

Im Jahre 1893 erhielt Herzberg auf Empfehlung Nöltings eine Anstellung als Chemiker im Laboratorium der Patentabteilung der Agfa.

Schon 1895 wurde ihm als Nachfolger von Prof. G. Schulz die Leitung des wissenschaftlichen Laboratoriums übertragen. Im Jahre 1902 wurde ihm Prokura erteilt, und 1918 trat er in den Vorstand der Gesellschaft als stellvertretendes Mitglied ein. Am Ende des Jahres 1924 trat Herzberg in den Ruhestand, doch behielt er bis Ende 1927 Einfluß auf die Arbeiten des wissenschaftlichen Laboratoriums, das zu diesem Zeitpunkt infolge von Umstellungen in der I. G. Farbenindustrie A.-G. aufgelöst wurde.

Gleich nach Aufnahme seiner Tätigkeit als Laboratoriumsleiter wandte sich Herzberg vor allem Farbstoffgruppen zu, deren Fortentwicklung nicht die erforderliche Beachtung gefunden hatte, da die Beschäftigung mit den erst kurz zuvor entdeckten und von der Agfa zuerst in den Handel gebrachten substantiven Baumwollfarbstoffen im Vordergrund des Interesses stand. Es entstanden binnen kurzem eine große Anzahl Farbstoffe der verschiedensten Klassen. So ist aus der Gruppe der sauer färbenden Wollfarbstoffe vor allem das Nerol zu nennen, ein schwarzer Farbstoff von außerordentlicher Waschechtheit, der als Spezialität der Agfa in großem Maßstabe hergestellt wurde. Ferner sind erwähnenswert von Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe die Wollblau-Marken und das Guineaechtgrün, sowie auf dem Gebiet der Chinoniminfarbstoffe die Indocyanine, die sich erfolgreich in die Färbereipraxis einführen. Auch saure Wollfarbstoffe der Anthrachinonreihe, wie das Alizarindirektblau, verdanken dem Bestreben nach Erweiterung der Farbauswahl ihre Entstehung. Ebenfalls gingen viele Beizenfarbstoffe für Wolle aus dem Laboratorium hervor, insbesondere entstammt von den sogenannten Metachromfarbstoffen ein nicht

kleiner Teil der Tätigkeit Herzbergs und seiner Mitarbeiter. Von den Schwefelfarben waren es verschiedene Schwefelblaus, durch die eine längere Zeit bestehende Lücke in der Farbskala ausgefüllt wurde. Auf dem Gebiete der lichtechten Lackfarbstoffe ist es Herzbergs Initiative zu danken, daß die Agfa mit ihren Permanentfarben bald den Produkten der auf diesem Gebiet schon erfolgreichen Firmen Ebenbürtiges an die Seite stellen konnte.

Von Anfang an hatte Herzberg die Wichtigkeit organischer Chlorverbindungen, sei es zum Aufbau halogenhaltiger Farbstoffe, sei es zur Darstellung sonst schwer zugänglicher Zwischenprodukte, erkannt. Dieser Erkenntnis verdankt er einen großen Teil seiner Erfolge. Die nur kurze und unvollständige Aufzählung der Arbeitsgebiete läßt doch schon die Vielseitigkeit in Herzbergs Schaffen und den Wert seiner Tätigkeit für die Entwicklung der Agfa erkennen.

Herzberg war ein Mann von einfachem, aufrechtem Charakter, der stolz darauf war, aus kleinen Verhältnissen heraus, die er gern in humorvoller Weise in der Erinnerung wieder lebendig werden ließ, aus eigener Kraft zu seiner Stellung gelangt zu sein. Seinen Mitarbeitern war er, nicht nur in beruflichen Angelegenheiten, immer ein hilfsbereiter Ratgeber. Sie werden seiner stets gern in Anhänglichkeit gedenken.

Der unglückliche Ausgang des Krieges mit seinen Folgen lastete schwer auf seiner Seele. Wenn er auch in seinem Schaffensdrang kaum dadurch beeinflusst wurde, litt doch seine Lebensfreudigkeit sehr darunter, zumal seine mit dem Alter zunehmende Schwerhörigkeit ihm die Freude an der Geselligkeit raubte, die er ehemals gern pflegte. Seine letzten Lebensjahre wurden durch ein schmerzhaftes Exzem verbittert, das, der Kunst der Ärzte trotzend, nicht ausheilen wollte. So mag ihm schließlich der Tod als Erlöser erschienen sein.

Dr. O. Scharfberg. [A. 123.]

Zur Kinetik der Chlorbleiche.

Von Prof. Dr. HUGO KAUFFMANN, Reutlingen-Stuttgart.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M. am 13. Juni 1930.

(Eingeg. 24. Juni 1930.)

Schon seit nahezu 150 Jahren ist die Chlorbleiche eingeführt, und trotzdem hat man noch heute kein klares Bild von den maßgebenden chemischen Faktoren. Die allgemein übliche Vorstellung geht dahin, daß man das in der Bleichflotte vorhandene Hypochlorit als wirksame Substanz ansieht und den Bleichvorgang gemäß der Gleichung: $\text{NaOCl} = \text{NaCl} + \text{O}$ als eine einfache Oxydation auffaßt. Das Hypochlorit spaltet leicht Sauerstoff in besonders reaktionsfähiger Form ab und zerstört so den Farbstoff des Bleichguts. Diese Ansicht ist nicht haltbar, denn sie widerspricht dem uns schwer zu erbringenden Nachweis, daß das Hypochlorit überhaupt keine Bleichwirkung ausübt.

In allen Fällen richtet sich der Bleicheffekt nach dem zugleich vorhandenen Alkaligehalt und nimmt in dem Maße ab, wie man die Flotte alkalischer macht. Der Alkalizusatz ändert die Menge des Hypochlorits nicht, und da dennoch die Bleichwirkung sehr stark sinkt, so kann weder das Hypochlorit noch sein Ion die bleichende Substanz sein. Dies läßt sich mit Hilfe von Farbstoffen genau verfolgen. Man stellt sich Bleichlösungen unter gegebenen Bedingungen her, gibt jeweils die gleiche Menge Farbstoff hinzu und bestimmt, wieviel Zeit bis zum völligen Verschwinden der Farbe verfließt.

Die so gemessene Ausbleichzeit hängt von der Zusammensetzung des Bleichbades ab und charakterisiert dessen Bleichwirkung. Derartige Untersuchungen habe ich gemeinsam mit Dr.-Ing. Erich Raff ausgeführt und dabei als einen für unsere Zwecke besonders geeigneten Farbstoff das Phenolphthalein befunden. Nachstehendes Diagramm veranschaulicht, wie die Ausbleichzeiten sich in einer Chlorkalklösung verlängern. Die Lösungen enthielten 1,5 g aktives Chlor je Liter und wechselnde Mengen Calciumhydroxyd.

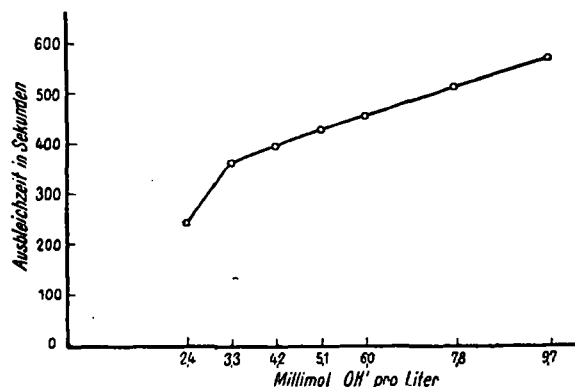
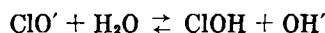


Diagramm 1.

Man erkennt, daß die Ausbleichzeit nahezu linear mit der Alkalität zunimmt. Beigefügt sei, daß auch eine charakteristische Neutralsalzwirkung hervortritt, und zwar in dem Sinne, daß Neutralsalze die Ausbleichzeit weitgehend abkürzen. Dies hat insofern praktische Bedeutung, als alte und gebrauchte Bäder unter Umständen neue an Wirksamkeit übertreffen können.

Sind das Hypochlorit und sein Ion nicht die wahren Urheber der Bleichwirkung, welcher Bestandteil der Bleichflotte ist dann die wirksame Substanz? Die Hypochlorite sind Salze einer äußerst schwachen Säure, unterliegen daher in wässriger Lösung der Hydrolyse, und die Bleichbäder enthalten infolgedessen trotz alkalischer Reaktion freie unterchlorige Säure. Wie das Gleichgewicht:



lehrt, nimmt mit steigendem Alkaligehalt die Menge der freien unterchlorigen Säure ab, und so kann man sich vorstellen, daß die freie unterchlorige Säure die bleichende Substanz sei. Ich habe mich zunächst diesem auch schon von anderen ausgesprochenen Gedanken angeschlossen und zu seiner Festigung mit mehreren Mitarbeitern eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt. Ich habe mich dabei der tatkräftigen Unterstützung der I. G. Farbenindustrie A.-G., der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und der Elektrochemischen Werke München A.-G. zu erfreuen gehabt und möchte diesen entgegenkommenden Förderern nochmals herzlichen Dank aussprechen.

Um tiefer in das Problem einzudringen, muß man die Erfahrungen der Reaktionskinetik anwenden. Wie bei jedem anderen chemischen Vorgang ist zwischen Energieinhalt und Reaktionsgeschwindigkeit zu unterscheiden. Der Energieinhalt eines zum Bleichen dienenden Systems ist durch den Gehalt an aktivem Chlor gekennzeichnet. Der Energieinhalt ist aber nicht derjenige Faktor, der die Reaktionsgeschwindigkeit, also in unserem Fall die Bleichgeschwindigkeit, regelt. Beim Bleichen kommt es nicht auf ihn, sondern lediglich auf die Geschwindigkeit des Vorgangs an, denn, abgesehen von der mechanischen Struktur des Bleichguts, legt sie allein den Bleicheffekt fest. Es ist also irrtümlich, als Wirkungsgrad einer Bleichflotte ihren Gehalt an aktivem Chlor zu betrachten.

Daher wurde das Schwergewicht unserer Forschungen auf Geschwindigkeitsmessungen gelegt und untersucht, welchen Einfluß Alkaligehalt, Neutralsalze und Katalysatoren auf den Reaktionsverlauf ausüben. Vor allem wurden die Selbstzersetzung der Bleichflotten und der Faserangriff des Bleichguts eingehend verfolgt, also Vorgänge, welche scheinbar untergeordnet neben der Bleiche einherlaufen, in Wirklichkeit aber den Nutzeffekt bestimmen.

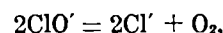
Die Selbstzersetzung alkalischer Hypochloritlösungen vollzieht sich in homogenem System und verläuft streng als Reaktion zweiter Ordnung¹⁾. Sowohl bei Natronbleichlaugen als auch bei Chlorkalklösungen befolgt der Rückgang des Hypochlorits bei niedriger und bei höherer Temperatur das Gesetz:

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

x bedeutet den Hypochloritgehalt zur Zeit t und x_0 den Anfangsgehalt. k_r ist die Geschwindigkeitskonstante und sei als Rückgangskonstante bezeichnet. Sie kann als Maßstab der Wirksamkeit einer

Bleichflotte angesehen werden, denn je größer sie bei gleichem Chlorgehalt ist, desto rascher bleicht die Flüssigkeit.

Die Selbstzersetzung einer Bleichflotte erfolgt gleichzeitig nach zwei verschiedenen Richtungen. Nach der einen entsteht neben Chlorid Sauerstoff:



nach der anderen neben Chlorid zunächst Chlorit:



das sich dann in viel schnellerer Reaktion nachher zu Chlorat umsetzt. Geschwindigkeitsbestimmend sind nur die beiden angeschriebenen Vorgänge, und jeder von ihnen muß als Reaktion zweiter Ordnung verlaufen, da andernfalls sie nicht zusammen eine Reaktion zweiter Ordnung ergeben könnten.

Die Geschwindigkeit des Rückgangs hängt vom Alkaligehalt ab und -verkleinert sich, wenn dieser wächst. Demnach besteht eine Reaktionsbeteiligung von unterchloriger Säure, und man kann annehmen, daß diese Säure den Antrieb für den Rückgang darstellt. Sie wandelt im System:



die Hypochloritionen zum Teil in Sauerstoff, zum Teil in Chloritionen um, so daß für die Geschwindigkeit des Rückgangs nach dem Massenwirkungsgesetz der Ansatz gilt:

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

Aus dem oben formulierten Gleichgewicht der Hydrolyse des Hypochlorits folgt für die Konzentration der unterchlorigen Säure:

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

worin K die Hydrolysenkonstante ist und nach Soper den Wert 10^{-8} hat. Die Vereinigung der beiden letzten Gleichungen ergibt:

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

oder unter Bezeichnung der Hypochloritkonzentration mit x die Hauptgleichung:

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

Die Theorie verlangt also für den Rückgang den Verlauf einer Reaktion zweiter Ordnung und ist sonach durch die experimentellen Befunde sehr gut bestätigt.

Dennoch begegnen ihr Schwierigkeiten. Die Rückgangskonstante k_r ist nach der soeben abgeleiteten Hauptgleichung definiert durch:

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

und daraus entspringt, weil k und K unveränderlich sind, die wichtige Forderung, daß k_r umgekehrt proportional der Hydroxylionenkonzentration ist oder, anders ausgedrückt, daß das Produkt:

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

für alle Bleichlaugen bei gleicher Temperatur ein und denselben Wert hat. Diese Forderung wurde an Natronbleichlaugen geprüft, indem man als Maß der Hydroxylionenkonzentration den Alkaligehalt nahm. Sie bestätigte sich annäherungsweise, aber immer traten gewisse Abweichungen auf.

Als Hauptursache der Abweichungen wurde der unvermeidliche Carbonatgehalt der Natronbleichlauge angesehen. Um ihn zu umgehen, könnte man zu Chlor-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 37, 364 [1924].

kalklösungen greifen; da aber dann angesichts der geringen Löslichkeit des Calciumhydroxyds die Hydroxylionenkonzentration nicht genügend variabel ist, benutzten wir ein anderes Erdalkali, Baryt, und stellten daraus durch Einleiten von Chlor Barytbleichlauge her. In den Untersuchungen, die wiederum Dr. Raff durchführte, wurde zunächst nachgewiesen, daß auch bei den Barytbleichlaugen der Rückgang nach einer Reaktion zweiter Ordnung erfolgt. Die nachstehende Tabelle zeigt dies am Beispiel einer Lauge, die im Liter 0,0125 Mole Alkali und einen Anfangsgehalt von 0,1468 Mole Hypochlorit enthielt (berechnet auf OH' und auf ClO'). Die Versuchstemperatur betrug 50° und die Versuchsdauer einen Monat.

Tage	Mole ClO' je Liter	Rückgang in %	k_r
0	0,1468	—	—
7	0,1410	3,92	0,0397
12	0,1378	6,13	0,0371
17	0,1345	8,35	0,0365
22	0,1310	10,73	0,0372
28	0,1273	13,29	0,0373
31	0,1253	14,65	0,0377

im Mittel 0,0376

An den Barytbleichlaugen ließ sich nun tatsächlich bestätigen, daß das Produkt $k_r \cdot [\text{OH}']$ konstant ist. Das Produkt hat bei dem mitgeteilten Beispiel den Wert $0,0376 \cdot 0,0125 = 4,70 \cdot 10^{-4}$. Bei einem anderen, bei dem der Alkaligehalt auf 0,0250 Mole erhöht war, ergab sich k_r zu 0,0185 und damit der Wert des Produkts zu $4,63 \cdot 10^{-4}$. Die Konstanz ist also gewahrt und die dargestellte Theorie auf richtigem Wege.

Für diese Versuche diente stets die gleiche Barytlauge, und nur der Barytzusatz war wechselnd. Bereitet man sich eine andere Barytlauge, so zeigte sich wieder Konstanz des Produktes $k_r \cdot [\text{OH}']$; dasselbe hat aber einen etwas anderen Wert, der bei einem Anfangsgehalt von 0,1240 Mole ClO' zu $6,10 \cdot 10^{-4}$ gefunden wurde. Die verschiedenen Bleichlaugen unterschieden sich hauptsächlich durch ihren Gehalt an Bariumchlorid, und offenbar drückt sich in den Schwankungen der Werte von $k_r \cdot [\text{OH}']$ eine Neutralsalzwirkung aus. Tatsächlich gelingt es, durch nachträgliche große Zusätze von Bariumchlorid die Rückgangskonstante k_r stark in die Höhe zu treiben.

War es auf Grund der beschriebenen Untersuchungen möglich, die freie unterchlorige Säure als Urheber der Wirksamkeit der Bleichlaugen zu kennzeichnen, so bot es viel größere Schwierigkeiten, sie auch für den Faseraangriff verantwortlich zu machen. Die Versuche wurden mit sorgfältig gereinigter Baumwollcellulose durchgeführt und verlangten vor allen Dingen Ausarbeitung einer Methode zur Ermittlung der eingetretenen Schädigung. Da man aus Festigkeitsmessungen keine quantitativen Beziehungen ableiten kann, so ist man auf chemische Methoden angewiesen. Auf diese Weise entstand unsere Permanganatmethode, nach welcher das geschädigte Material mit 3%iger Natronlauge abzukochen und der Oxydationswert der in Lösung gehenden organischen Substanz titrimetrisch zu bestimmen ist. Die für 1 g Material verbrauchte Menge an $\frac{n}{10}$ -Permanganat wird als Abkochzahl bezeichnet. Da beim einmaligen Abkochen noch nicht die gesamte Oxycellulose erfaßt wird, so muß die Behandlung mehrfach wiederholt werden, und die Gesamtabkochzahl ist die Summe der verschiedenen Einzelabkochzahlen. Die Bestim-

mung der Gesamtabkochzahl ist sehr zeitraubend, daher begnügt man sich, wo es angängig ist, mit der ersten Abkochzahl, die man rasch ermitteln und gleichfalls zu Beurteilungen heranziehen kann.

Diese Abkochmethode, über welche ich bis jetzt nur wenig veröffentlichte, ist von uns eingehend studiert worden. Wir sind über ihre Leistungsfähigkeit und ihren Geltungsbereich genau orientiert und haben sie auch mit der Kupferzahlmethode verglichen. So, wie man seither die Kupferzahl ermittelt, erfaßt sie die Oxycellulose nur unvollständig. Um den ganzen Grad der Schädigung zu ermessen, muß man die Kupferbehandlung ebenso wie das Abkochen nach der Permanganatmethode mehrfach wiederholen. Man erhält dann Einzelkupferzahlen und eine Gesamtkupferzahl, wodurch das Verfahren sehr umständlich wird. Gesamtkupferzahl und Gesamtabkochzahl sind einander annähernd proportional, und da die Abkochzahlen leichter zu bestimmen sind, so haben wir in der Regel nur sie zu Bestim gezogen.

Ein anderes Verfahren, Faserschädigungen festzustellen, besteht im Anfärben mit Methylenblau. Die erhöhte Anfärbbarkeit der geschädigten Faser soll auf dem Gehalt an Oxycellulose beruhen, eine Ansicht, welche durchaus nicht einwandfrei ist. Nachdem ich sie schon früher als irrig nachgewiesen hatte, sollten die obwaltenden Verhältnisse in gemeinsamer Arbeit mit Dr.-Ing. Ernst August Wolff vollends klargestellt werden. Zu diesem Zweck wurde versucht, nicht, wie dies sonst beim Bleichen üblich ist, mit alkalischen, sondern mit sauren Flotten einzuwirken. In Übereinstimmung mit auch schon von anderen Seiten gemachten Erfahrungen traten jedoch nur verhältnismäßig geringe Schädigungen ein, und dies gab uns Veranlassung, die reaktionskinetischen Betrachtungen nunmehr auch auf das saure Bleichgebiet auszudehnen.

Chlorwasser schädigt Baumwollcellulose nur wenig. Viel größere Schädigungen stellen sich ein, wenn man noch Alkali zugibt; am höchsten werden sie, wenn auf 1 Mol Cl_2 ungefähr 1,5 Mole Natronlauge kommen. Neutralisiert man das Chlor durch die Natronlauge, d. h. nimmt man das Molenverhältnis 1 : 2, so erhält man bei Chlormengen von 3,9 g je Liter im Verlauf von 6 h bei 20° Schädigungen, die eine Gesamtabkochzahl von über 300 ergeben. Das Chlorwasser selbst liefert die bedeutend kleinere Zahl von nur 31.

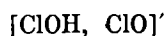
Von Jakowkin ist der Beweis erbracht, daß Chlor in wässriger Lösung hydrolysiert ist und im Gleichgewicht mit unterchloriger Säure und Salzsäure steht:



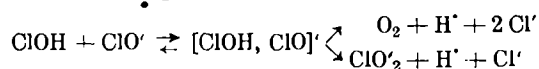
Aus den von Jakowkin ermittelten Zahlen kann man berechnen, daß in dem von uns verwendeten Chlorwasser $2160 \cdot 10^{-5}$ Mole unterchlorige Säure vorhanden sind. Eine weitere Rechnung, die von der Hydrolysenkonstante des Natriumhypochlorits ausgeht, ergibt, daß nach dem Neutralisieren des Chlors durch Natronlauge nur noch $23 \cdot 10^{-5}$ Mole unterchlorige Säure zugegen sind. Obwohl das Chlorwasser 100mal mehr unterchlorige Säure enthält als das aus ihm beim Neutralisieren entstehende Hypochlorit, bewirkt es dennoch eine mehr als zehnmal geringere Schädigung. Damit ist nachgewiesen, daß die unterchlorige Säure nicht die faserschädigende Substanz sein kann.

Der Urheber der Schädigung muß also eine andere Substanz sein. Man könnte an Chlormonoxyd denken; da aber diese Substanz gemäß der Gleichung: $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{ClOH}$ im Gleichgewicht mit der unterchlorigen Säure steht, so müßte der Faserangriff wieder der Konzentration der letzteren parallel laufen, was ja als unzutreffend erkannt wurde. Ferner könnte man sich vorstellen, daß positive Chlorionen die Schuld an der Faserschädigung träge. Für diese Ionen gilt das Gleichgewicht: $\text{Cl}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClOH}$, so daß die Geschwindigkeit des Faserangriffs proportional dem Quotienten $\frac{[\text{ClOH}]}{[\text{OH}^-]}$ oder, umgerechnet auf Hypochloritionen, proportional auch dem Ausdruck $\frac{[\text{ClO}']}{[\text{OH}^-]^2}$ sein müßte. Experimentell haben wir festgestellt, daß nicht im entferntesten von einer solchen Proportionalität die Rede sein kann.

Man steht somit vor der merkwürdigen Tatsache, daß keiner der bis jetzt bekannten oder vermuteten Bestandteile der Bleichlaugen für den Faserangriff verantwortlich gemacht werden kann. Offenbar ist noch irgendeine andere Substanz zugegen, deren Anwesenheit seit her übersehen worden ist. Auf eine solche Substanz wird man aufmerksam, wenn man die modernen Anschauungen der Reaktionskinetik auf die Bleichlaugen anwendet und annimmt, daß die Selbstzersetzung im Sinne dieser Anschauungen über ein instabiles Zwischenprodukt geht. Je 1 Mol ClOH und ClO' reagieren miteinander, und daher tritt als instabiles Zwischenprodukt das Komplexion:



auf, für welches folgende Umwandlungen gelten:



Dem Komplex ist eine hohe Oxydationskraft zuzuschreiben und die Schuld am Faserangriff zuzuweisen.

Zur näheren Prüfung dieses Gedankens wurden Relativwerte der Konzentration berechnet, mit welchen der Komplex im neutralen, alkalischen und sauren Gebiet auftritt. Als Unterlagen dienten dabei folgende Beziehungen:

Dissoziation des Wassers:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Dissoziation der unterchlorigen Säure mit der von Soper¹⁾ angegebenen Konstanten:

$$[\text{H}^+][\text{ClO}'] = 10^{-8} \cdot [\text{ClOH}]$$

Hydrolyse des Chlors mit der von Jakowkin²⁾ angegebenen Konstanten:

$$[\text{ClOH}][\text{H}^+][\text{Cl}^-] = 448 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Cl}_2]$$

Die Rechnung ergibt, daß das Maximum der Faserschädigung bei dem Verhältnis von 1 Mol Cl_2 zu 1,5 Molen NaOH zu erwarten ist, ferner, daß das Gebiet hoher Schädigung im wesentlichen sich von 1 bis 2 Molen NaOH erstreckt. Jenseits dieser Grenzen nimmt der schädigende Einfluß sehr steil ab, insbesondere im sauren Gebiet. Im folgenden Diagramm sind die theoretischen Berechnungen und die experimentellen Be-

funde in Form von Kurven wiedergegeben. Die theoretische Kurve verläuft sehr hoch, und daher sind nicht die Konzentrationen des Zwischenproduktes Z selbst, sondern deren Logarithmen als Ordinaten eingetragen. Sie bezieht sich auf die Temperatur von 25° und auf die Anwendung von 0,06 Molen Cl_2 je Liter.

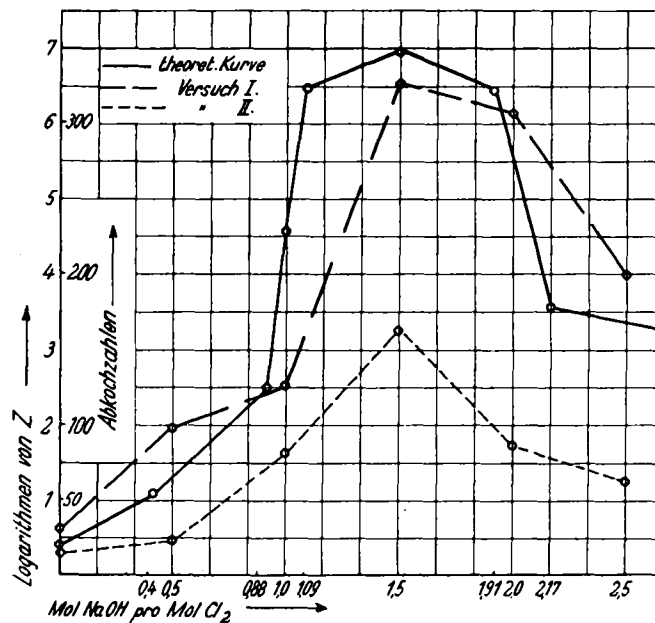


Diagramm 2.

Für die experimentellen Kurven dienen Abkochzahlen als Ordinaten. Bei Versuch I sind es die Gesamt-Abkochzahlen, die nach sechsständigem Schädigen mit 3,9 g Chlor je Liter in sehr langer Flotte bei 20° erhalten wurden. Bei Versuch II, bei dem die Schädigungsdauer auf vier Stunden abgekürzt war, sind nur die ersten Abkochzahlen benützt. Man sieht, daß die berechneten und beobachteten Kurven einander sehr ähnlich sind, und darf daher in der vorgetragenen Ansicht einen sich bewährenden Leitfaden erblicken.

Nachdruck ist noch darauf zu legen, daß im sauren Gebiet der Faserangriff sich rasch abschwächt und ganz anderen Gesetzen gehorcht wie der Farbstoffangriff. Farbstoffe werden im sauren Gebiet sofort zerstört, und zwar so rasch, daß man dem Vorgang reaktionskinetisch nicht zu folgen vermag. Dank diesem gegensätzlichen Verhalten von Faser und Farbstoff sind Bleichverfahren möglich, bei welchen wohl schnellstens der Farbstoff, die Faser aber überhaupt nicht angegriffen wird. In mit Dr. Eugen Klenk ausgeführten Versuchen haben wir Baumwollgewebe mit angesäuerter Bleichlauge, die reichlich überschüssige Säure enthielt, behandelt und hernach dieselbe Festigkeit wie zuvor gefunden. Wesentlich ist, daß mit Säure nicht gespart wird; denn ist der Zusatz zu gering, so bleibt man in der Gefahrenzone, wo die Flotte annähernd neutral ist und stark schädigt. Das Bleichverfahren läßt sich dahin ausbauen, daß man die Ware, ohne zu entschlichten und zu bäumen, zunächst sauer chloret und hernach heiß mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd nachbehandelt.

Nach den vorgetragenen Ergebnissen erscheint die Chlorbleiche unter neuen Gesichtspunkten und als ein Verfahren, dem noch aussichtsreiche Möglichkeiten beschert sind.

[A. 89.]

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 2227 [1924]; Chem. Ztrbl. 1925, I., 1051.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 29, 655 [1899].