

# Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von Magnesium und Kupfer auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Natriumperboratlösungen, mit besonderer Rücksicht auf Waschmittel.

Von S. KÜHNEL HAGEN und V. AHREND LARSEN,  
Kgl. Technische Hochschule, Kopenhagen.

(Eingeg. 5. Oktober 1931.)

Da bekanntlich in zahlreichen Waschmitteln Perborat zugegen ist, ist es von wesentlicher Bedeutung, die Einwirkung dieses Oxydationsmittels auf die Fasern näher zu beleuchten<sup>1)</sup>. Viele Ionen haben großen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Perborat, weshalb es als wahrscheinlich anzusehen ist, daß die erwähnte Einwirkung bei Gegenwart von verschiedenen Metallsalzen verschieden ist. Tatsächlich wirken  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Hg^{++}$  u. a. geschwindigkeitsfördernd, während  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Sn^{++}$ ,  $Sn^{+++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Cd^{++}$  usw. verzögernd wirken. Doch stimmen die Anschauungen diesbezüglich, selbst qualitativ, nicht immer überein.

Weil Kupfer und Magnesium als zwei der wksamsten Repräsentanten der gewöhnlich vorkommenden Metalle dieser zwei Gruppen anzusehen sind, wird in dieser Arbeit die gleichzeitige Wirkung dieser beiden Metallionen auf die Perboratlösung untersucht. Allerdings kann man aus den gefundenen Resultaten nicht weitere Schlüsse ziehen über die Vorgänge, wenn gleichzeitig Textilgewebe zugegen sind, da die Adsorption der betreffenden Salze hier höchstwahrscheinlich eine außerordentliche Bedeutung für die Zerfallsgeschwindigkeit des Perborats sowohl auf den Fasern als in der Flüssigkeit hat.

Frühere Versuche haben gezeigt, daß es nicht möglich ist, eine reproduzierbare Zerfallsgeschwindigkeit von Natriumperboratlösungen zu erhalten, wenn redestilliertes Wasser als Lösungsmittel verwendet wurde. So wohl die verschiedenen Präparate als auch die mit demselben Präparat angestellten Versuche zeigten verschiedene Zerfallsgeschwindigkeiten. Das ist wahrscheinlich auf kleine unvermeidliche Verunreinigungen, entweder vom Präparat oder von löslichen Bestandteilen des Reaktionsgefäßes herrührend, zurückzuführen.

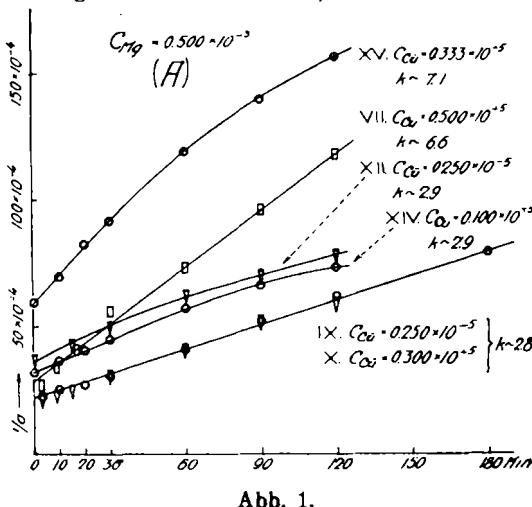


Abb. 1.

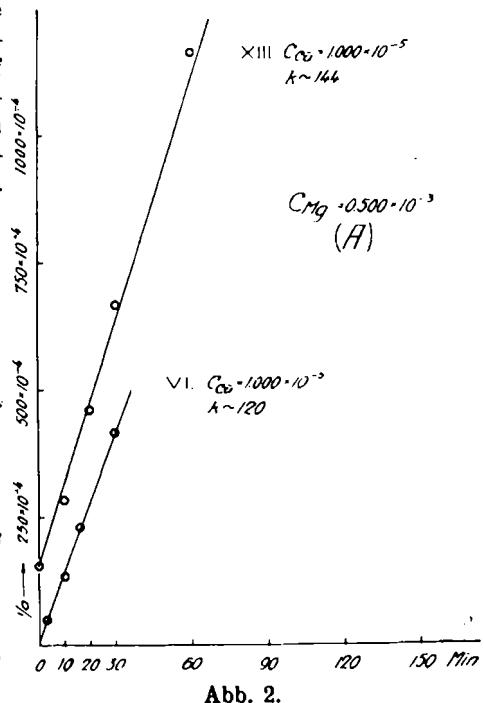


Abb. 2.

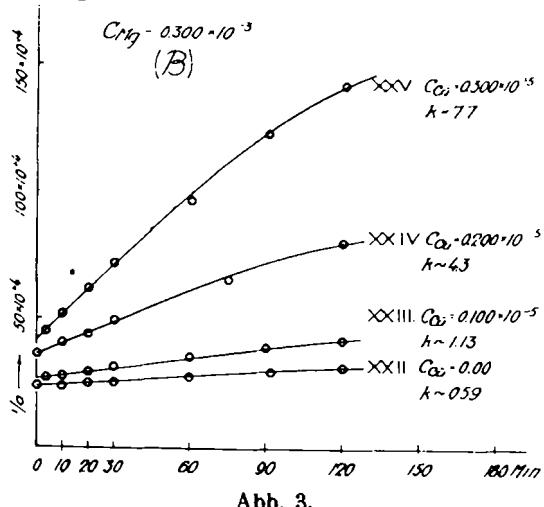


Abb. 3.

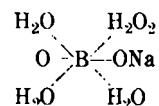
Die Versuchsmethode war übrigens bei diesen Versuchen dieselbe wie die in dieser Abhandlung beschriebene.

Vorliegende Arbeit ist ein Versuch, durch Zusatz von relativ großen Mengen von Katalysator und Stabi-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. P. E. Raaschou und V. Ahrend Larsen, Ind. Engin. Chem. 20, 916 [1928].

sator den Einfluß zufälliger Verunreinigungen zu beseitigen, um dadurch eine Perboratlösung von wohldefinierter Zerfallsgeschwindigkeit darzustellen, was die größte Bedeutung für praktische Untersuchungen haben würde. Wie aus den Versuchsresultaten hervorgeht, ist dies nur teilweise gelungen. Doch sollen die Versuchsergebnisse hier veröffentlicht werden, da sie Verhältnisse von einem gewissen Interesse zeigen.

Man hat aus vielen Gründen<sup>2)</sup> folgende Konstitution für Natriumperborat angenommen:



also eine Komplexverbindung mit 3 Mol. Wasser und 1 Mol. Wasserstoffperoxyd. Natriumperborat ist hiernach kein echtes Persalz. Der Zerfall muß daher durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  stattfinden. Die Reaktion ist ziemlich verwickelt und heute noch nicht ganz aufgeklärt. Das Endresultat des Zerfalls:  $\text{NaBO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  „läßt keine einfachen Verhältnisse erkennen“<sup>3)</sup>. Bei 40° zeigt die Reaktion Annäherung an einen monomolekularen Verlauf. Es soll sofort bemerkt werden, daß wir in dieser Arbeit nicht in einem einzigen Fall diese Annäherung gefunden haben, sondern in zahlreichen eine gute Übereinstimmung mit der Gleichung:

$$1/a - k \cdot t + I$$

welche Funktion ein Sonderfall eines bimolekularen Prozesses ist. Es wäre übereilt, dieser Tatsache eine weitere Bedeutung zuzuschreiben, da andere Versuche sehr bedeutende Abweichungen gezeigt haben. Um indessen Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten, hat man zur Charakterisierung des Prozesses die oben defi-

nierte „Zerfallskonstante“ herangezogen, so daß man, was die abweichenden Versuche betrifft, eine graphische Mittelwertsbestimmung benutzt.

<sup>2)</sup> Foerster, Ztschr. angew. Chem. 34, 354 [1921].

<sup>3)</sup> Sborgi, Nocentini, Gazz. chim. Ital. 51, 289 [1921] (nach Gmelins Handbuch).

## Versuchsmethodik.

Die Versuche wurden in einem Kolben aus Jenaer Glas (1 l) mit Rückflußkühler aus Glas vorgenommen. Im Kolben waren außerdem Thermometer und Heber, beide durch Schlitze festgehalten, angebracht. Die Temperatur war  $100^\circ \pm 0,5$ . Das Erhitzen erfolgte durch Gas auf einem Babotrichter. Die lebhafte

im Reaktionskolben gemischt und darauf zum Kochen erhitzt, 3. 0,5 g Perborat wurden in  $350 \text{ cm}^3$  Wasser im Reaktionskolben gelöst und die erforderliche Mg-Lösung zugefügt; darauf wurde zum Kochen erhitzt, und dann die erforderliche Menge Cu-Lösung in  $50 \text{ cm}^3$  Wasser zugesetzt.

Es zeigte sich, daß die Versuchsergebnisse vom Mischungsverfahren abhängig waren. 1 und 2 gaben dasselbe Resultat. Verfahren 3 dagegen zeigte unverhältnismäßig große Zerfallsgeschwindigkeiten, weshalb es nur bei einem einzigen Versuch benutzt wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in den Abb. 1—6 aufgetragen, jedem Versuch entspricht eine mit den römischen Zahlen versehene Kurve.

Die Kurvenbilder stellen die Funktionen  $1/a = k \cdot t + I$  dar, wo  $a$  die zur Zeit  $t$  (in Minuten) entsprechende Perboratkonzentration bedeutet, in Kubikzentimeter Permanganat per 1000 g Reaktionsmischung ausgedrückt. Die benutzte  $\text{KMnO}_4$ -Lösung war  $0,02408$  normal. Auf der Abbildung sind die betr. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  (graphisch ermittelt) angegeben. Bei der Berechnung von  $k$  wird zu Mol.  $\text{NaBO}_3/\text{Liter}$  umgerechnet, indem die ganze aktive Sauerstoffmenge als von Perborat herrührend berechnet ist. Weiter wird auf ein Volumen bei  $100^\circ$  umkorrigiert.

Außer den hier mitgeteilten Versuchen wurden mehrere andere mit wechselnden  $\text{Mg}^{++}$ -Konzentrationen ausgeführt. Die Resultate, die gut mit den hier veröffentlichten übereinstimmen, sind hier nicht aufgeführt, weil es zu wenige sind, um als Kurven mit konstanter Mg-Konzentration eingezeichnet werden zu können.

Als Beispiel sollen auf Seite 292 tabellarisch die Daten eines der auf Abb. 1 verzeichneten Versuche (Nr. IX) angeführt werden:

$\text{Cu}: 0,25 \times 10^{-5}$  Mol.  $\text{Mg}: 0,50 \times 10^{-3}$  Mol. 0,500 g Perborat.  $400 \text{ cm}^3$  Lösung.

Um ein anschauliches Bild des Einflusses der zwei Metallsalze auf die Zerfallsgeschwindigkeit zu bekommen, sind auf drei Kurven A, B und C mit den konstanten Mg-Konzentrationen bzw.  $0,5 \times 10^{-3}$ ,  $0,3 \times 10^{-3}$  und

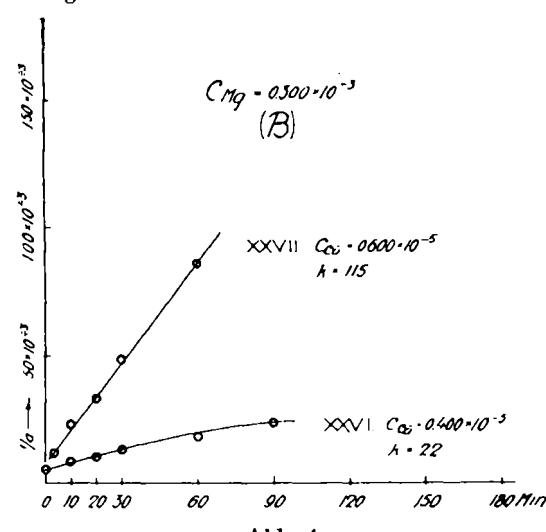


Abb. 4.

Gasentwicklung besorgte die erforderliche Durchmischung. Als Lösungsmittel wurde redestilliertes Wasser<sup>4)</sup> verwendet. Die Probeentnahme geschah mittels des Hebers, indem man einen Teil des Kolbeninhalts in verdünnte Schwefelsäure, die momentan die Reaktion zum Aufhören bringt, fließen ließ. Die ausgeheberte Probe wurde durch Wägen bestimmt. Die restierende Menge aktiven Sauerstoffs ( $\text{NaBO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) wurde mit Permanganat titriert. Die Einwaage von Perborat war immer 0,500 g, d. h.  $6,8 \times 10^{-3}$  molar, indem das Gesamtvolume des Reaktionsgemisches  $400 \text{ cm}^3$  betrug. Der Zusatz von Mg und Cu erfolgte durch Abpipettieren von verdünnten Sulfatlösungen. Das Reaktionsgemisch wurde in dreierlei verschiedener Weise

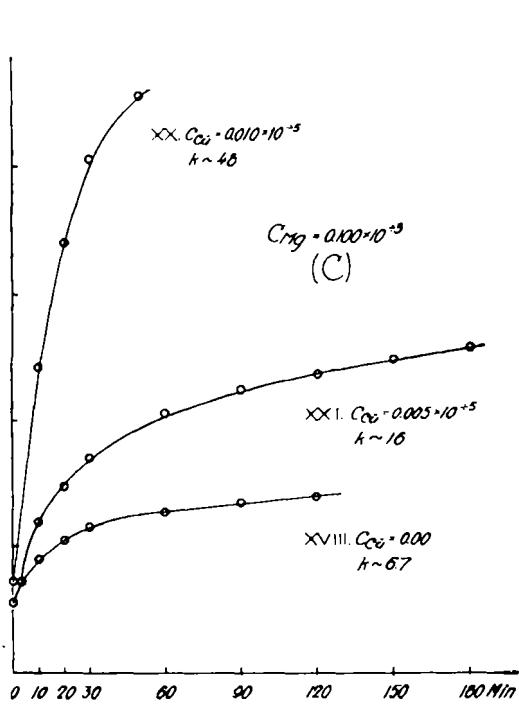


Abb. 5.

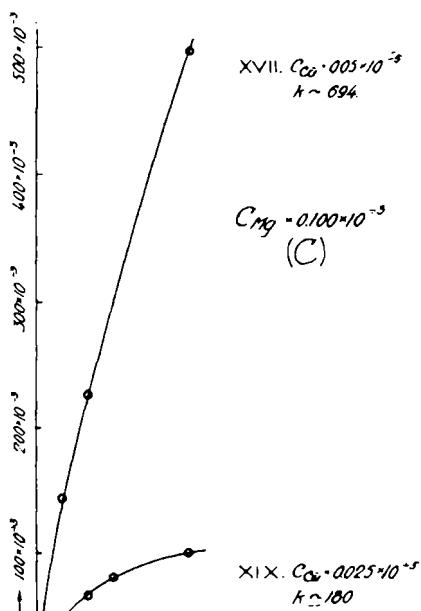


Abb. 6.

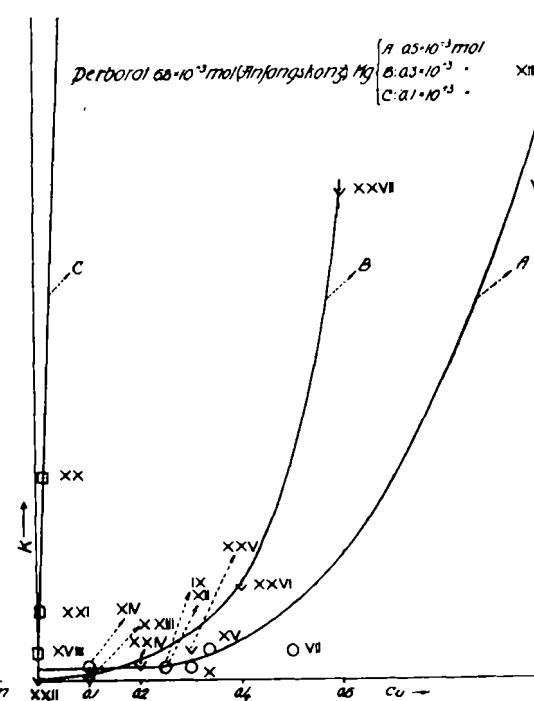


Abb. 7.

hergestellt: 1.  $300 \text{ cm}^3$  Wasser +  $\text{Mg}^{++}$  +  $\text{Cu}^{++}$  wurden zum Kochen erhitzt, wonach 0,5 g Perborat in kaltem Wasser gelöst zugefügt wurden, 2. 0,5 g Perborat wurden in  $200 \text{ cm}^3$  kaltem Wasser gelöst, die erforderliche Menge Cu- und Mg-Lösung wurde bis auf  $200 \text{ cm}^3$  verdünnt, beide Teile wurden schnell

$0,1 \times 10^{-3}$  eingetragen. Als Abszisse ist die variierende Cu-Konzentration von 0 bis  $1 \times 10^{-3}$  molar, als Ordinate sind die aus Abb. 1 bis 6 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten benutzt.

Die einzelnen Punkte lassen trotz nicht unerheblicher Abweichungen doch deutlich den Hauptverlauf der Kur-

<sup>4)</sup> Kühnel Hagen, Ztschr. anal. Chem. 83, 164 [1931].

Probe Nr.	Gewicht der aus-geheberten Probe g	Reaktions-zeit in min	Temp. °C	cm³ Per-manganat	cm³ Per-manganat auf 1000 g (a)	1/a
1	264,45	3	100,1	9,53	441	0,00226
	242,84	21,61				
2	269,56	10	99,7	10,33	394	0,00254
	243,36	26,20				
3	267,67	17	99,7	9,66	370	0,00270
	241,56	26,11				
4	266,25	30	100,0	7,32	322	0,00310
	243,50	22,75				
5	272,76	60	99,8	7,62	242	0,00413
	240,81	31,55				
6	269,30	90	100,2	7,06	192	0,00520
	232,52	36,78				
7	269,88	120	100,8	6,87	163	0,00614
	227,66	42,20				
8	270,90	180	100,0	5,45	126	0,00794
	227,71	43,19				

Aus 3. und 8. Spalte geht graphisch hervor (Abb. 1), daß  $k = 2,8$  ist.

ven auf Abb. 7 erkennen. Aus Abb. 1 bis 6 geht hervor, daß die Reaktion bei den größten und kleinsten Reaktionsgeschwindigkeiten die Gleichung:  $1/a = k \cdot t + I$  befriedigt, wenigstens wenn die Reaktion mit einigermaßen großem Mg-Zusatz stabilisiert ist. Bei mittleren Geschwindigkeiten (in der Nähe der stark gekrümmten Kurventeile auf Abb. 7) ist die genannte Gleichung nicht ausreichend, wie auch die Versuchsresultate hier am wenigsten reproduzierbar sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch unsere Versuche ein einigermaßen quantitatives Bild der Einwirkung von Cu-Salzen und Mg-Salzen auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Perborats gegeben ist, und es ist in einem großen Intervall festgestellt worden, bis zu welchem Grad die zerfallsfördernde Wirkung der Cu-Salze durch Mg-Salze gehemmt wird.

Wir sind „Teknisk kemisk Fond“ (Technische Hochschule, Kopenhagen) für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet.  
[A. 28.]

## Über Isopren und Kautschuk.

### 36. Mitteilung.

#### Über die Konstitution des Kautschuks.

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER.

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingeg. 8. Dezember 1931.)

(Fortsetzung aus Heft 15, S. 280.)

#### 5. Über die Kolloidnatur des Kautschuks.

Die am meisten in die Augen fallende Eigenschaft einer Kautschuklösung ist ihre Viscosität, die schon in sehr niedrigprozentigen Lösungen außerordentlich hoch sein kann. 2- bis 3%ige Kautschuklösungen besitzen  $\eta_r$ -Werte von etwa 100, also sind 100mal so viscos wie das Lösungsmittel, während eine 2- bis 3%ige Lösung eines niedermolekularen Terpens in Benzol fast die gleiche Viscosität wie das Lösungsmittel hat. Früher dachte man, diese hohe Viscosität der Kautschuklösung hänge mit einer starken Solvation der Micellen zusammen, sei also ähnlich zu erklären wie die einer Seifenlösung. Diese Auffassung kommt heute nicht mehr in Betracht, nachdem der Bau der Kolloideinheiten des Kautschuks aufgeklärt ist.

Worauf beruht nun das merkwürdige Phänomen, daß die langen Fadenmoleküle des Kautschuks eine solch abnorme Viscosität der Lösung hervorrufen?

Die Erklärung ist eine einfache. Nach dem Einstein'schen Gesetz ist:

$$\eta_r = 1 + K \cdot \Phi \quad (1) \quad \text{oder} \quad \eta_{sp} = K \cdot \Phi \quad (2)$$

in gleichkonzentrierten Lösungen sollte also die Viscosität unabhängig vom Verteilungsgrad sein:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \quad (3)$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung ist auch für einige Suspensionen nachgewiesen worden, z. B. für Mastixsuspensionen von M. Bancelin<sup>40</sup>). Ebenso sollte die Viscosität einer grundmolekularen Lösung von Molekülkolloiden dieselbe sein, einerlei ob viele kleine oder wenige große Moleküle gelöst sind:

$$\Phi = \varphi_1 \cdot n_1 = \varphi_2 \cdot n_2 = \varphi_3 \cdot n_3 \text{ usw.} \quad (4)$$

wobei  $\varphi$  das Volumen eines Teilchens,  $n$  deren Zahl angibt. Da die Zahl der Teilchen mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, so sollte die Beziehung gelten:

$$\Phi = \frac{\varphi_1}{M_1} = \frac{\varphi_2}{M_2} = \frac{\varphi_3}{M_3} \text{ usw.} \quad (5)$$

Bei kugelförmigen Molekülen ist auch in der Tat die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen nahezu unabhängig

<sup>40</sup>) M. Bancelin, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1382 [1911].

von ihrer Größe<sup>41</sup>). Bei fadenförmigen Molekülen einer polymerhomologen Reihe nimmt aber die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen proportional mit der Kettenlänge zu, es besteht also folgender Zusammenhang:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M$$

Danach ist hier das Gesamtvolumen der gelösten Phase  $\Phi$  nicht konstant, sondern wächst proportional dem Molekulargewicht, also der Kettenlänge:

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{oder} \quad \frac{\Phi_1}{M_1} = \frac{\Phi_2}{M_2} \quad (6)$$

Danach muß das Volumen der gelösten Teilchen sich nicht im Verhältnis der Molekulargewichte ändern, sondern im Verhältnis der Quadrate der Molekulargewichte. Denn da  $\Phi = \frac{\varphi}{M}$  ist, so ergibt sich aus Gleichung (6):

$$\frac{\varphi_1}{M_1^2} = \frac{\varphi_2}{M_2^2} = \frac{\varphi_3}{M_3^2} \text{ usw.}$$

Um diesen Zusammenhang zu verstehen, kann man sich vorstellen<sup>42</sup>), daß ein langes Fadenmolekül infolge der Schwingungen, die es in Lösung ausführt, ein größeres Volumen in Lösung beansprucht, als seinem Eigenvolumen entspricht. Diese Wirkungsbereiche der Fadenmoleküle wachsen im Verhältnis des Quadrats der Molekulargewichte. Eine Lösung eines niedermolekularen Polyprens, also eines abgebauten Kautschuks, enthält viele kleine Moleküle mit geringem Wirkungsbereich. Da die Zahl der Moleküle nur proportional der Kettenlänge abnimmt, der Wirkungsbereich dagegen proportional dem Quadrat der Kettenlänge zunimmt, so wird bei hochmolekularen Stoffen, die sich aus langen Fadenmolekülen aufbauen, wie der Kautschuk, sehr bald ein Zustand erreicht, wo der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle größer ist als das zur Verfügung stehende Lösungsvolumen; mit an-

<sup>41</sup>) Vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 226 [1930].

<sup>42</sup>) Vgl. H. Staudinger, ebenda 63, 921 [1930]; Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 391 [1931].