

schlag Porenbildung veranlaßte. Selbst Staubkörnchen, ja sogar Gasblasen, die sich während dem Versilbern an der Kathode festsetzen, verursachten porige Silberüberzüge.

Schließlich seien noch einige Beobachtungen aus der Praxis des Versilberns mitgeteilt, die auf Grund dieser Untersuchung ihre Erklärung finden. Bis vor etwa zwei Jahrzehnten wurde statt des heute üblichen Maschinenpolierens ausschließlich mit Stahl oder mit Blutstein poliert. Dieses Polierverfahren, das in besonderen Fällen auch heute noch angewendet wird, hat keine Fleckenbildung im Gefolge; die Manipulation des Stahlpolierens ist eben ganz anderer Natur als die abschleifende und aufreibende Wirkung der mit über 2000 Umdrehungen in der Minute rotierenden Tuchscheibe; der lediglich von Menschenhand betätigte Stahl glättet die Metallocberfläche durch energisches Zudrücken, wobei ein Aufreißen von Hohlräumen natürlich nicht in Frage kommt, sondern etwa offen liegende sogar verschlossen werden. — Dünne Versilberungen, wie man sie vor allem auf Silber-Kupfer-Legierungen aufträgt, zeigen die Erscheinung des Ausblühens nicht in gleicher Häufigkeit und Stärke wie schwere Versilberungen. Im dünnen Metallfilm kann sich natürlich nicht so leicht eine gleich große Pore bilden wie in der dickeren Schicht; hier wird vielmehr meist ein durch Ausbröckeln von Kupferoxydul entstandener Hohlräum für das Zustandekommen der Ausblühung verantwortlich zu machen sein. — Versilberte Teller, Schalen, Schüsseln u. dgl. zeigen die Fleckenbildung besonders leicht an den Randwinkeln und in den Ecken. Es sind dies die Stellen, die erfahrungsgemäß beim Abspülen besonders leicht stiefmütterlich behandelt werden. — Das Auftreten der Ausblühungen, vor allem bei feuchter Witterung, erwähnten wir schon zu Eingang.

Die Methoden zur Bekämpfung des Übels können zwei Wege einschlagen. Es ist technisch wohl möglich, sauerstoffarme Silber-Kupfer- und Alpaka-Legierungen

zu gießen; auch die erforderlichen Zwischenglühungen lassen sich ohne kostspieligen Aufwand so vornehmen, daß eine tiefergehende Oxydation der Blechoberfläche vermieden wird. Derartige oxydulare Grundmetalle sind nach unseren Ausführungen natürlich vorzugsweise geeignet, einwandfreie Versilberungen zu liefern.

Hat man aber eine porige Versilberung einmal vorliegen, so ist das Hauptgewicht auf gründliches Auswaschen des polierten Gegenstandes zu legen; hierzu eignen sich, nach dem Auswaschen mit der fettlösenden Seifenlauge, vor allem sauer reagierende, heiße Lösungen, z. B. verdünnte Essigsäure. Hier und da werden essigsaurer Einschaltbäder bereits angewandt, scheinbar nicht erfolglos. Es wird behauptet, daß die Essigsäure anhaftende Badsalze „zerstören“. Diese Anschauung ist richtig; wir glauben, daß Säuren in die mit alkalischer Flüssigkeit erfüllten Hohlräume leichter einzudringen vermögen, weil der an der Berührungsfläche der beiden Lösungen einsetzende Neutralisationsvorgang eine Durchmischung begünstigt; die „Zerstörung“ besteht dann in nichts anderem als in der Aufhebung der Alkalität der Hohlraumflüssigkeit und damit in einer starken Herabminderung ihres Adhäsionsvermögens — die Neutralisationsprodukte lassen sich nun mehr leichter durch Auswaschen entfernen. Die Anwendung des heißen Essigbades bedarf erst einer allgemeineren Verbreitung, um ein endgültiges Urteil über seine Zweckmäßigkeit fällen zu können; bei den im Laboratoriumsmaßstab durchgeföhrten Versuchen hat es sich jedenfalls bewährt.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in Angriff genommen und mit ihrer Unterstützung durchgeführt. Wir sprechen ihr hierfür unseren Dank aus; zugleich haben wir mehreren Firmen der Silberwarenindustrie zu danken, die unsere Arbeit durch Überlassung von Studienmaterial gefördert haben.

[A. 167.]

## Darstellungsweisen der Analysenergebnisse bei der Untersuchung des Kesselspeisewassers.

Von J. LEICK, im Badischen Revisionsverein, Mannheim.

(Eingeg. 3. Januar 1931.)

Inhalt: Kritische Betrachtung der gebräuchlichsten Darstellungsweisen. Darlegung der Zweckmäßigkeit der Angabe der Analysenergebnisse in Äquivalenten-Millilav — an Hand einiger Beispiele.

Die Ergebnisse der Wasseruntersuchung werden heute nach verschiedenen Gesichtspunkten festgelegt und auf sehr verschiedene Weise ausgedrückt. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß es zur Zeit noch keine Einheitsmethoden für die Wasseruntersuchung gibt, oder daß sie sich, soweit sie bestehen, noch nicht vollständig durchgesetzt haben. Man kann die analytisch gefundenen Werte in Salzen, Radikalen (Basen, Säure) oder in Ionen ausdrücken und als Größenordnung Milligramm/Liter, Grade, Millilav, Kubikzentimeter oder Tropfen  $\text{"/}_{10}$ -Reagens/Raumeinheit (100 oder 1000 cm<sup>3</sup>) und ferner Gewichtsprozente wählen. Seltener findet man die von Stabler<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Reaktionswerte. Man kann also z. B. den Gehalt an Calciumsulfat als CaSO<sub>4</sub>, CaO oder Ca<sup>++</sup> angeben, und zwar in Milligramm/Liter, Graden, Kubikzentimeter oder Tropfen Seifenlösung usw. Diese Verschiedenheiten in der Ausdrucksweise bewirken beim Vergleich der Analysen untereinander große Schwierigkeiten, die dann noch vergrößert werden durch die Verschiedenheit in der Ausführung der Untersuchung. Die Vereinheitlichung sowohl der Darstellung wie der Untersuchungsmethoden

ist daher von größter Bedeutung. Über die letzteren soll hier weiter nichts gesagt werden, da sie bald, dank der Arbeiten in der Vereinigung der Großkesselbesitzer sowie dem Ausschuß für Deutsche Einheitsverfahren des V. d. Ch., vereinheitlicht werden.

Bei der Analyse werden die Basen und Säure-Radikale festgestellt. Aufschluß über ihre Kombination in der Lösung gibt uns die Analyse nicht. Fügt man die Radikale zu Salzen zusammen, willkürlich, oder nach dem Bunsen'schen Vorschlag zu solchen, wie sie sich der Reihe nach bei der Verdunstung des Wassers ausscheiden, oder nach dem von Fresenius, indem man die stärkste Säure mit der stärksten Base kuppelt, so sind Trugschlüsse unvermeidlich. Man schlägt daher diesen Weg nicht mehr ein und gibt alles in Ionen oder Radikalen an.

Am nächsten liegt es, als Größenordnung Milligramm/Liter zu wählen. Man geht jedoch heute immer mehr davon ab, da man bei der Analyse des Wassers kaum noch gewichtsanalytisch arbeitet, sondern titrimetrisch, und die Berechnung der Milligramme aus der Titration häufig unmöglich ist, wie aus folgendem Bei-

spiel zu ersehen: In einem Wasser seien Magnesium und Calciumsalze vorhanden. Titriert man mit Kaliumpalmitat, so erhält man die Gesamtmenge der Härtebildner in  $\text{cm}^3 \cdot \text{n}/_{10}$ -Palmitatlösung. Aus dieser Zahl ist es nicht möglich, das Verhältnis der Magnesia und Kalksalze zu erfahren und mithin auch ohne weitere Untersuchung die gewichtsmäßige Feststellung der Härtebildner. Es ist demnach nur eine Möglichkeit vorhanden, die Gesamtmenge in äquivalenten Werteinheiten auszudrücken. Diese Methode wurde zuerst von Tchanc (1865) und von Ferd. Fischer (1873) erörtert. Bruhns<sup>2)</sup> zeig' die Zweckmäßigkeit der Anwendung der Werteinheiten bei der Wasseruntersuchung. Er geht davon aus, daß die Bestimmungen durch Titration mit  $\text{n}/_{10}$ -Lösungen ausgeführt werden und bezeichnet den Verbrauch pro 100 cm<sup>3</sup> mit Prozentnormal (%-n) und pro 1000 cm<sup>3</sup> mit Promillnormal (%<sub>00</sub>-n). Thiel<sup>3)</sup> sagt statt Prozentnormal und Promillnormal Norcent und Normill, doch haben sich diese Ausdrücke nicht durchgesetzt. Blacher<sup>4)</sup> schlägt dann vor, den deutschen Härtegraden äquivalente Einheiten zu benutzen und bezeichnet diese als Grade oder auch Härtegrade. Nach diesem Vorschlag kann z. B. ein Wasser 2,55 Härtegrade Sauerstoff enthalten, 10 Härtegrade Soda zur Ausfällung der Härtebildner benötigen usw. Hieraus geht zur Genüge hervor, daß dieser Ausdruck sehr unglücklich gewählt ist, denn eine Sodalösung kann keine Härte zeigen, und Sauerstoff ist doch kein Härtebildner. Man könnte verstehen, daß zu einer Zeit, da noch die Härte allein die Charakteristik eines Wassers darstellte, alle übrigen Bestandteile auf dem Kalk äquivalente Einheiten umgerechnet wurden. Heute dagegen, wo man sich glücklich preisen würde, nur die Härtebildner als Feinde des Kesselbetriebes ansehen zu müssen, spricht nichts mehr für die Beibehaltung dieser Bezeichnungsweise, zumal ein bedeutend einfacherer Weg beschritten werden kann. Bei einem gereinigten Wasser titriert man z. B. 100 cm<sup>3</sup> mit  $\text{n}/_{10}$ -Salzsäure und findet den Überschuß an Fällungsreagenzien in  $\text{cm}^3 \cdot \text{n}/_{10}$ -Salzsäure. Statt nun diese in dem Kalk äquivalenten Mengen auszudrücken, wählt man viel zweckmäßiger einen völlig neutralen Ausdruck, wie er von Bruhns und Thiel (a. a. O.) in Vorschlag gebracht wurde, und bezeichnet ihn nach Fichter<sup>5)</sup> und Grünhut<sup>6)</sup> mit Val oder Millival. Val ist die Abkürzung von Äquivalent. In dem Buche „Trink- und Tafelwässer“ zeigt Grünhut an Hand der Untersuchungsmethoden die Einfachheit der Darstellungsweise in Millival. Stumper<sup>7)</sup> und viele andere vertreten ebenfalls diese Ausdrucksweise.

Ein Äquivalent oder besser gesagt, ein Ionäquivalent, entspricht dem Grammäquivalent des betreffenden Stoffes. Das Grammäquivalent ist bekanntlich gleich dem Molekulargewicht, dividiert durch die Wertigkeit. Das Grammäquivalent von Calciumoxyd ist 56 : 2 = 28, das von Soda 106 : 2 = 53. 28 Grammäquivalente Kalk erfordern demnach 53 Grammäquivalente Soda oder 1 Äquivalent (Val) Kalk, 1 Äquivalent (Val) Soda zur Ausfällung. Man kann nun mit Äquivalenten oder Milläquivalenten rechnen. Als Zeichen für Val hat sich „V“ und für Millival „Mv“ eingebürgert. Bei der Wasseruntersuchung wird den Millival der Vorzug gegeben, da die Zahlen größer und unmittelbar bei der Analyse erhalten werden. Gezeigt sei dies an der Alkalitätsbestimmung eines natriumbicarbonathaltigen Wassers. Man nimmt dazu 100 cm<sup>3</sup> Wasser und titriert nach Zusatz von Methylorange mit  $\text{n}/_{10}$ -Salzsäure. Es seien 5,3 cm<sup>3</sup>  $\text{n}/_{10}$ -Salzsäure verbraucht worden, dann beträgt der Gehalt des Wassers an Na-

triumbicarbonat 5,3 Millival. Denn: 36,5 g Salzsäure entsprechen einem Val Salzsäure; in einem Liter  $\text{n}/_{10}$ -Salzsäure sind 3,65 g Salzsäure, entsprechend 0,1 Val enthalten. In 5,3 cm<sup>3</sup> also 0,00053 Val. Da die Bestimmung mit 100 cm<sup>3</sup> ausgeführt wurde, erhalten wir im Liter 0,00053 Val oder 5,3 Millival. Die Millival/Liter sind demnach zahlenmäßig gleich dem Verbrauch an  $\text{cm}^3 \cdot \text{n}/_{10}$ -Lösung/100 cm<sup>3</sup> Wasser. Eine Rechnung wie bei dem Blacher'schen Vorschlag (Multiplikation mit 2,8) ist nicht erforderlich, um Äquivalentzahlen zu erhalten, die gegenüber den Blacher'schen noch den Vorzug der besseren Verständlichkeit aufweisen. Selbst über die Berechtigung der Festlegung der Härtebildner in Härtegraden ließe sich streiten. Die Carbonathärte erhält man stets bei der Analyse in  $\text{cm}^3 \cdot \text{n}/_{10}$ -Salzsäure/100 cm<sup>3</sup>, also direkt in Millival, desgleichen die Gesamthärte bei der Härtebestimmung nach Blacher. Es ist kein Grund vorhanden, diese direkt analytisch gefundenen Äquivalentzahlen durch Multiplikation mit 2,8 in willkürliche Zahlen umzuwandeln. Gibt man die Härte auch in Millival an, so fällt damit die Möglichkeit einer Verwechslung mit den französischen und englischen Härtegraden weg.

Nach vorstehendem ist die Definition der Millival folgende: Verwendet man zur Analyse 100 cm<sup>3</sup> Wasser und titriert mit  $\text{n}/_{10}$ -Lösungen, so ist die Zahl der Millival gleich dem Verbrauch an Kubikzentimeter Lösung. Die Milligramm/Liter erhält man durch Multiplikation der Millival mit dem Grammäquivalent des betreffenden Stoffes. Die Millival sind stets auf ein Liter bezogen.

Die Darstellung der Analysenergebnisse in Millival gestattet die Aufstellung der An- und Kationen-Kontrolle sowie die rechnerische Ermittlung der Alkaliionen. Durch Multiplikation der Millival mit dem Grammäquivalent, also einer jedem chemisch Arbeitenden geläufigen Zahl, erhält man die Milligramm/Liter. Bei einer Gesamtanalyse gibt man zweckmäßigerweise die Bestandteile in Milligramm/Liter neben Millival an, da es dann möglich ist, den Gesamtsalzgehalt durch Addition zu ermitteln. Will man die nach Blacher gefundenen Grade in Milligramm umrechnen, so ist eine bei weitem umständlichere Rechnung erforderlich; man muß zunächst durch 2,8 dividieren, also die Millival ausrechnen, und dann mit dem Grammäquivalent multiplizieren. Die Zusätze zur Reinigung ermittelt man aus der Analyse, indem man die Millival-Härtebildner mit dem Grammäquivalent des betreffenden Fällungsreagens multipliziert. Zur rechnerischen Bestimmung der Alkaliionen wird die Summe sämtlicher Kationen von der der Anionen abgezogen. Der Rest entspricht den Alkalien.

Wie oben bereits gesagt, werden die Analysenergebnisse nicht mehr in Salzen zusammengestellt. Aber auch die Angabe in Basen und Säuren ist nicht so zu empfehlen wie die in Ionen. Hat man die ganzen Ergebnisse in Ionen ausgedrückt, so kann sofort die Sulfatkontrolle angestellt werden. Zu diesem Zwecke zählt man die Milligramm der positiven Ionen zusammen, dazu die Milligramm der nicht durch Schwefelsäure austreibbaren Säuren und Kieselsäure und das Produkt aus der Summe der Millival der übrigen negativen Ionen mit dem Grammäquivalent der Schwefelsäure. Vergleicht man die Summe dieser vier Werte mit dem Sulfatrückstand, so muß sich Übereinstimmung in den zulässigen Fehlergrenzen ergeben.

In verschiedenen Abhandlungen tritt in letzter Zeit Sulfrian<sup>8)</sup> diese Darstellungsweise in Äquivalenten, nur nennt er die Maßzahl nicht Millival sondern Millinorm (mnorm). Millival und Millinorm bedeuten das gleiche, doch möchte ich dem Millival den Vorzug geben, da der Stamm des Wortes „Äquivalent“, auf

dessen System sich diese Maßzahl aufbaut, in dem Wort Millival steckt, und die Abkürzung „Mv“ mir einfacher erscheint als „mnorm“. Sulfrian hat in obigen Arbeiten eine Millinorm-Tafel veröffentlicht, die die Umrechnung der Millival in Milligramm und in deutsche, französische und englische Härtegrade sehr einfach gestattet und besonders in der Chemie Nichtbewanderten zu empfehlen ist.

Vorstehende Ausführungen zeigen, daß die Darstellung der Analysenergebnisse in Millival viele Vorteile bietet. Ich würde es sehr begrüßen, wenn sie Beachtung und Kritik fänden.

[A. 1.]

## Literatur.

- 1) H. Stabler, Engin. News 1908, 355.
- 2) G. Bruhns, Ztschr. analyt. Chem. 1906, 204.
- 3) A. Thiel, Chem.-Ztg. 1920, 80, 256, 372.
- 4) C. Blacher, Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik, S. 66.
- 5) F. Fichter, Chem.-Ztg. 1913, 1299.
- 6) L. Grünhut, Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser.
- 7) R. Stumper, Chemie der Bau- und Betriebsstoffe des Dampfkesselwesens, S. 209.
- 8) A. Sulfrian, Wärme 1929, 867; Braunkohle 1930, 887; Seifensieder-Ztg. 1930, 805.

## Zur Kinetik der Chlorbleiche.

Gleichzeitig Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von Prof. Dr. H. Kauffmann, Reutlingen-Stuttgart.

Von Dr.-Ing. JOSEPH J. WEISS,

Forschungsinstitut für Bastfasern, Sorau (N.-L.).

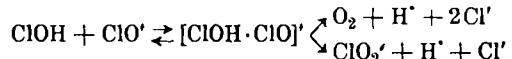
(Eingeg. 1. Dezember 1930.)

H. Kauffmann hat in einer Reihe von Arbeiten<sup>1)</sup> eine Theorie der Chlorbleichlaugen aufgestellt und in allerletzter Zeit auch den Versuch einer Theorie der Chlorbleiche<sup>2)</sup> gemacht. Letztere Arbeit (welche Prof. Kauffmann auf der 43. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Frankfurt a. M. im Juni 1930 vorgetragen hat) ist mir erst durch die kürzlich erfolgte Veröffentlichung in dieser Zeitschrift zugänglich geworden, und da sich Kauffmann vielfach sowohl mit klassischen Arbeiten von Foerster<sup>3)</sup> als auch mit einer vom Verf. in letzter Zeit erschienenen Arbeit<sup>4)</sup> im größten Widerspruch befindet, so möchte ich die betreffenden Fragen einer näheren Diskussion unterziehen. Kauffmanns Theorie steht nicht nur im Gegensatz zu seinem eigenen, recht interessanten, wenn auch vielfach nicht ganz neuen experimentellen Material<sup>5)</sup>, sondern läßt auch die bemerkenswerten, wenn auch zeitlich etwas zurückliegenden Ausführungen von Nussbaum und Ebert<sup>6)</sup> unberücksichtigt; sie ist schließlich überhaupt keine kinetische Theorie. Abgesehen davon, lassen sich auch seine Berechnungen, die in der Arbeit sehr kurz angegeben sind, nicht bestätigen.

Im folgenden soll sich an einige diesbezügliche Bemerkungen ein kurzer Hinweis auf die allgemeine Theorie (des Verf.) der Chlorbleiche und der Hypochloritlösungen anschließen. Die ausführliche Mitteilung wird demnächst an anderer Stelle<sup>7)</sup> erscheinen.

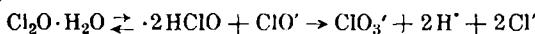
### 1. Zur Selbstzersetzung der alkalischen Hypochloritlösungen<sup>8)</sup>.

Nach Kauffmann<sup>9)</sup> soll hier sowohl für die Chlorat- bzw. Chloratbildung als auch für die Zersetzung unter Sauerstoffentbindung die Reaktion:



zeitbestimmend sein. Diese Annahme (im Widerspruch zu Foerster und mir) ist schon aus dem Grunde un-

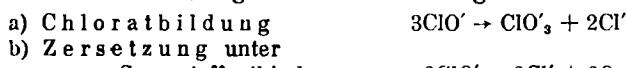
haltbar, weil die Existenz des aktionsfähigen Moleküls „ $\text{HClO}$ “ in wässriger Lösung von vornherein sehr unwahrscheinlich ist: muß man doch stets  $\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $2\text{HClO}$  („Vorgelagertes Gleichgewicht“<sup>10)</sup>) als für kinetische Belange maßgebend erkennen. Vor allem müßte sich ein zeitbestimmender Vorgang vom Typus der Kauffmannschen Reaktion gerade in „saurer“ Lösung sehr bemerkbar machen, wo doch nach den Arbeiten von Foerster<sup>11)</sup> und den Überlegungen des Verf.<sup>6)</sup> zweifellos die Reaktion:



zeitbestimmend erscheint. Ebenso ist die Annahme eines Komplexes  $[\text{ClOH}, \text{ClO}]'$  völlig unbewiesen, auch geben die modernen Anschauungen der Reaktionskinetik in dieser Form keine Berechtigung dazu, und die Annahme erscheint beinahe nur als Mittel, um dem Einfluß der  $\text{OH}'$ -Ionenkonzentration gerecht werden zu können. Unter diesen Umständen sind natürlich auch die theoretischen Berechnungen Kauffmanns gegenstandslos, wie auch seine Theorie weder den Salzeinfluß noch die außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Abweichungen von der geforderten bimolekularen Konstanten erklären kann. Diese Abweichungen werden von Kauffmann einzige und allein dem Carbonatgehalt zugeschrieben, was zweifellos eine gewisse Berechtigung hat, aber nicht ausschließlich gilt.

Man kommt unter sehr einfachen Annahmen, unter völliger Übereinstimmung mit allen bisher vorliegenden Ergebnissen zu folgender Theorie für die Zersetzung in alkalischer Lösung.

Unter Berücksichtigung der nach folgenden Bruttoreaktionen sich ergebenden Umsetzungen:



erhält man (unter Verwendung der Brönstedschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit) die Differentialgleichung:

$$-\frac{d[\text{ClO}']} {dt} = \left\{ k_2 \frac{f_1^2}{f_2} + \frac{k''_2 f^2_{\text{HOCl}}} {[\text{OH}']} \right\} [\text{ClO}']^2$$

und integriert:

$$\frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{[\text{ClO}']_t} - \frac{1}{[\text{ClO}']_0} \right\} = k_2 \frac{f_1^2}{f_2} + \frac{k''_2 f^2_{\text{HOCl}}} {[\text{OH}']} = k_{\text{bim}}$$

<sup>10)</sup> Vgl. z. B. auch E. Abel, H. Schmid und J. Weiß, Ztschr. physikal. Chem. Abt. 4 147, 69 [1930].

<sup>11)</sup> l. c.

<sup>12)</sup>  $f_n \dots$  Aktivitätskoeffizient eines  $n$ -wertigen Ions.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 37, 364 [1924]. Mellands Textilber. 1928, 694.

<sup>2)</sup> H. Kauffmann, Ztschr. angew. Chem. 43, 840 [1930].

<sup>3)</sup> F. Foerster, Ztschr. Elektrochem. 23, 137 [1917].

<sup>4)</sup> J. Weiß, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 192, 97 [1930].

<sup>5)</sup> D. A. Clibbens und B. P. Ridge, Journ. Textile Inst. 18, T. 141 [1927].

<sup>6)</sup> J. Nussbaum u. W. Ebert, Papierfabrikant 1907, 1342.

<sup>7)</sup> Ztschr. Elektrochem. (im Druck).

<sup>8)</sup> Über die Kinetik „saurer“ Hypochloritlösungen siehe auch J. Weiß, l. c.

<sup>9)</sup> l. c.