

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 Arbeiten¹⁾ eine Theorie der Chlorbleichlaugen aufgestellt und in allerletzter Zeit auch den Versuch einer Theorie der Chlorbleiche²⁾ 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 Foerster³⁾ als auch mit einer vom Verf. in letzter Zeit erschienenen Arbeit⁴⁾ 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 Material⁵⁾, sondern läßt auch die bemerkenswerten, wenn auch zeitlich etwas zurückliegenden Ausführungen von Nußbaum und Ebert⁶⁾ 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 Stelle⁷⁾ erscheinen.

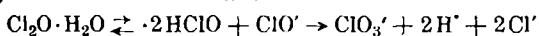
1. Zur Selbstzersetzung der alkalischen Hypochloritlösungen⁸⁾.

Nach Kauffmann⁹⁾ 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-

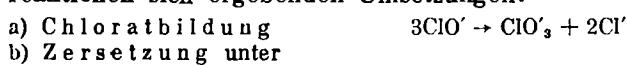
haltbar, weil die Existenz des aktionsfähigen Moleküls „ HClO “ in wässriger Lösung von vornherein sehr unwahrscheinlich ist: muß man doch stets $\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. 2HClO („Vorgelagertes Gleichgewicht“¹⁰⁾) als für kinetische Belange maßgebend erkennen. Vor allem müßte sich ein zeitbestimmender Vorgang vom Typus der Kauffmannschen Reaktion gerade in „saurer“ Lösung sehr bemerkbar machen, wo doch nach den Arbeiten von Foerster¹¹⁾ und den Überlegungen des Verf.⁶⁾ 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 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 einzüglich 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:

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

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

¹¹⁾ l. c.

¹²⁾ $f_n \dots$ Aktivitätskoeffizient eines n -wertigen Ions.

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

²⁾ H. Kauffmann, Ztschr. angew. Chem. 43, 840 [1930].

³⁾ F. Foerster, Ztschr. Elektrochem. 23, 137 [1917].

⁴⁾ J. Weiß, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 192, 97 [1930].

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

⁶⁾ J. Nußbaum u. W. Ebert, Papierfabrikant 1907, 1342.

⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. (im Druck).

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

⁹⁾ l. c.

Mit dieser Gleichung kann man alle vorliegenden experimentellen Daten in Übereinstimmung bringen¹⁸⁾. Bei den Versuchen von Kauffmann ist offenbar Term a (Chloratbildung) gegenüber Term b in erster Annäherung zu vernachlässigen, so daß man erhält:

$$k_{\text{bim}}^{\text{Kauff.}} = \frac{k'_{\text{1}} f_{\text{HOCl}}^2}{[\text{OH}']}$$

Man erkennt leicht, daß sich der Einfluß der Neutralsalze im Sinne des Aktivitätskoeffizienten der unterchlorigen Säure (bzw. seines Quadrates) in der von den Versuchen geforderten Weise bemerkbar macht, wenn sich auch bei höherer ionaler Konzentration wahrscheinlich noch das additive Glied (a) durch $\frac{f_1^2}{f_2}$ geltend machen wird.

2. Zur Kinetik der Oxydation.

Abgesehen von der grundsätzlichen Eignung der Abkochzahl (Permanganatzahl) für die kinetische Verfolgung, die hier nicht näher diskutiert werden soll, ist es doch zweifellos, daß sich in stärker alkalischen Bleichflotten etwa gebildete „Oxycellulose“ bis zu einem gewissen Grad lösen bzw. dispergieren¹⁴⁾ wird, und daß dadurch dieser Teil bei der Bestimmung der Permanganatzahl (des Bleichgutes) nicht erfaßt werden kann.

Auch durch die Annahme des „faserschädigenden Komplexions $[\text{ClOH}, \text{ClO}]'$ “ gelingt es Kauffmann nicht, seine experimentellen Befunde restlos aufzuklären. Der mit Chlorwasser geführte Beweis gegen die Oxydationswirkung der unterchlorigen Säure ist natürlich nicht zwingend: es ist klar, daß sich bei einer verhältnismäßig so komplizierten, heterogenen Reaktion noch ganz andere Einflüsse bemerkbar machen können und werden, und daß der Entscheid nicht durch verhältnismäßig so primitive Versuche zu führen ist¹⁵⁾.

Die Berechnung der „theoretischen Kurve“ von Kauffmann, Diagramm 2, S. 843 der zitierten Arbeit, aus der Dissoziationskonstanten des Wassers der unterchlorigen Säure und der Jakowkinschen Hydrolysekonstanten des Chlors erscheint unverständlich. Ebenso kann man aus der Annahme seines Komplexes rein rechnerisch nicht auf eine endliche Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration extremer (maximaler) Reaktionsgeschwindigkeit kommen, wie dies auch durch sein eigenes experimentelles Material schließlich gefordert wird¹⁶⁾.

Vor allem wird nicht erwähnt, daß die ganzen Ausführungen über die heterogene Celluloseoxydation nur dann einen Sinn haben, wenn die Grenzflächenreaktion und nur die Grenzflächenreaktion zeitbestimmend ist. Ist dies nicht der Fall, sondern wird etwa die Diffusionsgeschwindigkeit maßgeblich, so gilt natürlich das Diffusionsgesetz. (Diese Voraussetzungen lassen sich vielleicht hinreichend verwirklichen an Stoffen mit vielen leicht angreifbaren Inkrusten unter Förderung der die

¹⁸⁾ Vgl. die demnächst erscheinende Arbeit in der Ztschr. Elektrochem.

¹⁴⁾ Vgl. z. B. auch W. Kind und H. Korte, Mellands Textilber. 1928, 410.

¹⁵⁾ Vgl. insbesondere die demnächst erscheinende Arbeit.

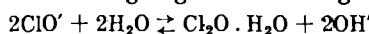
¹⁶⁾ Sei z. B. die Geschwindigkeit der Oxydation (nach Kauffmann)

$$v \sim \text{prop. } [\text{ClOH} \cdot \text{ClO}]' \sim \text{prop. } \frac{[\text{ClO}']^2}{[\text{OH}']} ; \left(\frac{dv}{d[\text{OH}']} \right)_{\text{ClO}'} = \text{const.} \\ = - \text{prop. } [\text{OH}']^2$$

so weist diese Gleichung nur ein Extrem (Minimum!) für $[\text{OH}'] = \infty$ auf; wie K. zu seiner Kurve aus dem Komplex (noch dazu über die Chlorhydrolyse) kommt, scheint Verf. nicht erklärlich.

Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktion begünstigenden Momente.)

Nach meiner Ansicht¹⁷⁾ ist jedenfalls stets die unterchlorige Säure bzw. ihr Anhydrid (Cl_2O) das oxydierende Agens. Im Falle der Diffusion als zeitbestimmenden Vorgang erhält man unter Berücksichtigung, daß die unterchlorige Säure zweifellos aus dem vorgelagerten Gleichgewicht:



kommt, nach welcher Reaktion sie an der Grenzfläche nachgebildet wird (ClO' -Ion selbst diffundiert zur Grenzfläche):

$$- \frac{d[\text{ClO}']}{dt} = \text{const. } [\text{ClO}']^{18)}$$

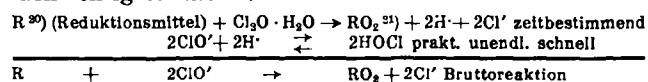
Für diesen extremen Fall wäre also die Reaktion, entsprechend dem Diffusionsgesetz, monomolekular in bezug auf ClO' ¹⁹⁾.

Für den Fall, daß die Grenzflächenreaktion zeitbestimmend wird (also Diffusions- und Nachlieferungsgeschwindigkeit im Verhältnis rascher sind), wurde vom Verf. eine sehr allgemeine Oxydationskinetik der Hypochlorite in der bereits eingangs erwähnten Arbeit entwickelt.

Ferner ist bei Kauffmann weder von einem allgemeinen noch von einem speziellen Fall die Rede, wie auch bei seinen Rechnungen gar keine Materialkonstanten erscheinen, und man gewinnt unwillkürlich den Eindruck, wie Kauffmann es für den Fall des Farbstoffes und für die Cellulose tatsächlich handhabt, daß man für jede zu oxydierende Substanz einen eigenen „schädigenden“ bzw. oxydierenden Komplex oder Molekülgattung aufzustellen hätte, was natürlich unrationell ist. Für den ganz speziellen Fall der Celluloseoxydation ergibt sich unter einfachen Annahmen über den Mechanismus des Faserangriffs tatsächlich die vollständige Aufklärung der Kinetik in völliger Übereinstimmung mit allen experimentellen Ergebnissen: ebenso errechnet sich aus der Theorie eine physikalisch realisierbare (positive und reelle Wurzel) Wasserstoffionenkonzentration maximaler Geschwindigkeit.

Die allgemeine Kinetik der homogenen Oxydationsreaktion der Hypochlorite ergibt sich nach der Theorie des Verf. (ebenso unter der Annahme von Cl_2O bzw. der unterchlorigen Säure als oxydierendes Agens) in folgender Weise:

Man wird hier nachstehendes Reaktionsschema zu berücksichtigen haben:



Man erhält für den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang (wenn nur keine Wasserstoffionenkonzentrationsverändernden Oxydationsprodukte entstehen) die Differentialgleichung:

$$-\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = -2 \frac{d[\text{R}]}{dt} = \frac{k_1 f_{\text{HOCl}}^2}{[\text{OH}']} [\text{R}] [\text{ClO}']^2,$$

also als Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\text{ox.}}^{\text{homog.}} = \frac{k_1 f_{\text{HOCl}}^2}{[\text{OH}']} = k'_1 f_{\text{HOCl}}^2 [\text{H}']$$

¹⁷⁾ Insbesondere in Übereinstimmung mit J. Nussbaum (l. c.).

¹⁸⁾ ClO' Momentankonzentration der Hypochloritionen in der Lösung; unter der im allgemeinen zutreffenden Voraussetzung, daß die Konzentration der Hypochloritionen unmittelbar an der Grenzfläche gegenüber der in der Lösung in erster Näherung zu vernachlässigen ist.

¹⁹⁾ Derartige Versuche sind bei uns im Gange.

²⁰⁾ Zu oxydierende Substanz.

²¹⁾ Oxydationsprodukte.

Man sieht, in wie ausgezeichneter Weise durch diese Theorie, die durchaus plausibel und einfach ist, auch die Ausbleichversüche an Phenolphthalein (von Kauffmann an²²⁾) wiedergegeben werden und erkennt an der Geschwindigkeitskonstanten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Hydroxylionenkonzentration sinkt

²²⁾ H. Kauffmann, Ztschr. angew. Chem. 43, 840 [1930].

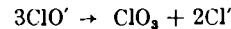
Zur Kinetik der Chlorbleiche.

Von Prof. Dr. H. Kauffmann, Reutlingen.

Zu der vorstehenden Arbeit habe ich ebenso wie zu der Abhandlung, die Herr Dr. Weiß in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie erscheinen ließ¹⁾, zu sagen, daß sie rein spekulativ und ohne experimentelles Fundament ist. Er geht von einer Annahme aus, die er für sehr einfach hält und die angeblich mit allen bisher vorliegenden Ergebnissen über die Zersetzung alkalischer Bleichlaugen übereinstimme. Daß sie in Wirklichkeit in vollem Widerspruch zu den experimentellen Befunden steht, sei im folgenden in den Hauptpunkten kurz dargelegt. Auch die Verbrämung mit der Brönstedschen Theorie gereicht seiner Annahme nicht zum Vorteil.

1. Aus den Bruttoreaktionen

a) Chloratbildung:



b) Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung:



leitet er die Gleichung:

$$\frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{[\text{ClO}']_t} - \frac{1}{[\text{ClO}']_0} \right\} = \underbrace{k_2 \frac{f_1^3}{f_2}}_a + \underbrace{\frac{k_2'' f^2 \text{HOCl}}{[\text{OH}']}}_b$$

ab. Er schließt dann, daß bei meinen Versuchen der Term a (Chloratbildung) gegenüber Term b zu vernachlässigen sei, und daß deshalb der Ausdruck:

$$\frac{k_2'' f^2 \text{HOCl}}{[\text{OH}']}$$

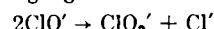
die von mir beobachtete Konstante bedeute.

Diese Überlegung ist völlig unzutreffend, denn die Sachlage ist gerade umgekehrt. Die Chloratbildung ist nicht zu vernachlässigen, sondern die Hauptsache. Bei den von mir mitgeteilten Versuchen mit Barytbleichlauge, bei denen wir auch die Chloratbildung verfolgten, machte sie im Durchschnitt 82% aus. Damit ist die Hinfälligkeit der Weißschen Annahme erwiesen.

2. Jede Annahme über die Selbstzersetzung, die den großen Einfluß der Hydroxylionen unbeachtet läßt, ist zur Aussichtslosigkeit verurteilt; daher ist der von Weiß verfochtene Vorgang:



in welchem der Teilvorgang:



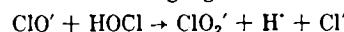
zeitbestimmend sei, mit oder ohne Brönstedsche Theorie, zur Erklärung untauglich. In die daraus abgeleitete Gleichung:

$$-\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = k_2 \frac{f_1^3}{f_2} [\text{ClO}']^2$$

geht der Alkaligehalt nicht ein.

Seine Behauptung, daß das Alkali nur als Salz bzw. als Elektrolyt aufzufassen sei²³⁾, ist unhaltbar, denn Alkali und Salze üben einander gerade entgegengesetzte Einflüsse aus. Alkali hemmt die Selbstzersetzung, und zwar sehr stark, während umgekehrt Salze sie beschleunigen.

3. Ganz anders wirkt sich die von mir vertretene Annahme aus, nach welcher der Teilvorgang:



zeitbestimmend ist und mit der Gleichung:

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

$$= \frac{k K}{[\text{OH}']} [\text{ClO}']^2$$

²³⁾ 192, 97 [1930].

²⁴⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 192, 100 [1930].

— also die Ausbleichzeiten steigen —, und daß Neutralsalze ebenso, im Sinne des Quadrates des Aktivitätskoeffizienten²³⁾ der unterchlorigen Säure die Geschwindigkeit steigern bzw. die Ausbleichzeit abkürzen, also in völliger Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. [A. 165.]

²⁵⁾ J. Weiß, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 192, 97 [1930].

zur Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden führt. Klar tritt hervor, warum Alkali verlangsamt.

Daß dieser Ansatz die Neutralsalzwirkung nicht erkläre, ist unrichtig, denn man kann ihn selbstverständlich gleichfalls mit Aktivitätskoeffizienten anschreiben. Die Hauptsache ist und bleibt aber, daß er den Einfluß des Alkalis erfaßt und richtig wiedergibt.

Woher Weiß den Satz hat: „Diese Abweichungen werden von Kauffmann einzig und allein dem Carbonatgehalt zugeschrieben“, ist mir unerfindlich. Er bedeutet so ziemlich das Gegenteil dessen, was ich vortrug und schrieb. Ich habe nachgewiesen, daß Abweichungen, die je nach den Umständen bei Barytbleichlaugen auftreten, von Neutralsalzen des Bariums herühren und durch Zugabe solcher sich willkürlich steigern lassen. Gerade deshalb, um vom Kohlensäureeinfluß loszukommen, haben wir zur Barytbleichlauge gegriffen.

Bei den Natronbleichlaugen, in denen der Alkaligehalt bisweilen zu mehr als der Hälfte aus Carbonat besteht, treten Komplikationen ein, weil das Carbonat nicht nur als Neutralsalz wirkt, sondern auch der Hydrolyse unterliegt.

4. Was Weiß über Grenzflächen, Diffusion, Oxycellulose, Abkochzahl und anderes sagt, sind altbekannte Dinge. Diese Fragen wurden von uns eingehend untersucht, und wir sind über die Grenzen und die Zuverlässigkeit unserer Methodik völlig im Bilde. In Aussprache mit Dr. Clibbens habe ich in diese Methodik auch die schöne Viscositätsmethode des Shirley Institute, Didsbury, einbezogen und damit eine weitere Vertiefung unserer Anschauungen erreicht.

5. Gegen die von mir entwickelte Arbeitshypothese, daß die Faserschädigung über ein instabiles Zwischenprodukt von der Zusammensetzung: HOCl , ClO' gehe, vermag Weiß nichts Tatsächliches vorzubringen. Er führt die Behauptung ins Feld, daß man rein rechnerisch nicht auf eine endliche Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration extremer Reaktionsgeschwindigkeit komme. Diese unhaltbare Behauptung beruht auf einem mathematischen Fehler. Weiß hat nämlich versäumt, die Hydrolyse des Hypochlorits mit einzurechnen. Beträgt der Gesamthypochloritgehalt einer Bleichlauge a Mole pro Liter, so ist:

$$[\text{ClO}'] + [\text{HOCl}] = a.$$

Bei Variationen des Hydroxylionengehaltes gilt dann:

$$\frac{d[\text{ClO}']}{d[\text{HO}']} + \frac{d[\text{HOCl}]}{d[\text{HO}']} = 0$$

Für das Konzentrationsmaximum der Zwischensubstanz HOCl , ClO' ist der Differentialquotient des Produktes:

$$[\text{HOCl}] [\text{ClO}']$$

gleich Null zu setzen:

$$\frac{d[\text{HOCl}]}{d[\text{HO}']} [\text{ClO}'] + [\text{HOCl}] \frac{d[\text{ClO}']}{d[\text{HO}']} = 0,$$

woraus mit obiger Differentialgleichung die einfache Beziehung:

$$[\text{HOCl}] = [\text{ClO}']$$

entspringt. Angewandt auf das Hydrolysengleichgewicht:

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

kommt damit:

$$[\text{OH}'] = K.$$

Nimmt man mit Soper für K den Wert 10^{-6} , so ergibt sich das Maximum bei der Hydroxylionenkonzentration von 10^{-6} oder einem pH von 8.

Hieraus leitet man leicht ab, daß die betreffende Bleichlauge so beschaffen sein muß, daß auf 1 Mol Cl, nun 1,5 Mole NaOH kommen. Man kann diese mathematische Betrachtung, die ich möglichst elementar gehalten habe, Erweiterungen unterwerfen und auch Aktivitätskoeffizienten heranziehen, ein Maximum tritt aber stets auf.