

dem Bombenrohr wegfällt. Eine sehr praktische Neuerung ist die automatische Saugfiltriervorrichtung, die auf dem Wechsel von Wasser und Alkohol als Waschflüssigkeit und der damit wechselnden Oberflächenspannung beruht. Leider ist das Prinzip nur für die verhältnismäßig leichten Halogensilber-Niederschläge, nicht aber für Bariumsulfat anwendbar. Zum Aufsammeln der Niederschläge haben sich neuerdings die Filtriermassen aus Glasfritte von Schott & Gen. und die Porzellanfilter der Berliner Manufaktur vorzüglich bewährt⁶⁾.

Pregl und seine Nachfolger haben ferner fast sämtliche organisch-analytischen Spezialmethoden, z. B. die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann, die Bestimmung der Carboxylgruppen, des Methoxyls nach Zeisel, des Hydroxyls nach Zerewittinoff⁶⁾, der Aminogruppen nach van Slyke, des Methyls am Stickstoff derart ungearbeitet, daß sie mit Mengen von einigen Milligrammen einwandfrei durchführbar sind. Schließlich hat Pregl auch den Weg zur Ausarbeitung mikro-elektrolytischer Analysenmethoden gewiesen.

Um das Geleistete voll zu würdigen, muß man sich von den grundsätzlichen Schwierigkeiten Rechenschaft geben, die der Begründer der organischen Mikroanalyse zu überwinden hatte.

Voraussetzung war zunächst eine Wage von solcher Empfindlichkeit, daß das Gewicht der unerhört kleinen Substanzmengen genau definiert werden konnte, wobei aber die Wage eine im Verhältnis zu den Substanzmengen ungewöhnlich große Belastungsgrenze haben mußte, denn das Gewicht der Absorptionsapparate beträgt immerhin etwa den 10. Teil desjenigen, der bei der Makroanalyse üblichen Gefäße. Das Problem ist durch Dr. ing. h. c. W. Kuhlmann in vollendeter Weise gelöst worden. Die Kuhlmann-Wage erlaubt es, jeden beliebigen Gegenstand von mäßigen Dimensionen bis zum Gewicht von 20 g mit einer Genauigkeit von 0,001 mg ($= 10^{-7}$) in kürzester Zeit abzuwägen; der Wägefehler ist also, bei Anwendung von 3—4 mg eher kleiner als bei der Wägung von 0,2 bis 0,3 g auf der üblichen Analysenwage. In den letzten Jahren haben mehrere Firmen Mikrowagenkonstruktionen in den Handel gebracht, von deren Leistungsfähigkeit Verf. sich aus eigener Erfahrung noch nicht überzeugen konnte. Wirklichen Sinn konnte diese Empfindlichkeit natürlich nur haben, wenn es gelang, das Gewicht der zu wägenden Gegenstände entsprechend genau zu definieren, und das war nun allerdings keine ganz leichte Aufgabe. Immer wieder zeigt sich dem Betrachter hier dieselbe Schwierigkeit, welche umgekehrt der Übertragung gewöhnlicher Laboratoriumsmethoden ins Große hindernd oft im Wege gestanden hat: das mit dem Wechsel der Dimensionen sich ändernde Verhältnis von Oberfläche und Volum, als Kampf mit der Oberfläche könnte man wohl die dahingehenden Bemühungen des Mikrochemikers bezeichnen.

Die Oberfläche eines Makro-Chlorcalciumrohres (etwa 100 qcm) verhält sich zu der eines Mikroröhrchens (etwa 32 qcm) wie 3:1; aber die darin zu wägenden Substanzmengen (0,2 g und 4 mg) verhalten sich wie 50:1. Dem entsprechend ist die unvermeidliche Feuchtigkeitshaut auf dem Mikrorohr, im Verhältnis zur festzustellenden Gewichtsänderung, etwa 16 mal so schwer, wie bei der Makroanalyse; was das heißt, vermag jeder Chemiker ohne weiteres zu beurteilen. Ganz ähnlich steht es im besonderen bei allen Kautschukverbindungen, hier liegen die Verhältnisse eher noch ungünstiger. Aber nicht nur die Oberfläche, auch der Inhalt der Verbrennungsrohre

und der Absorptionsapparate des Mikroanalytikers verringert sich gegenüber den Makroapparaten bei weitem nicht im selben Verhältnis wie die Substanzmengen. Z. B. ist der Inhalt eines Makroverbrennungsrohres etwa 180 ccm, der eines Mikrorohrs etwa 20 ccm, das Verhältnis also 9:1. Bei den Absorptionsapparaten machensich deshalb Temperatur- und Barometerschwankungen wegen des wechselnden Auftriebs oder der wechselnden Dampfspannung in einer Weise bemerkbar, die wir von der Makroanalyse her nicht kennen. Es muß genügen, zu betonen, daß es trotzdem gelungen ist, alle diese neuen Fehlerquellen vollständig zu beherrschen.

Vor kurzem haben F. Holtz und W. Kuhlmann⁷⁾ eine Ultrawage beschrieben, die eine gegenüber der Mikrowage noch zehnfach größere Empfindlichkeit besitzt, sie soll die Ausführung gewisser Methoden mit einigen Zehntel Milligrammen Substanz erlauben.

Wir fragen uns — welche Bedeutung wird die neue Möglichkeit für die organische Chemie im allgemeinen gewinnen? Hat nicht der Chemiker doch meistens die üblichen 0,2 g für die Analyse zur Verfügung? Vermag die Mikroanalyse mehr zu leisten, als Gas und Sauerstoff zu sparen?

Ich glaube, man muß diese Frage unbedingt bejahen. Die organische Chemie früherer Zeiten war wesentlich die Chemie der Hauptprodukte einer Reaktion, die Untersuchung der Nebenprodukte mußte oft genug unterbleiben, weil eben ihre Menge für die bisher bekannten Methoden zu gering war. Die Mikroanalyse scheint berufen, hier entscheidend einzugreifen und vielleicht unsere Kenntnisse vom Ablauf organischer Reaktionen in grundsätzlicher Weise zu erweitern. Unschätzbar ist sie schon heute für den physiologischen Chemiker, der in den Stand gesetzt ist, eine nicht absehbare Fülle von Untersuchungen auszuführen, die eben aus dem Zwang heraus vorher unterbleiben mußten, der F. Pregl zu seiner genialen Methode geführt hat: dem Mangel an Material. Ohne Zweifel, die organische Mikroanalyse ist nicht leicht zu erlernen und fordert vom Chemiker eine neue Steigerung seiner Fähigkeiten. Einzelne Forscher haben daher versucht, die Preglschen Originalmethoden zu vereinfachen, um sie auch dem weniger Begabten zugänglich zu machen — ob das gelungen ist, darüber sind die Akten nicht geschlossen.

Jedenfalls aber dürfen wir rückblickend sagen, daß mit dem Jahre 1910 eine neue große Epoche in der Entwicklung der organischen Elementaranalyse begonnen hat.

[A. 88.]

Die neutralisierende Wirkung der aktivierten Bleicherden bei gesäuerten Schmierölen.

Von Dr. O. ECKART, München.

(Eingeg. 2./6. 1925.)

Die Raffination der Mineralöle, zum Zwecke der Herstellung von Schmierölen, besteht bekanntlich in der Behandlung der Destillate mit konz. Schwefelsäure und

⁷⁾ B. 58, 266. — Anm. während des Drucks: Das an dieser Stelle beschriebene Modell ist nur in einem Exemplar vorhanden. W. H. F. Kuhlmann baut heute eine „Ultrawage“ neuerer Konstruktion, über deren Eignung für die Mikroanalyse Verf. sich später äußern wird. Eine vorläufige Prüfung geschah durch Überführung von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in BaSO_4 mit Hilfe der Preglschen Mikromuffel; z. B. gaben 0,3825 mg $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,3665 mg BaSO_4 . Ba gef. 56,38 ber. 56,24 % (ausgeführt von cand. chem. H. Forkel im Laboratorium f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig).

⁶⁾ Privatmitteilung von Dr. B. Flaschenträger, Leipzig.

Natronlauge. Früher wurden die so vorbehandelten Öle teilweise noch mit Schwärze, dem Rückstand der Blutlaugensalzfabrikation entfärbt. In neuerer Zeit wurde dann die Schwärze durch Fullererde und Floridin, beide natürliche Aluminium-Magnesiumhydrosilikate, verdrängt. In neuester Zeit haben diese beiden Naturprodukte scharfe Konkurrenten in den chemisch aktivierten bayerischen Bleicherden erhalten.

Die chemisch aufbereiteten Bleicherden werden durch Aufschließung mit Mineralsäure aus einem besonderen in Niederbayern vorkommenden Ton gewonnen¹⁾. Infolge dieser Behandlung enthalten sie immer noch geringe Spuren von Mineralsäure und reagieren Lackmuspapier gegenüber deutlich sauer. Diese geringen Spuren von Säure sind der einzige Nachteil, den sie gegenüber den Roherden, die neutral reagieren, besitzen. In Bleichwirkung und Aufsaugeverlust an Öl sind sie den Naturprodukten weit überlegen. Vielfach jedoch wird den hochaktiven Bleicherden diese geringe anhaftende Säuremenge sehr übel genommen, und die Roherden werden ihnen vorgezogen, weil mancher Raffineur fürchtet, durch Behandlung des Öls mit diesen Kunstprodukten seine Öle zu verderben.

Um zu sehen, ob sich die Mineralsäure auf die Schmieröle überträgt, wurden eine Reihe von Mineralölen der Einwirkung der chemisch aktivierten Bleicherden unterworfen, und jeweils die Säure der Schmieröle vor und nach der Bleiche bestimmt. Die zu Versuchen benutzten Öle waren mit Schwefelsäure und Natronlauge vorbehandelt. Der Säuregehalt der Bleicherde wurde bestimmt, indem 50 g Bleicherde in 500 g kochenden Wassers aufgeschlämmt wurden. Der Schlamm wurde heiß durch Absaugen auf der Nutsche in Wasser und Bleicherde getrennt. Das Filtrat wurde mit $\frac{1}{10}$ n Alkali und Phenolphthalein als Indicator titriert, und aus dem verbrauchten Alkali die an 500 g kochendes Wasser abgegebene Säure auf Salzsäure berechnet. Aus einer Reihe von Versuchen habe ich einige Werte in der Tabelle I zusammengestellt. Die Einwirkungsdauer der Entfärbungspulver war 30 Minuten, die Temperatur 95–110°, der Bleicherdezusatz 3–10% vom angewandten Mineralöl.

Tabelle I.

Art des Mineralöls	Säuregehalt der Bleicherde auf g HCl berechnet	Säure des Mineralöls auf $\frac{1}{10}$ SO ₃ berechnet	
		vor der Bleiche	nach der Bleiche
Spindelöl	0,0179	0,001	0,001
1. Maschinenöl	0,0179	0,004	0,004
1. Maschinenöl	0,0143	0,003	0,0025
Autoöl	0,0162	0,003	0,003
Lageröl	0,0159	0,005	0,005
s. Maschinenöl	0,0159	0,009	0,0085
s. Maschinenöl	0,0213	0,01	0,01

Die Versuche haben ergeben, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, daß die geringen Mineralsäuremengen der chemisch aufbereiteten Bleicherden die Säure der Mineralöle in keiner Weise erhöhen, ich konnte diese Erscheinung noch an einer Menge anderer Öle feststellen, mit dem gleichen Ergebnis, vorausgesetzt natürlich, daß die Säuremenge der Bleicherde nicht einen erheblich größeren Betrag ausmachte. Nachdem aber heute kaum mehr gute Bleicherden mit mehr als 0,036% Säure auf HCl berechnet auf den Markt kommen, so dürfte dieser Fall ausgeschlossen sein.

Da in neuerer Zeit vielfach in der Mineralölraffinerie die gesäuerten Öle nicht mehr mit Alkalien behandelt

werden, sondern gleich nach der Schwefelsäurebehandlung mit den Entfärbungserden behandelt werden, wobei diese, meist Floridin und Fullererde, die Neutralisation besorgen²⁾, so untersuchte ich das Verhalten der chemisch aktivierten Erden dem gesäuerten Mineralöl gegenüber. Zu den Versuchen verwandte ich ein Maschinenöl vom spez. Gew. 0,9371. An Bleicherden wurden vier verschiedene Sorten angewandt, welche verschiedene Bleichkraft und verschiedenen Säuregehalt aufwiesen. Das Maschinenöl wurde mit 5% konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) vorbehandelt, der Säureteer entfernt, durch einmaliges Waschen mit heißem Wasser die Hauptmenge der Schwefelsäure beseitigt und dann getrocknet. Die angewandte Bleicherdemenge war 3% vom Gewicht des Schmieröls und wurde bei einer Temperatur von 95° 10, 45 und 180 Minuten gut verrührt und dann filtriert. Im Filtrat wurde jeweils die Säure nach bekannter Weise bestimmt und auf SO₃ berechnet. Die erhaltenen Werte wurden in der Tabelle II zusammengestellt. Die Säure des Maschinenöls vor der Einwirkung der Entfärbungserden betrug 0,054 % SO₃.

Tabelle II.

Nr.	Bleicherde	Säuregehalt der Bleicherde g HCl	Säuregehalt des Maschinenöls nach einer Einwirkungsdauer der Bleicherde von		
			10 Min. $\frac{1}{10}$ SO ₃	45 Min. $\frac{1}{10}$ SO ₃	180 Min. $\frac{1}{10}$ SO ₃
1.	Floridin	—	0,003	0,0025	0,0025
2.	Fullererde	—	0,005	0,0035	0,0035
3.	Chemisch aktivierte Erde	0,1095	0,023	0,0085	0,008
4.	Chemisch aktivierte Erde	0,0175	0,011	0,009	0,009
5.	Chemisch aktivierte Erde	0,0142	0,009	0,0065	0,006
6.	Chemisch aktivierte Erde	0,0180	0,009	0,004	0,0035

Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß die neutralisierende Wirkung der Fullererde und des Floridins schon nach 10 Minuten eine sehr beträchtliche ist, welche mit längerer Einwirkungsdauer nicht mehr wesentlich erhöht wird. Anders verhalten sich die chemisch aktivierten Erden; die neutralisierende Wirkung ist noch nicht im genügenden Maße zustande gekommen, was sich bei den Versuchen auch dadurch ausdrückte, daß zwar für einige Stunden eine sehr schöne Entfärbung bewirkt wurde, die Öle jedoch sehr rasch nachdunkelten und im Verlaufe von 48–72 Stunden vollkommen dunkle Farbe annahmen und sich von dem ungebleichten Öl kaum mehr unterschieden. Je mehr Säure das gebleichte Maschinenöl enthielt, desto rascher wurde es wieder dunkel. Erst bei der Einwirkungsdauer von 45 Minuten war die Entsäuerung bei Behandlung mit den chemisch aufbereiteten Erden so weit vorgeschritten, daß die Farbe sich nicht weiter mehr veränderte. Hier zeigte Floridin und Fullererde in der neutralisierenden Wirkung keine erheblich stärkere Steigerung mehr, die Verlängerung der Einwirkungsdauer von 45 Minuten auf 180 Minuten brachte bei sämtlichen Bleicherden keine nennenswerte Abnahme des Säuregehaltes im Schmieröl. Auch eine Steigerung der Temperatur von 95° auf 110° und 120° bewirkte keine weitere Abnahme des Säuregehaltes, sofern natürlich die Entfärbungspulver und das Schmieröl trocken in Anwendung gebracht wurde.

Versuche mit feuchter Bleicherde oder mit wasserhaltigem Öl ergaben eine schlechtere entsäuernde Wirkung

¹⁾ Die Bleicherde. Dr. Eckart u. Dr. Wirzmüller, Verlag Dr. Serger & Hempel, Braunschweig.

²⁾ Davidsohn, Seifens.-Ztg. 50, 665.

als trockene Bleichpulver und trockenes Schmieröl. Davids³⁾ hat gefunden, daß die Bleichkraft bei feuchten Materialien nicht die Höhe erreicht, wie es bei trockenen der Fall ist⁴⁾. So ergab bei meinen Versuchen eine aufbereitete Bleicherde mit einem Wassergehalt von 17% bei einer Einwirkungsdauer von 45 Minuten einen Säuregehalt von 0,0175 g HCl; bei 3% iger Bleiche und einer Temperatur von 95° eine Verminderung der Säure im Mineralöl von 0,054% SO₃ auf 0,0105% SO₃; wurde dieselbe Bleicherde im Trockenschrank bei 110–120° getrocknet, und dann der Versuch unter denselben Bedingungen ausgeführt, so bewirkte sie eine Verminderung des Säuregehaltes auf 0,009% SO₃. Denselben Effekt erzielt man, wenn man mit der Temperatur während der Bleiche auf 110° geht und die Einwirkungsdauer um 30 Minuten verlängert.

Die Ergebnisse der genannten Versuche legen die Frage nahe: wie haben wir die neutralisierende Wirkung der Bleicherden bei den Schmierölen zu deuten? Bei den chemisch aktivierten Erden kann die neutralisierende Wirkung nur durch Adsorption der Säure durch die Bleicherde zustande kommen. Eine chemische Reaktion kann nicht eintreten, da bei diesen Erden durch den Aufschließungsprozeß sämtliche in verdünnten Mineralsäuren löslichen Basenbestandteile entfernt werden, so daß sie nach dem Aufbereitungsprozeß keine Alkalien und basischen Bestandteile mehr enthalten, welche eine Neutralisation auf chemischem Wege zustande bringen könnten. Schon der Umstand, daß diese Erden geringe Spuren von Mineralsäure enthalten, schließt eine chemische Neutralisation der Säure im Schmieröl aus. Gelegentlich anderer Versuche konnte ich feststellen, daß chemisch aktivierte Erde auch aus Gasen ganz erhebliche Mengen Mineralsäure adsorbiert. Interessant in dieser Hinsicht sind die Versuche mit der Bleicherde 3 der Tabelle II. Trotzdem diese Erde 0,22% Säure auf HCl berechnet enthält, eine Säuremenge, mit der wohl heute keine gute Bleicherde mehr auf den Markt gelangt (soll doch die Höchstmenge an Säure auf HCl berechnet 0,036% bei einer guten Bleicherde nicht überschreiten), übt sie doch eine ganz schöne neutralisierende Wirkung bei gesäuertem Schmieröl aus. Haben wir es bei den chemisch aktivierten Erden mit einer adsorptiven Entsäuerung zu tun, so bin ich zu der Ansicht gelangt, daß die neutralisierende Wirkung von Floridin und Fullererde bei gesäuerten Mineralölen nicht allein auf Adsorption zurückzuführen ist, sondern hier treten auch chemische Valenzkräfte in Erscheinung. Folgende Versuche glaube ich, bekräftigen meine Ansicht. Die deutsche Roherde 7 der Tabelle III ist an Bleichwirkung derjenigen des Floridins überlegen, die deutsche Roherde 8 der Tabelle III wiederum der Bleichkraft der Fullererde.

Tabelle III.

Nr.	Bleicherde	Säuregehalt des Schmieröls		Temp. C	Einwirkungs- dauer Min.
		vor der Bleiche 0/0 SO ₃	nach der Bleiche 0/0 SO ₃		
1.	Floridin	0,054	0,0025	95°	45
2.	Fullererde	0,054	0,0035	95°	45
7.	Deutsche Roherde	0,054	0,012	95°	45
8.	Deutsche Roherde	0,054	0,013	95°	45

Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Einwirkungsdauer änderten nichts an den Ergebnissen. Ich habe daraufhin diese Roherden auf Calcium- und Magnesiumcarbonat geprüft und gefunden, daß Floridin, wel-

ches mir zur Verfügung stand, 6,5% (CaCO₃ + MgCO₃), die Fullererde 1,7% CaCO₃ enthielt, während die deutschen Roherden 7 und 8 nicht die geringste Spur von Carbonaten enthielten. Auf diese Ergebnisse hin setzte ich den beiden deutschen Roherden 5% CaCO₃ zu, machte die Versuche unter genau denselben Bedingungen und erhielt dieselbe neutralisierende Wirkung, wie sie Floridin und Fullererde ausübten. Ersetzte ich das Calciumcarbonat durch 2,5% Soda oder 2,5% Calciumoxyd, so übertrafen die beiden deutschen Roherden in ihrer neutralisierenden Wirkung die Fullererde und das Floridin. Auch blieb bei diesen Versuchen nach einer Einwirkungsdauer von 10 Minuten die Säuremenge ziemlich gleich und nahm nicht mehr wesentlich ab. Zweifelsohne kommt hier neben der adsorptiven Entsäuerung des Schmieröls auch eine chemische Neutralisation in Frage. Würde die Entsäuerung durch Adsorption allein zustande kommen, so müßten die beiden Roherden, ohne jeglichen Zusatz, dieselbe Wirkung wie Fullererde und Floridin hervorbringen, da beide deutschen Roherden wie oben angeführt, in der Adsorption von Farbstoffen jenen überlegen sind.

Auch bei den deutschen chemisch aktivierten Bleicherden zeigte sich, daß die Adsorption von Säure im Maschinenöl, somit die Neutralisationswirkung am größten war, wenn der Bleicherde die höchste Bleichkraft innewohnte. Eine Bestimmung der Bleichkraft, der zu den Versuchen verwandten Erden zeigte, wenn die Bleichkraft der Erde 6 in der Tabelle II 100% ist, so ist die der Erde 5 90%, die der Erde 4 80%, die der Erde 7 (Tabelle III) 45% und die der Erde 8 (Tabelle III) 30%. Die Erde 3 (Tabelle II) konnte infolge ihres stark sauren Charakters hier nicht berücksichtigt werden. Vergleicht man damit die Adsorption von Säure im Maschinenöl, so sieht man, daß die aktivste Erde auch die stärkste Adsorption von Säure im Mineralöl ausübt.

Zusammenfassung.

In der vorstehenden Ausführung wird gezeigt, daß die chemisch aktivierten deutschen Bleicherden bei der Entfärbung von Mineralölen den Säuregehalt dieser Öle nicht erhöhen. Ferner besitzen die hochaktiven deutschen Erden eine beträchtliche neutralisierende Wirkung bei gesäuertem Schmieröl, die nur wenig der von Floridin und Fullererde ausgeübten nachsteht. Die Entsäuerung des Schmieröls durch die chemisch aktivierten Erden kommt durch Adsorption zustande, während sie bei Fullererde und Floridin teils adsorptiver, teils chemischer Natur ist. Ferner ist die Adsorption von Säure im Schmieröl durch trockene Bleicherde größer als die von feuchtem Material. Die adsorptive Entsäuerung im Mineralöl steht in einem bestimmten Verhältnis zur Bleichkraft der Bleicherde. Die hochaktiven Erden haben die günstigste neutralisierende Wirkung. [A. 90.]

Die Entfernung der Druckerschwärze von Altpapier.

Von E. BERL und W. PFANNMÜLLER.

(Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Darmstadt.)

(Eingeg. 29./5. 1925.)

Im Hinblick auf die Mengen von Papier, die durch die Bedruckung ihren Hauptwert verlieren und unter Bezugnahme auf die damit verursachte Raubwirtschaft, die mit einem wichtigen Rohstoff getrieben wird, liegt der Gedanke nahe, die Druckerschwärze von dem bedruckten

³⁾ Seifens.-Ztg. 50, 648.

⁴⁾ T w i s s e l m a n n, Seifens.-Ztg. 51, 351–53.