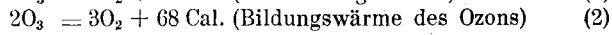
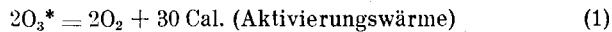


wiederum eine Kettenreaktion annimmt. Da der Ozonzerfall stark oxotherm ist:



so stehen bei gleicher Verteilung der Energie auf die Reaktionsprodukte nach Gleichung (3) pro Mol. Sauerstoff 33 Cal. zur Verfügung. Diese Energie kann auf Ozon übertragen werden:



An (4) schließt sich wieder (3) an. Dadurch, daß beim Zerfall von zwei Ozonmolekülen drei aktivierte Sauerstoffmolekülen entstehen, findet bei jedem Ozonzerfall eine dreifache Gabelung der Reaktionskette statt. Es genügt eine Kette von im Mittel 12 Gliedern, um 10^6 Moleküle zu zertrümmern. Nimmt man als Primärreaktion Dreierstöße, also das Zusammentreffen von zwei Ozonmolekülen mit einer indifferenten Molekel an, so müßte ein Explosionskern von 10^6 Reaktionen mit einer Kettenlänge von 19 Gliedern entstehen. Diese geringe Gliederzahl steht in Übereinstimmung mit der Wandunabhängigkeit der Reaktion.

Als einfachste Deutung des graduell verschiedenen Einflusses der indifferenten Gase erscheint auch bei der bimolekularen Reaktion die Annahme, daß sie mit ihren spezifischen Eigenschaften in die Sekundärprozesse eingehen. Die Tatsache, daß die Aktivierungswärme der Zerfallsreaktion von der beigemischten Gasart unabhängig ist, macht es nämlich wahrscheinlich, daß es sich in allen Fällen um denselben Aktivierungsprozeß handelt, und daß nur die Länge der Reaktionsketten von der Art des beigemischten Gases abhängt.

Für den Fall des reinen Ozonzerfalls tritt also nur der Sauerstoff als Energieüberträger in der Kette auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deshalb vom Partialdruck des Sauerstoffes unabhängig, weil an der Art und Zahl der Ketten durch die Zugabe von Sauerstoff nichts geändert wird. Die aktivierte Sauerstoffmoleküle können ihre Energie entweder direkt oder durch Vermittlung anderer Sauerstoffmolekülen auf das Ozon übertragen. Da andere indifferenten Gase die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, so müssen sie als

Energieüberträger noch geeigneter als Sauerstoff sein. Bei Kohlendioxyd ist die Energieübertragung am vollkommensten, die Dissipation also am geringsten. Durch Beimengung von Kohlendioxyd wird also die Kette von allen bisher untersuchten Fällen am meisten verlängert. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zumengung von Kohlensäure von Atmosphärendruck ist gegenüber der im Sauerstoff um ungefähr das Fünffache beschleunigt. Da sich die Reaktion weit verzweigt, braucht die Länge der Kette hierzu im Mittel nur um ein Glied verlängert zu sein.

Daß Gasbeimengung auf den monomolekularen Zerfall hemmend, auf den bimolekularen aber beschleunigend wirkt, erklärt sich dann zwangsläufig aus dem verschiedenen Charakter der Reaktionsketten: die monomolekulare Reaktion wird durch eine O-, die bimolekulare durch eine O₂-Kette fortgepflanzt.

Wenn sich also auch die Erscheinungen beim thermischen Ozonzerfall als viel komplizierter erwiesen haben, als anfänglich angenommen wurde, so konnten sie doch bis zu einem gewissen Grade geklärt und theoretisch gedeutet werden. Zur vollständigen Klärung fehlen vor allem Untersuchungen im Gebiete kleiner Drucke in sehr großen Reaktionsräumen. Es ist zu hoffen, daß unter diesen Bedingungen die Entscheidung erbracht werden kann, ob die monomolekulare Reaktion von aktiven Gebieten der Gefäßwand oder aktiven Zentren im Innern des Reaktionsraumes ausgeht. Auch harrt der Einfluß der Beimengung von Wasserdampf der Aufklärung. Die beim Studium des thermischen Zerfalls gewonnenen Erfahrungen werden dann die Untersuchungen der Photolyse und die der elektrischen Zersetzung des Ozons erleichtern. Erst wenn die Bedingungen, unter denen das Ozon zerfällt, hinreichend geklärt sind, wird es möglich sein, mit Erfolg an die quantitative Behandlung der Ozonbildungsreaktionen heranzugehen, da mit der Bildung stets ein Zerfall Hand in Hand geht. Dies kann zu einer Verbilligung der Ozondarstellung und damit neben dem theoretischen zu einem sehr wertvollen praktischen Ergebnis führen. —

Die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft hat durch Überlassung von Apparaten die Durchführung dieser Untersuchungen unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. [A. 70.]

Anwendung von dispergierenden Mitteln bei durch hartes Wasser entstehenden Ausscheidungen.

Von Dr. F. MÜNZ, Frankfurt a. M.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau, am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 30. April 1929.)

Die Nachteile der Verwendung harten Wassers bei der Veredlung von Textilwaren sind allgemein bekannt. Sie sind hauptsächlich auf die Ausscheidungen zurückzuführen, welche die Kalk- und Magnesiasalze des harten Wassers mit verschiedenen unentbehrlichen Hilfsprodukten, auch mit zahlreichen Farbstoffen usw. geben.

Man kann diesen Schwierigkeiten zwar am besten durch sachgemäße Enthärtung des Betriebswassers begegnen, doch erfordert dieselbe eine ziemlich kostspielige Einrichtung und sachgemäße Wartung, läßt sich demnach bei den sehr großen Wassermengen, welche die einschlägige Industrie braucht, und bei den zahlreichen kleineren Betrieben, welche sie umfaßt, nicht allgemein durchführen.

Die auffallendsten und unangenehmsten Ausscheidungen, welche mit hartem Wasser entstehen, sind die

bekannten Kalk- und Magnesiaseifen, da sie infolge ihrer klebrigen Beschaffenheit fest auf den Textilwaren haften und sie in ihrem Verkaufs- und Gebrauchswert wesentlich beeinträchtigen. In welcher Weise sich die Kalkseife selbst bei Wasser nur mäßiger Härte auf den Fasern festsetzt, zeigt die Abbildung einer häufig gewaschenen Leinenfaser (Abb. 1 und 2); sie erklärt auch, obwohl makroskopisch nicht ohne weiteres sichtbar, den bekannten wesentlich schnelleren Verschleiß der Wäsche bei Anwendung von hartem Wasser.

Löst man steigende Mengen von Seife in hartem Wasser, so beobachtet man selbst bei Wasser sehr beträchtlicher Härte, daß nicht unter allen Umständen flockige Ausscheidungen entstehen; in allen Bädern, welche Seife im Überschuß gegenüber den Kalk- und Magnesiaseifen enthalten — und nur solche können als

schäumende Seifenbäder Waschwirkung aufweisen — finden solche Ausscheidungen überhaupt nicht statt, sondern man kann in denselben nur Trübung bis Opalescenz beobachten. Selbst bei den nicht schäumenden Bädern flockt die Kalkseife bei nur geringem Überschuß der Kalk- und Magnesiasalze erst nach längerem Stehen aus, während stark verdünnte Seifenlösungen sofort bzw. nach kurzem Stehen quantitativ ausfallen. Die Abb. 3 und 4 veranschaulichen den Prozeß der Ausflockung bei



Abb. 1. Ungewaschene Leinenfaser.

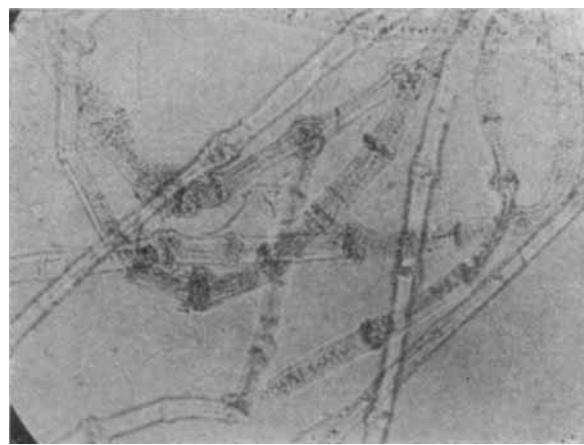


Abb. 2. Dieselbe Leinenfaser nach 50maliger Wäsche mit Wasser von etwa 8 bis 10 deutschen Härtegraden.

verschiedenen Seifenkonzentrationen bzw. bei zunehmender Verdünnung einer zunächst konzentrierten Seifenlösung. Mit diesem Umstand hängt die in der Literatur schon vielfach erwähnte, aber allgemein nicht bekannte Tatsache zusammen, daß die Verunreinigung der Textilwaren durch Kalkseife nicht im Seifenprozeß selbst, sondern erst beim Spülen entsteht.

Daß tatsächlich nur die ausgeflockte, nicht aber die äußerst fein verteilte, in trüber Lösung befindliche Kalkseife sich auf den Waren niederschlägt, kann durch einen einfachen Waschversuch bewiesen werden. Seift man einen Stoff mit hartem und spült ihn mit weichem Wasser aus, so erscheint er sauber, während umgekehrt derjenige, welcher mit weichem Wasser geseift und mit hartem gespült wurde, beträchtliche Mengen von Kalkseife enthält.

Offenbar übt der Überschuß an Seife eine schutzkolloide Wirkung auf das Zusammenflocken der im Entstehen begriffenen Kalkseife aus und dispergiert dieselbe so weitgehend, daß die Ausfällung vermieden wird. Praktisch kann die dispergierende Wirkung der Seife

selbst naturgemäß nicht zur Wirkung gelangen, da beim Auswaschen der geseiften Waren schließlich immer wieder der Moment eintreten muß, wo die Seife so weitgehend verdünnt wird, daß sie auszuflocken beginnt. Hier entsteht wohl ohne weiteres die Frage, ob nicht auch andere, an sich kalkbeständige Substanzen ein Ausflocken der Kalkseife bei stärkerer Verdünnung zu verhindern vermögen. Tatsächlich zeigen mehrere bekannte Schutzkolloide — Leim, Sulfitablaage, gewisse alkylierte Naphthalinsulfosäuren — ein ganz bemerkenswertes Dispersionsvermögen für Kalkseifenfällungen. Immerhin sind recht beträchtliche Mengen dieser Pro-



Abb. 3. Seifenlösung verschiedener Konzentration in hartem Wasser.

1. Becherglas: 6 g Seife	pro Liter Wasser von 25 deutschen Härtegraden
2. " 4 g "	
3. " 3 g "	
4. " 2 g "	
5. " 1 g "	

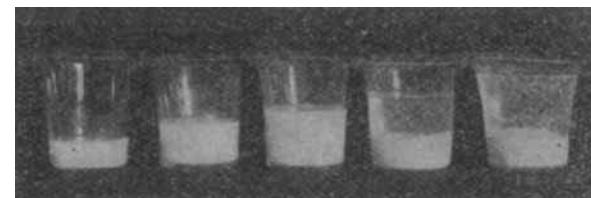


Abb. 4. Seifenlösungen bei zunehmender Verdünnung mit hartem Wasser.

2 g Seife gelöst in:	Wasser von 25 deutschen Härtegraden
1. Becherglas: 200 ccm	
2. " 400 ccm	
3. " 600 ccm	
4. " 800 ccm	
5. " 1000 ccm	

dukte erforderlich, um ein Ausflocken unter ungünstigen Bedingungen zu vermeiden, wodurch ihre praktische Anwendbarkeit stark eingeschränkt wird.

Eine besondere Abart solcher Schutzkolloide bilden die sogenannten kalkbeständigen sulfierten Öle, als deren Typus die altbekannte *Monopolseife* gelten kann; ihre Kalkbeständigkeit beruht anscheinend selbst auf der schutzkolloiden Wirkung einzelner in Lösung befindlicher Bestandteile auf andere mehr oder weniger ausgeschiedene. Dafür spricht der Umstand, daß sie mit hartem Wasser nicht klare, sondern opalescente bis trübe Lösungen geben, mit sehr hartem Wasser auch teilweise ausflocken und zwar desto leichter, je geringer die Konzentration der Lösung ist. Ihre schutzkolloide Wirkung bei Kalkseifenfällungen ist trotzdem eine recht bemerkenswerte, und ich verweise in diesem Zusammenhang auf die Ausführungen des Dr. Ullmann in Mellands Textil-Berichten 1926, S. 940, 1021.

Ein Schutzkolloid von besonders hoher Wirksamkeit, dessen Wirkung die der anderen erwähnten um ein Mehrfaches übertrifft, wird seit kurzem unter der Bezeichnung *Intrason* von der Firma Stockhausen in den Handel gebracht. Es handelt sich hier gleichfalls

um eine aus Ölen hergestellte Substanz, welche jedoch in ihrer Zusammensetzung insofern von sonstigen sulfurierten Ölen abweicht, als sie nicht ausschließlich aus Schwefelsäureestern besteht, sondern als wesentlichen

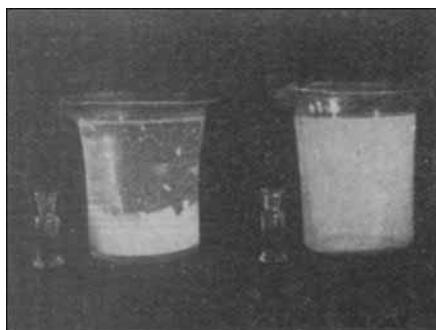


Abb. 5.

1. Becherglas: 1 g Seife pro Liter 25° harten Wassers.
2. Becherglas: Dasselbe unter Zusatz von 0,3 g Intrasol pro Liter.

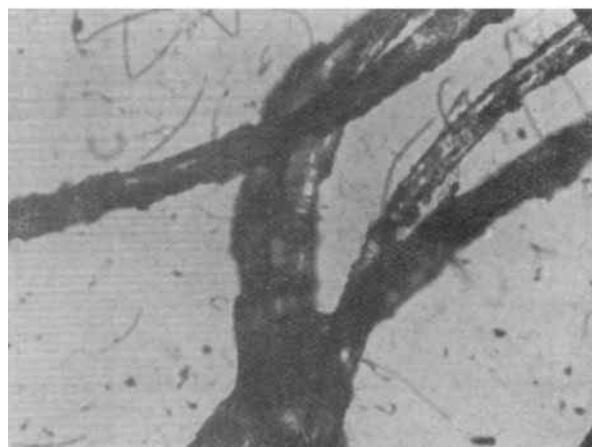


Abb. 6. Baumwollfaser, 60mal gewaschen mit Wasser von 25 deutschen Härtegraden.

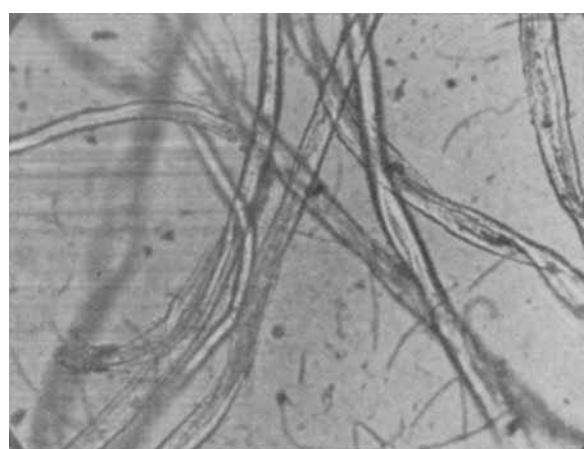


Abb. 7. Baumwollfaser, 60mal gewaschen mit Wasser von 25 deutschen Härtegraden unter Zusatz von 0,3 g Intrasol pro Liter zum ersten Spülbad.

Bestandteil echte Kohlenstoffsulfosäuren höherer Fettsäuren enthält. Das Produkt gibt für sich allein mit Wasser jeder praktisch vorkommenden Härte klare Lösungen; wie weitgehend schon sehr geringe Mengen die Ausflockung der Kalkseife zu verhindern vermögen, ist aus den Abb. 5, 6 und 7 ersichtlich.

Bei der Untersuchung verschiedener Schutzkolloide auf ihre Wirksamkeit erscheint auch eine Methode erforderlich, welche den relativen Wirkungsgrad verschiedener Dispersionsmittel wenigstens annähernd zu vergleichen gestattet. Man kann sich hierbei der Tatsache bedienen, daß unter sonst gleichen Bedingungen — Konzentration der Seifenlösung, Härte des Wassers und Temperatur — eine gewisse Minimalkonzentration jedes Schutzkolloids erforderlich ist, um innerhalb einer gegebenen Zeit die Ausflockung zu verhindern. Versetzt man dementsprechend eine größere Anzahl von Proben desselben harten Wassers zuerst mit steigenden Mengen des Schutzkolloids und dann mit immer der gleichen Menge der Seifenlösung, so läßt sich nach mehrstündigem Stehen leicht feststellen, welche Mengen des Schutzkolloids jeweils zur Erzielung der gleichen Wirkung erforderlich sind. Vorteilhaft wählt man eine sehr geringe Seifenkonzentration (etwa $\frac{1}{2}$ g pro Liter), da man in diesem Falle scharfe Unterschiede schon nach kurzer Zeit erhält und diese Konzentration auch aus früher erwähnten Gründen tatsächlich diejenige ist, auf welche es praktisch ankommt.

Naturgemäß spielen Temperatur und Härte des Wassers bei jedem einzelnen Schutzkolloid eine wesentliche Rolle. So ist bei Kochtemperatur die Wirkung aller Schutzkolloide nur eine minimale, doch spielt dieser Umstand praktisch keine Rolle, da ein Spülen und Auswaschen der Seife kaum jemals bei Kochtemperatur vorgenommen wird. Bei verschiedener Härte sind die relativen Verhältniszahlen verschiedener Schutzkolloide annähernd gleich, wenn es sich um wirklich kalkbeständige Dispersionsmittel handelt. Eine Ausnahme bilden nur die erwähnten Ölprodukte von der Art der Monopolseife, deren Wirkung auch im Verhältnis zu den anderen Schutzkolloiden mit steigender Härte abnimmt.

Die Kalk- und Magnesiaseifen sind wohl die auffallendsten und schädlichsten, aber nicht die einzigen Ausscheidungen, welche mit hartem Wasser bei den Veredlungsoperationen der Textilindustrie entstehen können. Besonders häufig fällt kohlensaurer Kalk aus, schon beim Versetzen des harten Wassers mit Alkalien jeder Art; auch beim Erhitzen des harten Wassers an sich, soweit es temporäre Härte enthält. Bemerkenswert ist, daß auch Ausscheidungen dieser leicht kristallisierbaren Substanz durch geeignete Schutzkolloide weitgehend gehemmt werden. Versetzt man beispielsweise ein Wasser mittlerer Härte mit Soda und Natronlauge, so fällt beinahe sofort ein flockiger Niederschlag aus, während hartes Wasser, das geringe Mengen des oben erwähnten Intrasols enthält, stundenlang klar bleibt und auch nach sehr langem Stehen nur ein feinpulveriger, leicht abwaschbarer Niederschlag entsteht.

Auch bei kalkempfindlichen Farbstoffen und gewissen Zwischenprodukten, wie den kalkempfindlichen Arylidien der Beta-oxynaphthoesäure macht sich die dispergierende Wirkung geeigneter Schutzkolloide weitgehend bemerkbar. Allerdings darf dabei nicht übersehen werden, daß alle Dispersionsmittel nur unter gewissen Bedingungen wirksam sind, die von Fall zu Fall ausprobiert werden müssen.

Wie aus diesen Ausführungen ersichtlich, können durch hartes Wasser auf Textilwaren entstandene Ausscheidungen bei Anwendung geeigneter Schutzkolloide sehr erheblich vermindert werden, und es erscheint wohl angebracht, daß die Textilindustrie und die textile Forschung diesen Produkten weitgehende Aufmerksamkeit zuwenden.

[A. 77.]