

Teemenge in g	Steighöhen (in Additionen)		Relative Steig- höhe W A
	bei den Ausgangs- versuchen ohne Tee (A)	bei den Wieder- holungsversuchen mit Tee (W)	
0	27	14	0,52
2,5	24	12	0,50
5	24	18	0,75
10	29	24	0,82

4. Die psychische Wirkung des Tees spricht sich ferner in einer Veränderung der sogenannten Steighöhe aus, worunter man den Unterschied zwischen der geringsten und der höchsten Arbeitsleistung innerhalb 1 Stunde versteht (bezogen auf je 3 Minuten).

5. Die Höchstleistung unter dem Einfluß von Tee tritt durchschnittlich 5–10 Minuten früher auf als ohne Tee.

Das eigentliche Ergebnis der hier beschriebenen Versuche (besonders unter 3. und 4.) besteht in der Gewinnung empfindlicher Methoden zum Nachweis von Teegenuß in Gestalt übermaximaler Leistungen und der besonderen Verhältnisse der Höchstleistungen. Mit ihrer Hilfe können auch geringe, bislang nicht nachweisbare Teemengen von 5 g und weniger festgestellt und damit quantitative Abhängigkeitsbeziehungen genauer verfolgt werden.

4. Geschichte und Handel des Tees.¹⁾ Die Heimat des Tees ist nicht mit Sicherheit bekannt; es steht nur fest, daß China dasjenige Land ist, in dem der Tee unseres Wissens zuerst in schriftlichen Aufzeichnungen genannt wird. Die altchinesische Medizin kannte ihn als Heilmittel. Die Anfänge seiner Verwendung als tägliches Getränk sind nur sagenhaft übermittelt. Die ursprüngliche Zubereitung des Tees und Teegetränkes war sehr primitiv. Die grünen Blätter wurden gedämpft, im Mörser zerstoßen und dann zu einem Kuchen geformt. Hiervon wurden Stücke zusammen mit Gewürzen zu einem dicken Absud gekocht. Später, zur Zeit der Sung-Dynastie, zermahlte man die Blätter in einer Reibschale zu Pulver, das mittels des Teeschlagers staubfein geschlagen und dann mit Wasser aufgekocht wurde. Im 13. Jahrhundert begann sich das noch heute übliche Verfahren der Herstellung des Tees und Teeaufgusses auszubilden.

Von China wurde der Teestrauch bereits im 8. Jahrhundert n. Chr. nach Japan verpflanzt. Im Gegensatz dazu beginnt die Teekultur Indiens und Ceylons erst mit der Herrschaft der Europäer über diese Länder zu Ende des 18. Jahrhunderts. Nach Java wurde der Tee von Japan aus eingeführt. In neuerer Zeit hat der Anbau auf Sumatra gute Ergebnisse gezeitigt. Weitere Versuche, die Kultur des Teestrauchs in den verschiedensten Gegenden der Erde durchzuführen, haben erst in neuester Zeit praktische Bedeutung erlangt (Guatemala, Britisch-Nyassaland).

Die erste, wenn auch unsichere Kunde vom Tee brachten die Araber nach dem Westen. Im Jahre 1610 führten die Holländer den ersten echten Tee nach Europa ein. In den folgenden Jahrzehnten erschienen mannigfache Beschreibungen und Vorschriften für die Zubereitung des Tees, die sich vielfach auf falsche Vorstellungen gründeten. So glaubte z. B. noch Linné, daß der grüne und der schwarze Tee von zwei verschiedenen Pflanzen stammten. Von Holland aus gelangte der Tee zunächst nach England, wo er große Verbreitung fand, später nach Frankreich und Deutschland. Nach Rußland wurde der Tee um 1638 über die Mongolei eingeführt.

Die im wesentlichen noch heute übliche Methode der Überführung der frischen Teeblätter in die Handelsware ist von den Chinesen ausgebildet worden. Sie beruht hier auf Erfahrung und ist mannigfachen Zufällen ausgesetzt. Im Gegensatz zu China ist die in Indien, Ceylon, Java und Sumatra übliche Zubereitung auf modernen Fabrikbetrieb eingestellt. Dadurch ist es möglich, bei rationellerer Arbeitsweise Erzeugnisse fast gleichbleibender Beschaffenheit auf den Markt zu bringen.

Die Hauptverladeplätze für den chinesischen grünen Tee, der vorwiegend in Ostasien gebraucht wird, sind Hankau und Shanghai, von wo aus auch die für Europa, Afrika und Amerika bestimmten Kisten versandt werden. Die Hauptausfuhr aus diesen Häfen umfaßt den schwarzen Tee, und zwar diejenigen Arten, die mit dem Sammelnamen „Congo“ bezeichnet werden, während von dem in Südchina gelegenen Versandplatz Futschau aus die sogenannten „Sutchong“-Teearten in den Handel gebracht werden. Daneben führt China zu Lande noch Staub-, Ziegel- und Tafeltees aus, Erzeugnisse untergeordneter

Qualität, die namentlich für den Verbrauch in Tibet, der Mongolei und den russisch-asiatischen Provinzen bestimmt sind.

Der Teeexport Japans (Formosa) hält sich in bescheidenen Grenzen und kommt fast nur für Amerika und Australien in Betracht. Dagegen haben die Erzeugnisse der indischen Anbaugelände in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung gewonnen und überflügeln infolge ihrer Güte und Preiswürdigkeit vielfach diejenigen Chinas. Hauptausfuhrhäfen sind Kalkutta für Indien, Colombo für Ceylon und Batavia für die niederländischen Besitzungen. Während in China die Einzelbezeichnungen der Teearten mit den Anbauprovinzen zusammenhängen, treten sie in Indien nur als reine Blattbezeichnungen je nach der Ernte auf.

Unter den Einfuhrhäfen nach Europa nimmt London die alles überragende Stelle ein, wie ja auch England das eigentliche Land der Teetrinker ist. Über den Teeimport und -verbrauch in den wichtigsten Ländern gibt die folgende, bis zum Jahre 1922 reichende Zusammenstellung Auskunft, die zugleich die wirtschaftliche Bedeutung des Tees veranschaulicht.

Länder	Tee-Ausfuhr in Tonnen				
	1890	1900	1910	1920	1922
China	104100	89500	94300	18500	34800
Indien	48600	85400	113800	121000	133500
Ceylon	22000	67800	82600	83000	77900
Niederländ.-Indien	3200	7600	18300	42600	41500
Japan	26300	29300	27900	21800	22300
Andere Länder	750	1000	2000	2000	2250

Länder	Tee-Einfuhr in Tonnen					Teeverbrauch auf 1 Kopf der Bevölkerung in kg			
	1890	1900	1910	1920	1922	1913	1920	1921	1923
Groß-Britannien	88000	113000	130100	178200	187000	3,04	3,71	3,94	4,14
Deutschland	1975	3000	3125	1720	2890	0,06	0,03	0,08	0,04
Niederlande	2500	3500	5000	8500	9700	0,88	1,23	—	1,85
Rußland	40600	45500	—	—	—	—	—	—	—
Vereinigte Staaten von Nordamerika	38100	43800	33300	41600	94570	0,44	0,38	0,30	0,45

Am Schluß der Vorträge machte Professor H. K u m a g a w a aus Tokio (Japan) noch interessante Mitteilungen über den Tee und Teegebrauch in Japan in alter und neuer Zeit, wobei er verschiedene japanische Teeproben und Teegeräte vorführte. [A. 87.]

Bleichlaugen und Bleichverlauf.

Von Prof. Dr. HUGO KAUFFMANN.

1. Mitteilung.

Aus dem deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie
Reutlingen-Stuttgart.

(Eingeg. 15./4. 1924.)

Das Bleichen vegetabilischer Gespinnstfasern erfolgt mit Oxydationsmitteln, die entweder Hypochlorite oder Peroxyde sind. Während sich die letzteren erst in der Neuzeit Eingang verschafft haben, sind die ersteren seit mehr als einem Jahrhundert in Gebrauch, und haben sich in dieser Zeitspanne derart fest eingebürgert, daß der Begriff des Bleichens beinahe als etwas Selbstverständliches mit ihnen verquickt ist. Auf Grund der Erfahrung haben sich Betriebsvorschriften herausgebildet, die ohne nähere Einsicht in das Wesen des Bleichvorgangs auf reiner Empirie beruhen und daher den wechselnden chemischen Arbeitsbedingungen häufig nicht Rechnung zu tragen vermögen. Um Einblick zu gewinnen, habe ich Untersuchungen über die Wirkung der Bleichmittel bestimmenden chemischen Faktoren begonnen. Durch die tatkräftige Unterstützung der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, welcher ich auch an dieser Stelle den besten Dank ausspreche, war ich in der Lage, die Aufgabe sowohl wissenschaftlich als auch betriebstechnisch in Angriff zu nehmen.

Bei der Verwendung von Hypochloriten ist unterchlorige Säure das wahre bleichende Agens. Ist die Bleichflüssigkeit sauer, so ist diese Sachlage ohne weiteres klar; ist sie dagegen alkalisch, so kommen Komplikationen hinzu, die ohne Berücksichtigung der chemischen Verwandtschaftslehre unverständlich sind. Der die Untersuchung leitende Gedanke ist der, daß in beiden Fällen die freie unterchlorige Säure die wirksame Substanz ist. Die unterchlorige Säure ist extrem schwach sauer, und daher unterliegen ihre Salze sogar in alkalischer Lösung

¹⁾ Vergleiche hierzu das demnächst erscheinende Buch: O. F. Schleinkofer, Der Tee (mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen). München 1924. In Kommissionsverlag von H. Bechstein, Buchhandlung, München.

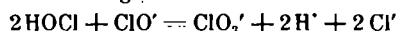
der Hydrolyse. Eben diese Verhältnisse sind es, die der Aufklärung harren. An der Grenze zwischen sauer und basisch antwortet die Lösung eines Hypochlorits schon auf geringe Einflüsse mit starken Schwankungen. Hält man, um Faserschädigungen zu vermeiden, die Bleichflotte eben noch alkalisch, so steigt mit dem Verbrauch des Alkalis die Hydrolyse rasch und stark an, und folglich wird die Konzentration der unterchlorigen Säure sehr schnell in das Gefahrengebiet eintreten können. Der Eintritt dieser Gefahr wird hinausgeschoben, wenn ein genügender Vorrat von Natriumhypochlorit in der Lösung aufgespeichert ist, denn dann wird dieses ähnlich wie ein Puffer dazwischentreten.

Die Bleichmittel haben den natürlichen Farbstoff zu zerstören; sie zerstören aber nicht nur ihn allein, sondern sie greifen auch zugleich die Faser an. Sie oxydieren das Fasermaterial zu Substanzen, die als Oxycellulose bezeichnet werden, und deren Entstehung sich als Faserschädigung auswirkt. Oxydation des Farbstoffes und Oxydation der Fasersubstanz sind Vorgänge, die beide nebeneinander verlaufen, und die so zu leiten sind, daß die Geschwindigkeit des ersten die des zweiten weit übertrifft. Wichtig ist vor allem, den zweiten kennenzulernen, denn nur dann ist man in der Lage, Faserschädigungen auszuweichen. Man muß deshalb untersuchen, wie diese von den Arbeitsbedingungen abhängen. Die Schwierigkeit liegt nur darin, die Schädigungen messend zu erfassen. Gewöhnlich bedient man sich hierzu der Reißfestigkeit, ohne damit tiefer in die Frage eindringen zu können, denn einerseits sind die näheren Beziehungen zwischen Festigkeit und chemischer Faserzusammensetzung noch unbekannt, und andererseits liefern Reißversuche in Anbetracht der vorhandenen unkontrollierbaren Ungleichmäßigkeit in Garnen und Geweben stark schwankende Resultate. Anfänglich benutzte ich gleichfalls die Methode der Festigkeitsbestimmung, bin dann aber, als ich deren Unzulänglichkeit für die vorliegenden Zwecke erkannte, auf die Suche nach chemischen Verfahren gegangen. Gemeinsam mit Dr.-Ing. L. Löchner und Frl. Dipl.-Ing. M. Deker gelang es mir, eine brauchbare Methode auszuarbeiten, die auf folgendem Grundgedanken fußt. Die Oxycellulose als alkalilösliche Substanz kann durch Kochen mit Natronlauge von der Faser heruntergelöst und dann in angesäuerter Flüssigkeit durch Kaliumpermanganat völlig oxydiert werden. Die Menge der aufgelösten organischen Substanz wird durch den Permanganatverbrauch charakterisiert, den ich als *Permanganatzahl* bezeichne. Diese Methode der Permanganatzahlbestimmung, die bereits in die Praxis eingedrungen ist, hat sich als fruchtbar erwiesen und die Möglichkeit geschaffen, auch andere Arten von Faserschädigung zu messen und ihre Entstehung reaktionskinetisch zu verfolgen.

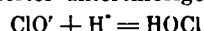
Die Selbstzersetzung der Hypochloritlaugen.

Die Bleichlaugen werden in der Textilindustrie gewöhnlich in ihrem alkalischen Zustande angewandt. Sie sind mehr oder weniger zersetzlich, und ihr Wirkungsgrad geht schon beim ruhigen Lagern allmählich von selbst zurück. Die allgemeine Erfahrung lehrt, daß sie unter vergleichbaren Umständen im Zustand erhöhter Zersetzlichkeit auch erhöhte Bleichwirkung ausüben. Selbstzersetzung und Bleichwirkung erscheinen als gleichartige Ausflüsse einer gemeinsamen Ursache. Als die Ursache, welche die Lauge in diesen Zustand gesteigerter Empfindlichkeit versetzt, spreche ich die auch in alkalischer Lösung vorhandene freie unterchlorige Säure an.

Daß in saurer Lösung die freie unterchlorige Säure als Ursache der Selbstzersetzung der Hypochlorite aufzufassen ist, wurde in mustergültiger Weise schon vor 25 Jahren von F. Foerster und F. Jorre¹⁾ gezeigt. Die Bedeutung dieser Resultate für die Erklärung der Bleichvorgänge wurden dann zuerst von E. Abel²⁾ und später von W. Ebert und J. Nußbaum³⁾ dargelegt. Die Versuche von Foerster und Jorre haben erwiesen, daß die Selbstzersetzung in einer Oxydation der Hypochlorit- zu Chlorationen besteht, die durch unterchlorige Säure bewirkt wird:



Die dabei gebildeten Wasserstoffionen vereinigen sich mit Hypochloritionen zu undissoziierter unterchloriger Säure:



so daß deren Konzentration, solange überhaupt noch Hypochlorit vorhanden ist, konstant bleibt. Die aus dem Massenwirkungsgesetz entspringende Formulierung dieser Erklärung:

¹⁾ J. prakt. Ch. 59, 53 [1899]; 63, 141 [1901].

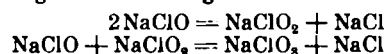
²⁾ Theorie der Hypochlorite, 1904 (Verl. F. Deuticke, Leipzig u. Wien).

³⁾ Hypochlorite und elektrische Bleiche, 1910 (Verl. W. Knapp, Halle a. d. S.).

$$\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = -k[\text{HOCl}]^2[\text{ClO}']$$

wurde durch die reaktionskinetischen Versuche sehr gut bestätigt.

Für alkalische Lösungen versagt diese Erklärung. Foerster⁴⁾ stellt hierfür folgende Gleichungen auf:



Hiernach vollzieht sich die Selbstzersetzung in zwei aufeinanderfolgenden Vorgängen. Im ersten Vorgang verwandelt sich das Hypochlorit in Chlorit und im zweiten das so entstehende Chlorit in Chlorat. Der erste Vorgang spielt sich sehr viel langsamer ab als der zweite und regelt daher allein den zeitlichen Verlauf der Umwandlung.

An diese Auffassung knüpfen die von mir gemeinsam mit Dr.-Ing. E. Goebel ausgeführten Untersuchungen an. Der Gehalt einer alkalischen Hypochloritlösung an freier unterchloriger Säure berechnet sich auf Grund der Umsatzgleichung:



nach dem Massenwirkungsgesetz zu:

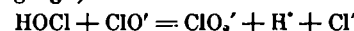
$$[\text{HOCl}] = K \frac{[\text{ClO}']}{[\text{OH}']}$$

K bedeutet die Hydrolysenkonstante des Hypochlorits. Vollzöge sich die Selbstzersetzung in alkalischer ebenso wie in saurer Lösung, so müßte hiernach für ihre Geschwindigkeit gelten:

$$\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = -k[\text{HOCl}]^2[\text{ClO}'] = -kK^2 \frac{[\text{ClO}']^3}{[\text{OH}]^2}$$

Diese Gleichung kann man, da bei den von uns getroffenen Versuchsbedingungen die Hydroxylionenkonzentration praktisch konstant bleibt, leicht integrieren und erhält dann eine Beziehung, die aber mit den Versuchsergebnissen durchaus nicht im Einklang steht.

Ganz anders ist die Sachlage, wenn man mit Foerster annimmt, daß in alkalischer Lösung zunächst nicht Chlorat, sondern Chlorit entsteht. Meine Annahme, daß die unterchlorige Säure das oxydierende Agens ist, führt dann für den die zeitliche Abwicklung bestimmenden Vorgang⁵⁾:



zu dem Ansatz:

$$\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = -k[\text{HOCl}][\text{ClO}'] = -kK \frac{[\text{ClO}']^2}{[\text{OH}]}$$

In der alkalischen Flüssigkeit ist der Gehalt an freier unterchloriger Säure gegenüber dem an Hypochloritionen verschwindend klein, so daß der beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n.-arseniger Säure ermittelte Wert des aktiven Chlors als Maß des Gehaltes an Hypochlorit anzusehen ist. Wir bezeichnen diesen Gehalt mit x und erhalten, da das Hypochlorit wie andere Natriumsalze praktisch vollständig in seine Ionen zerfallen sein dürfte:

$$\frac{dx}{dt} = -kK \frac{x^2}{[\text{OH}]}$$

Die Integration der Gleichung liefert:

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = \frac{kK}{[\text{OH}]} t$$

x_0 bedeutet den anfänglichen Hypochloritgehalt. Mit der Einführung des Begriffs der Rückgangsrates r, die definiert ist durch:

$$r = \frac{x_0 - x}{x_0}$$

erhalten wir die grundlegende Beziehung:

$$\frac{r}{xt} = \frac{kK}{[\text{OH}]}$$

Zur Prüfung dieser Beziehung haben wir Griesheimer Natronbleichlauge benutzt und nachgeforscht, ob bei gegebenem Alkaligehalt der Quotient:

$$\frac{r}{xt}$$

für den die Bezeichnung Rückgangskonstante k, vorgeschlagen werden soll, tatsächlich konstant ist. Die Versuche wurden bei 25°, 30° und 40° im Thermostaten ausgeführt. Die Lösungen befanden sich in gewöhnlichen, verschlossenen Stöpselflaschen, und an herausgenommenen Proben wurde der Abfall des Hypochlorit- und die Konstanz des Alkaligehalts verfolgt. Die Aufstellung des Apparates erfolgte an einem vor direktem Tageslicht geschützten dunklen Orte, und durch Parallelversuche wurde festgestellt, daß photo-

⁴⁾ Foerster u. Dolch, Z. Elektroch. 23, 137 [1917].

⁵⁾ Die bei ihm entstehenden Wasserstoffionen werden in einem zweiten Vorgang durch die Hydroxylionen der Lauge, mit denen sie sich zu Wassermolekülen vereinigen, sofort wieder beseitigt.

chemische Einflüsse unter diesen Bedingungen kaum in Betracht kommen.

Der Alkaligehalt der Lauge wurde nach Zerstörung des Hypochlorits mit Wasserstoffperoxyd in bekannter Weise bestimmt. Die Lauge ist carbonathaltig; wir können aber annehmen, daß in der alkalischen Lösung sowohl das Carbonat wie auch das Hypochlorit so wenig hydrolytisch gespalten sind, daß der so durch Titrieren gefundene, in Äquivalenten ausgedrückte Wert ein richtiges Maß für den Alkaligehalt ist. Der Gehalt an Hypochlorit wurde mit $\frac{1}{10}$ n-arseniger Säure ermittelt *).

In nachstehender Tabelle stehen unter t die Tage, unter x die Anzahl Mole Natriumhypochlorit pro Liter, unter $100 r$ der prozentuale Rückgang und unter $k_r = \frac{r}{x t}$ der damit berechnete, auf Konstanz zu prüfende Wert von k_r . Jeder Wert von x ist dreimal ermittelt, und in der Tabelle der Mittelwert aufgeführt.

Temperatur 25°.

Im Liter 0,0038 Mole Ätznatron und 3,55 g aktives Chlor.

t	x	100 r	$k_r = \frac{r}{x t}$
0	0,0500	—	—
3	0,0491	1,90%	$12,91 \times 10^{-2}$
5	0,0485	3,00	12,37 "
8	0,0476	4,80	12,60 "
14	0,0460	8,00	12,42 "
21	0,0442	11,60	12,50 "
28	0,0425	15,00	12,60 "
35	0,0410	18,00	12,54 "
42	0,0395	21,00	12,66 "
Mittelwert: $12,58 \times 10^{-2}$			

Die Konstanz des Quotienten $\frac{r}{x t}$ ist eine sehr gute und bleibt bestehen, auch wenn die Lösungen bedeutend konzentrierter sind. Nachfolgende Tabelle legt davon Rechenschaft ab.

Temperatur 25°.

Im Liter 0,092 Mole Ätznatron und 85,10 g aktives Chlor.

t	x	100 r	$k_r = \frac{r}{x t}$
0	1,200	—	—
3	1,170	2,50%	$0,712 \times 10^{-2}$
5	1,151	4,08	0,710 "
8	1,124	6,33	0,721 "
14	1,070	10,83	0,723 "
21	1,018	15,21	0,712 "
28	0,970	19,17	0,706 "
35	0,923	23,12	0,716 "
42	0,885	26,25	0,706 "
Mittelwert: $0,713 \times 10^{-2}$			

Bei höheren Temperaturen begegnet uns dasselbe Bild, wie aus nachfolgenden Tabellen zu ersehen ist. Die Gehaltsangaben beziehen sich durchweg auf ein Flüssigkeitsvolumen von einem Liter.

Temperatur 30°.

t	0,0046 Mole Ätznatron; 3,55 g aktives Chlor			0,092 Mole Ätznatron; 85,79 g aktives Chlor		
	x	100 r	k_r	x	100 r	k_r
0	0,0500	—	—	0,970	—	—
3	0,0486	2,90%	$19,91 \times 10^{-2}$	0,940	3,09%	$1,097 \times 10^{-2}$
5	0,0476	4,80	20,17 "	0,921	5,05	1,097 "
8	0,0463	7,50	20,27 "	0,895	7,78	1,080 "
14	0,0438	12,50	20,41 "	0,845	12,88	1,089 "
21	0,0414	17,30	19,92 "	0,790	18,56	1,119 "
28	0,0390	22,00	20,15 "	0,745	23,20	1,112 "
35	0,0370	26,00	20,08 "	0,710	26,80	1,079 "
42	0,0353	29,50	19,92 "	0,673	30,67	1,086 "
Mittelwert: $20,10 \times 10^{-2}$				Mittelwert: $1,095 \times 10^{-2}$		

*) Die in den Tabellen für x gegebenen Werte sind abgerundet. Für die Berechnung von r und k_r sind die unmittelbaren Beobachtungswerte benutzt worden.

Temperatur 40°.

t	0,0042 Mole Ätznatron; 355 g aktives Chlor			0,092 Mole Ätznatron; 70,92 g aktives Chlor		
	x	100 r	k_r	x	100 r	k_r
0	0,0500	—	—	1,000	—	—
3	0,0464	7,20%	$51,72 \times 10^{-2}$	0,920	8,00%	$2,899 \times 10^{-2}$
5	0,0444	11,20	50,45 "	0,873	12,75	2,923 "
8	0,0415	17,00	51,20 "	0,815	18,50	2,837 "
14	0,0370	26,00	50,19 "	0,715	28,50	2,847 "
21	0,0325	35,00	51,28 "	0,610	39,00	3,044 "
28	0,0293	41,50	50,67 "	0,553	44,75	2,893 "
35	0,0265	47,00	50,67 "	0,495	50,50	2,915 "
42	0,0245	51,00	49,56 "	0,450	55,00	2,910 "
Mittelwert: $50,72 \times 10^{-2}$				Mittelwert: $2,908 \times 10^{-2}$		

Die vorstehenden Tabellen beweisen, daß die Natronbleichlaugen in ganz verschiedenen Konzentrationsbereichen und bei verschiedenen gewählten Temperaturen sehr gut die Beziehung

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = k_r t$$

befolgen. Rechnet man nicht mit Konzentrationen, sondern mit Verdünnungen, so nimmt diese Beziehung die einfache Form:

$$V - V_0 = k_r t$$

an. Unter der Verdünnung V ist dabei diejenige Anzahl von Litern Lösung verstanden, die sich für 1 Mol Natriumhypochlorit bei dessen Konzentration x berechnet. Die Verdünnung des Hypochlorits erhöht sich also ganz einfach in linearer Abhängigkeit von der Zeit, und daraus folgt, daß eine Bleichlauge in gealtertem Zustande, vorausgesetzt, daß keine Kohlensäure hinzutritt, dieselbe Rückgangskonstante hat wie in frischem. Welcher Punkt der Abfallskurve des Hypochloritgehaltes auch als Anfangspunkt der Messung gewählt wird, man erhält immer den gleichen Wert für die Konstante.

Steigerung der Temperatur beschleunigt die Selbstzersetzung. Der Temperaturkoeffizient der Rückgangskonstanten ergibt sich aus den obigen Tabellen zu rund 2,6 für 10°.

Um zu sehen, wie der Rückgang sich in der Praxis gestaltet, wo Temperaturschwankungen unvermeidlich sind, haben wir konzentrierte und verdünnte Griesheimer Natronbleichlauge in einem Raum gelagert, in dem Unterschiede bis zu 14° zwischen Tages- und Nachttemperatur auftraten. Die höchste Temperatur betrug 22° und die niederste 8°.

t	Verdünnte Lauge mit 3,55 g aktivem Chlor und 0,0033 Molen NaOH			Konzentrierte Lauge mit 100,07 g aktivem Chlor und 0,092 Molen NaOH		
	x	100 r	k_r	x	100 r	k_r
0	0,0500	—	—	1,411	—	—
10	0,0485	3,00%	$6,18 \times 10^{-2}$	1,360	4,32%	$0,320 \times 10^{-2}$
20	0,0471	5,80	6,16 "	1,288	8,75	0,340 "
30	0,0458	8,40	6,12 "	1,235	12,47	0,337 "
60	0,0422	15,70	6,20 "	1,111	21,26	0,319 "
90	0,0386	22,80	6,56 "	1,003	28,95	0,321 "
120	0,0359	28,30	6,58 "	0,930	34,09	0,305 "
150	0,0320	38,00	7,50 "	0,813	42,42	0,348 "
Mittelwert: $6,47 \times 10^{-2}$				Mittelwert: $0,327 \times 10^{-2}$		

Naturngemäß zeigen hier die Werte von k_r viel größere Abweichungen; sie sind aber alle von gleicher Größenordnung und bewegen sich um einen Mittelwert, der einer gewissen Durchschnittstemperatur entspricht. Die Ergebnisse veranschaulichen die große Beständigkeit der Bleichlaugen; auf Grund der ermittelten Rückgangskonstanten würde die konzentriertere der beiden eben angeführten Laugen einen Zeitraum von rund 60 Jahren erfordern, bis der Gehalt an aktivem Chlor auf 1 % seines ursprünglichen Betrages abgesunken ist. Bei dieser Berechnung ist allerdings auf die zweite Art der Selbstzersetzung, nämlich auf die Sauerstoffentwicklung, die aber nur äußerst gering ist, keine Rücksicht genommen; bei unseren seitherigen Versuchen hat sie noch keinen erkennbaren Einfluß auf den Abfall des Wirkungsgrades der Laugen ausgeübt.

Die Neutralsalzwirkung.

Die Erfahrung, daß gesteigerter Alkaligehalt die Beständigkeit der Bleichlaugen erhöht, findet nach den dargelegten Entwicklungen ihren rechnerischen Ausdruck in der Formel:

$$k_r = \frac{kK}{[\text{OH}']}$$

Die Rückgangskonstante ist hiernach umgekehrt proportional der Hydroxylionenkonzentration. Zur Charakterisierung der Haltbarkeit von Laugen pflegt man gewöhnlich die Rückgangsrates heranzuziehen; wie aber die Gleichung:

$$r = k_r \cdot x \cdot t$$

lehrt, geht in sie mit dem Faktor x noch der jeweilige Hypochloritgehalt ein. Beim Vergleich zweier Laugen kann daher je nach den Umständen dennoch die stärker alkalische die größere Rückgangsrates aufweisen. Nicht die Rückgangsrates, sondern die Rückgangskonstante kennzeichnet eine Bleichlauge.

Das bereits oben mitgeteilte Zahlenmaterial eignet sich zu einer ersten Durchprüfung dieser Zusammenhänge. Aus der nun anders geschriebenen Formel:

$$[\text{OH}'] \cdot k_r = kK$$

folgt, daß dem Produkt aus Hydroxylionenkonzentration und Rückgangskonstante ein tieferliegender Sinn zukommt, und vor allem, daß es konstant und von den Konzentrationen völlig unabhängig sein muß. Wenn man als Maß der Hydroxylionenkonzentration den Gehalt an Molen Ätznatron nimmt, ergibt sich folgende Zusammenstellung:

	Wert von $[\text{OH}'] \cdot k_r$ bei		
	25°	30°	40°
Konzentrierte Bleichlauge	$6,6 \times 10^{-4}$	$10,1 \times 10^{-4}$	$26,8 \times 10^{-4}$
Verdünnte „	$4,8 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-4}$	$21,4 \times 10^{-4}$

Die geforderte Unveränderlichkeit des Produktes $[\text{OH}'] \cdot k_r$ besteht also bei dieser Rechenweise nur annäherungsweise. Daß wenigstens der Größenordnung nach die Werte übereinstimmen, ist eine Bestätigung der Richtigkeit des Gedankengangs. Wie weit Versuchsfehler hereinspielen, ist noch genauer festzustellen, denn die Wasserstoffperoxydmethode der Alkalibestimmung von Bleichlaugen scheint insbesondere bei geringem Alkaligehalt nicht ganz zuverlässig zu sein.

Um mit höheren Alkaligehalten arbeiten zu können, haben wir Versuche unter Zusatz von Ätznatron ausgeführt. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle niedergelegt.

Temperatur 30°. Im Liter 27,30 g aktives Chlor.

Lösung I: 0,219 Mole Ätznatron im Liter				Lösung II: 0,045 Mole Ätznatron im Liter			
t	x	100	k_r	x	100	k_r	
0	0,385	—	—	0,385	—	—	
5	0,382	0,90%	$0,477 \times 10^{-2}$	0,370	3,90%	$2,11 \times 10^{-2}$	
8	0,380	1,43	0,471 "	0,363	5,84	2,02 "	
11	0,378	1,95	0,469 "	0,355	7,79	2,00 "	
14	0,376	2,47	0,469 "	0,348	9,74	2,00 "	
21	0,371	3,64	0,467 "	0,330	14,29	2,06 "	
Mittelwert: $0,470 \times 10^{-2}$				Mittelwert: $2,04 \times 10^{-2}$			
$[\text{OH}'] \cdot k_r = 10,3 \times 10^{-4}$				$[\text{OH}'] \cdot k_r = 9,2 \times 10^{-4}$			

Der Rückgang ist bei der stärker alkalischen Bleichlauge bedeutend verlangsamt, und die Rückgangskonstante infolge des nahezu fünfmal höheren Alkaligehalts auf etwa den fünften Teil gefallen. Eine strenge Erfüllung der Konstanz des Produktes $[\text{OH}'] \cdot k_r$ erfolgt aber auch hier nicht, obwohl seine Werte ziemlich nahe beieinander liegen.

Die unvollkommene Konstanz der für das Produkt $[\text{OH}'] \cdot k_r$ berechneten Werte findet ihre naturgemäße Erklärung darin, daß eben der Alkaligehalt nicht das wahre Maß für die Aktivität der Hydroxylionen bildet. Hierfür sind die Lösungen nicht ausreichend genug verdünnt, und vor allem enthalten sie zu reichliche Mengen Neu-

tralsalz. Die konzentrierte Bleichlauge, die uns als Ausgangslösung diente, hatte folgende, auf 1 l berechnete Zusammensetzung⁷⁾:

116,20 g Kochsalz	oder	1,982 Mole NaCl
99,94 g aktives Chlor	„	1,409 „ NaClO
0,99 g Natriumchlorit	„	0,011 „ NaClO ₂
3,75 g Natriumchlorat	„	0,035 „ NaClO ₃
3,67 g Ätznatron	„	0,092 „ NaOH
25,12 g Soda	„	0,474 Äquivalente Na ₂ CO ₃
1,11 g Natriumsulfat	„	0,016 „ Na ₂ SO ₄

Alle Bleichlaugen, die aus Chlor hergestellt sind, enthalten neben unterchlorigsaurem Salz mindestens ebenso viele Mole Chlorid, und mit dem Altern nimmt dieser Betrag zu. Die Möglichkeit von Neutralsalzwirkungen ist also stets gegeben. Aber nicht nur das Chlorid, auch andere Neutralsalze, die in unserer Bleichlauge vorhanden sind, üben einen Einfluß aus, wie wir dies für das Chlorat und Sulfat festgestellt haben.

Zu diesem Zweck wurden durch Verdünnen Laugen hergestellt, die im Liter 0,375 Mole Hypochlorit und 0,045 Mole Ätznatron enthielten, und denen je eines der genannten Neutralsalze in bestimmten Mengen zugefügt war. Die ohne Zusatz verdünnte Lauge war in bezug auf ihren Gehalt an Natriumionen 0,502 molar pro Liter. Die Versuchstemperatur betrug durchweg 30°.

t	Ohne Zusatz verdünnte Bleichlauge		
	x	100 r	k_r
0	0,375	—	—
1	0,372	0,80 %	$2,15 \times 10^{-2}$
2	0,370	1,47	1,98 „
3	0,367	2,27	2,06 „
5	0,362	3,60	1,99 „
8	0,354	5,60	1,98 „
14	0,340	9,33	1,96 „
Mittelwert: $2,02 \times 10^{-2}$			

Die Tabellen (vgl. S. 368) zeigen, daß, je größer die zugesetzten Salz mengen sind, um so mehr der Rückgang der Lauge befördert wird. Die Salze, die in äquivalenten Mengen angewendet wurden, haben die Rückgangskonstante im wesentlichen in ungefähr gleicher Weise erhöht⁸⁾.

Es ist anzunehmen, daß auch das Natriumhypochlorit selbst eine Neutralsalzwirkung ausübt. Andernfalls müßte beim Altern einer Bleichlauge, in dem Maße als hierbei Chlorid und Chlorat entsteht, die Rückgangskonstante anwachsen. Da die Konstanz von k_r sich über sehr lange Zeiten erstreckt, dürfte die Neutralsalzwirkung des Hypochlorits von gleicher Größenordnung wie die des Chlorids und Chlorats sein.

Die geschilderten Befunde erwecken den Eindruck, als ob die Neutralsalze die Hydroxylionenaktivität verminderten, denn diese Aktivität ist nicht durch die Molenzahl Ätznatron, sondern durch einen kleineren Wert gemessen. Im Hinblick auf die Hydratationstheorie der Ionen ist es aber vielleicht zweckmäßiger, die Sachlage anders zu deuten und mit der Wasserstoffionenaktivität in Zusammenhang zu bringen. Bezeichnet man die Dissoziationskonstante des Wassers mit k_w und die der unterchlorigen Säure mit k_a , so gilt für die Hydroxylionenkonzentration:

$$[\text{OH}'] = \frac{k_w}{[\text{H}']}$$

und für die Hydrolysenkonstante:

$$K = \frac{k_w}{k_a}$$

Für die Rückgangskonstante ergibt sich hiermit nach Elimination der Hydroxylionenkonzentration:

$$k_r = \frac{k}{k_a} [\text{H}']$$

Mit dieser Formel rückt die Selbstzersetzung der Bleichlaugen in das Gebiet der Wasserstoffionenlehre ein. Die Selbstzersetzung erscheint als eine Wasserstoffionenkatalyse. Die extrem geringe Menge der Wasserstoffionen alkalischer Lösungen ist ausreichend, um den Vorgang, wenn auch äußerst langsam, herbeizuführen. Weil diese Menge so minimal ist, zeigt die Natronbleichlauge einen so hohen Grad Beständigkeit und braucht viele Jahrzehnte zu ihrer völligen Selbstzersetzung.

⁷⁾ Angewandte Analysenmethode siehe: Foerster u. Jorre, Z. anorg. Ch. 23, 158 [1900].

⁸⁾ Die Angabe von Filadeau u. Collineau (C. 1921, IV, 931), daß Kochsalz keine Wirkung ausübe, steht mit unseren Befunden nicht im Einklang.

Unter Zusatz von Kochsalz verdünnte Bleichlauge.

t	20 g oder 0,342 Mole Zusatz pro Liter			40 g oder 0,684 Mole Zusatz pro Liter			60 g oder 1,026 Mole Zusatz pro Liter		
	x	100 r	k _r	x	100 r	k _r	x	100 r	k _r
0	0,375	—	—	0,375	—	—	0,375	—	—
1	0,372	0,80 %	$2,15 \times 10^{-2}$	0,372	0,93 %	$2,51 \times 10^{-2}$	0,371	1,07 %	$2,88 \times 10^{-2}$
2	0,369	1,73	2,35 „	0,368	1,87	2,54 „	0,367	2,13	2,91 „
3	0,365	2,67	2,43 „	0,365	2,80	2,56 „	0,364	3,07	2,81 „
5	0,359	4,27	2,38 „	0,358	4,53	2,53 „	0,356	5,07	2,85 „
8	0,351	6,53	2,33 „	0,349	6,93	2,48 „	0,346	7,87	2,85 „
14	0,335	10,67	2,27 „	0,331	11,73	2,53 „	0,326	13,07	2,86 „
	Mittelwert: $2,32 \times 10^{-2}$			Mittelwert: $2,53 \times 10^{-2}$			Mittelwert: $2,86 \times 10^{-2}$		

Unter Zusatz von Natriumchlorat verdünnte Bleichlauge.

t	9,105 g oder 0,342 Mole Zusatz pro Liter			18,210 g oder 0,684 Mole Zusatz pro Liter			27,315 g oder 1,026 Mole Zusatz pro Liter		
	x	100 r	k _r	x	100 r	k _r	x	100 r	k _r
0	0,375	—	—	0,375	—	—	0,375	—	—
1	0,372	0,80 %	$2,15 \times 10^{-2}$	0,372	0,93 %	$2,51 \times 10^{-2}$	0,371	1,07 %	$2,88 \times 10^{-2}$
2	0,369	1,73	2,35 „	0,368	1,87	2,54 „	0,368	2,00	2,72 „
3	0,366	2,53	2,31 „	0,365	2,80	2,56 „	0,364	3,07	2,81 „
5	0,359	4,27	2,38 „	0,359	4,40	2,45 „	0,357	4,93	2,77 „
8	0,351	6,53	2,33 „	0,349	6,93	2,48 „	0,346	7,73	2,79 „
14	0,336	10,40	2,21 „	0,333	11,33	2,43 „	0,328	12,67	2,76 „
	Mittelwert: $2,29 \times 10^{-2}$			Mittelwert: $2,50 \times 10^{-2}$			Mittelwert: $2,79 \times 10^{-2}$		

Unter Zusatz von Natriumsulfat verdünnte Bleichlauge.

t	6,075 g oder 0,342 Äquivalente Zusatz pro Liter			12,150 g oder 0,684 Äquivalente Zusatz pro Liter			18,225 g oder 1,026 Äquivalente Zusatz pro Liter		
	x	100 r	k _r	x	100 r	k _r	x	100 r	k _r
0	0,375	—	—	0,375	—	—	0,375	—	—
1	0,372	0,80 %	$2,15 \times 10^{-2}$	0,372	0,93 %	$2,51 \times 10^{-2}$	0,371	1,07 %	$2,88 \times 10^{-2}$
2	0,369	1,60	2,17 „	0,369	1,73	2,35 „	0,368	2,00	2,72 „
3	0,366	2,40	2,19 „	0,365	2,67	2,44 „	0,364	2,93	2,69 „
5	0,360	4,00	2,22 „	0,359	4,27	2,38 „	0,357	4,80	2,69 „
8	0,353	6,00	2,13 „	0,350	6,67	2,38 „	0,347	7,47	2,69 „
10	0,337	10,13	2,15 „	0,334	11,07	2,37 „	0,329	12,40	2,70 „
	Mittelwert: $2,17 \times 10^{-2}$			Mittelwert: $2,40 \times 10^{-2}$			Mittelwert: $2,73 \times 10^{-2}$		

Im Sinne der modernen Aktivitätstheorie kann man die Aktivitätsfaktoren in die Konstanten einbeziehen und erhält dann, wenn man unter h die Wasserstoffionenaktivität versteht:

$$k_r = \frac{k}{k_u} h$$

Die Rückgangskonstante ist hiernach der

Wasserstoffionenaktivität direkt proportional. Der Kochsalzgehalt der Bleichlaugen hat, wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, als Neutralsalz einen stark vergrößernden Einfluß auf die Wasserstoffionenaktivität der alkalischen Flüssigkeit, und damit begegnen wir denselben Gesichtspunkten, wie sie von L. Michaelis und K. Kakinuma*) für biochemische Fragen entwickelt worden sind. [A. 64.]

Statistische Arbeiten des Vereins.

Statistik

der Chemiker und Chemiestudierenden.

Jahresbericht, erstattet von Dr. Fritz Scharf, Leipzig.

I. Statistik der Chemiker.

Die Zahl der Chemiker hat in den von unserer Statistik erfaßten 484 Firmen der chemischen Industrie im Laufe des vergangenen Jahres keine Abnahme, vielmehr gegen den Stand des Vorjahres eine weitere Zunahme erfahren. Sie betrug am 1. 1. 1924 (1923 und 1913) 4010 (3781 und 3089), Zuwachs gegen das Vorjahr mithin 229, gegen 1913: 921. Von der Gesamtzahl waren Angestellte 3475 (1923: 3300; 1913: 2684) und Selbständige oder in leitender Stellung 535 (525; 405). Von den Angestellten waren weiblichen Geschlechts 68 (1923: 60).

Aus diesen Feststellungen geht hervor, daß die im vergangenen Jahre ständig verstärkte Verschlechterung des Stellenmarktes nicht auf Entlassungen, wie etwa in anderen Berufen, sondern ausschließlich auf das unablässig zunehmende Überangebot von jungen Berufsanwärtern zurückzuführen ist. Die hiermit festgestellte unverminderte Aufnahmefähigkeit der chemischen Industrie für Chemiker gilt natürlich nur im großen Durchschnitt. Im einzelnen zeigen unsere Fragebogen in vielen Fällen auch Entlassungen, denen aber bei anderen Firmen nicht unerhebliche Neueinstellungen gegenüberstehen. Die Zahl der angestellten Chemikerinnen hat in der eigentlichen chemischen Industrie keine wesentliche Zunahme erfahren.

Die Gesamtzahl der Chemotechniker belief sich auf 616 (davon 419 männlich und 197 weiblich) gegen 669 (431 männlich und 229 weiblich) vor 2 Jahren und 727 (500 männlich und 227 weiblich) vor 3 Jahren. Es scheint also, als ob das Überangebot von jungen Chemikern ein Zurückdrängen der Zahl der Chemotechniker, insbesondere der Absolventinnen von Chemieschulen bewirkte, eine Feststellung, die mit der persönlichen Erfahrung übereinstimmt, daß solche Chemieschulabsolventinnen vielfach seit der Kriegszeit außer Stellung und größtenteils deshalb zu völligem Berufswechsel gezwungen gewesen sind. Hierauf deutet auch unsere Statistik hin, die angibt, daß unter anderm 10 Chemotechnikerinnen abgingen, weil sie „selbständig“ wurden. Da diese zehn wohl kaum in eine Direktorstelle aufgerückt sein oder eine eigene chemische Fabrik gegründet haben werden, dürften sie ihre „Selbständigkeit“ wohl nur auf anderem gewerblichen Gebiete (vielleicht auch durch Verheiratung?) errungen haben.

Die folgenden Tabellen zeigen, wie sich bei den Chemikern Zu- und Abgang im einzelnen verhielten und sich auf 24 Groß- und auf die 400 übrigen Firmen verteilten.

Trotz des erheblich gesteigerten Angebotes junger Arbeitskräfte sind im Berichtsjahre 60 Anfänger weniger angestellt worden als 1922.

Noch mehr nahm der Zugang aus der Praxis ab. Immerhin ist, wie eingangs bereits erwähnt, noch ein Reinzuwachs an angestellten Chemikern das Gesamtergebnis. Ob dies im laufenden Jahre sich

*) Bioch. Z. 141, 394 [1923].