfaktor) = $20\,450 \cdot 1,41 = 28\,640$ Volt in den Zuleitungsdraht 10 des Abscheidegefäßes 9. Dieses bestand aus einer mit unteren Eintrittsstutzen versehenen Flasche von 10 l mit 12 cm weitem Hals. Auf diesen Hals war ein Blech- oder Eisenrohr von 10 cm lichtigem Durchmesser mittels Gummiring oder mittels Lehm und Pech gasdicht aufgesetzt. Dieses Rohr war geerdet. Es war 60 cm lang und zweckmäßig von einem Gestell gehalten, ferner oben durch eine gelochte Glasplatte gasdicht verschlossen. Durch das Loch wurde der mit einem Gewicht beschwerte Draht 10 ebenfalls gasdicht hindurchgeführt. Der Draht war ein mit ungewachster Baumwolle umspinnener Kupferdraht von 0,4 mm Durchmesser. Die Wicklung wurde angefeuchtet und mit



einem Messer so aufgelockert, daß überall der blanke Draht durchschimmerte. Die Baumwollspitzen erleichterten den Stromübertritt, doch ist Auflockern nötig, um ihn nicht zu erschweren. Die Anfeuchtung der Wicklung teilt sich dem Gase mit und erleichtert den Stromübergang. Der Rauch wurde auf folgende Weise durch den Abscheideapparat hindurchgesaugt: Er trat mit einer Geschwindigkeit von 1 cbm für je 1 Stunde in einen Rotamesser 11, in eine weite Flasche 12 ein, in der größere Teilchen noch einmal Gelegenheit hatten, sich abzusetzen, dann unten in das Abscheidegefäß 9, das sie durch einen angelöteten Stutzen oben verließen, durchströmten noch eine weite Flasche 13 und gingen in die Absaugvorrichtung. Die Einschaltung der Flaschen 12 und 13 gewährt durch Beobachtung der Farbe des Rauches eine Kontrolle des Abscheidevorganges, denn das Gefäß 13 muß dauernd klardurchsichtig bleiben, 12 zeigte die trübe Färbung des Rauches, während die Flasche 9 sich bald vollständig mit dem abgeschiedenen Staub bedeckte. Durch anhaftende Feuchtigkeit läßt sich nämlich die Flasche 9 ebenfalls auf und wirkt wie eine Leidener Flasche. Wegen der auch bei geringen Staubmengen auftretenden dichten Bedeckung der Wandung wurde sie bald ganz undurchsichtig. Durch Aufstellung von weißen, parallel gestellten Schirmen hinter den Flaschen ließ sich die Farbe der Flaschen gut vergleichen. Unzersetzter Rauch war in seiner Schlierenbildung am Eintritt in Flasche 13 schnell erkennbar. Besseren Vergleich erhält man auf folgende Weise: Man leitet das abgehende Gas durch eine lange Glasröhre und vergleicht seine Farbe mit der Farbe einer Luftsäule, die in einem danebenliegenden, gleichgeformten Rohre steht. Zwei Lichtquellen von gleicher Stärke, die hinter den Rohren aufgestellt sind, erleichtern den Vergleich. Die einzelnen Fasern der Baumwollwicklung von Draht 10 erschienen nach Beendigung des Versuches gestäubt. Gegenüber einer dichteren Ansammlung solcher gestäubter Fäden lag auch der Staub an der Flaschenwand dichter auf; die Baumwollspitzen waren so als Ausgangsstellen des Glimmlichtes kenntlich gemacht. Tritt das Glimmlicht nicht auf, so muß man die Spannung erhöhen oder kann bei gegebener Spannung und gegebenem Durchmesser des Abscheiderohres durch Verminderung des Querschnittes des Zuleitungsdrahtes, Anfeuchtung der Baumwollwicklung oder des Rauches leicht die nötige Feldstärke am Glühdraht erzeugen. Tritt umgekehrt Funkendurchschlag auf, so kann man entweder die Spannung heruntersetzen, oder falls das nicht geht, einen Draht von dickerem Querschnitt nehmen. Bei Abscheidung von Nebeln sind alle Metallteile durch einen unangreifbaren Metallüberzug vor chemischer Einwirkung zu schützen.

Nach Beendigung des Versuches wird der Staub, der der Flasche und dem Abscheiderohr in überraschend dünner Schicht anhaftet, gesammelt, auf die durchgesaugte Luftmenge verrechnet und analysiert.

Der Rauch hatte in diesem Falle 3,5 g Staub für je 1 cbm. Dieser bestand aus Metalloxyden und enthielt keinen Wasserdampf.

[A. 223.]

^{*)} Kohlschütter, Nebel, Rauch, Staub, Bern 1918, S. 14.

^{*)} J. Starck, Wiedemanns Ann. Phys. Chem. 62, 353 [1897].

^{*)} Nach Kohlschütter, s. o.

^{*)} Patente Cottrel-Möller, siehe Durrer, Stahl u. Eisen 1919 II. 1377, 1423, 1511, 1546, Literaturzusammenstellung dortselbst S. 1553.

^{*)} Ephraim, Anorgan. Chemie, Dresden u. Leipzig 1922, S. 58.

^{*)} Petersen, Hochspannungstechnik 1911, Stuttgart, S. 17.

^{*)} Für Bestimmung geringer Staubmengen in Luft geben einen Apparat an: Tolsman, Reyerson, Brooks u. Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 587 [1919].