

als trockene Bleichpulver und trockenes Schmieröl. D a - v i d s o h n³⁾) 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	Ein- wirkungs- dauer Min.
		vor der Bleiche % SO ₃	nach der Bleiche % SO ₃		
1.	Floridin	0,054	0,0025	950	45
2.	Fullerde	0,054	0,0035	950	45
7.	Deutsche Roherde	0,054	0,012	950	45
8.	Deutsche Roherde	0,054	0,013	950	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-

3) Seifens.-Ztg. 50, 648.

4) Twisselman, Seifens.-Ztg. 51, 351—53.

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 aktivierte Bleicherden zeigte sich, daß die Adsorption von Säure im Maschinenöl, somit die Neutralisationswirkung am größten war, wenn der Bleicherde die höchste Bleichkraft innerwohnte. 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 aktivierte 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 aktivierte 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 Elektro-chemischen 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

Papier zu entfernen, und das gereinigte Papier neuerlicher Verwendung als Druckpapier wieder zuzuführen.

Es hat nicht an Versuchen und Vorschlägen von Verfahren gefehlt, die darauf hinzielten; praktischen Erfolg hat jedoch kaum einer der vielen Vorschläge gezeigt¹⁾.

Die meisten Verfahren sehen die Verwendung chemischer Agentien vor. In erster Linie werden als Reinigungsmittel Kalkhydrat, Magnesia und Äztnatron empfohlen. Weiterhin gibt es eine große Anzahl von Vorschlägen, die mit anderen Stoffen oder durch Kombination anderer Mittel mit den genannten die Reinigung herbeizuführen suchen. So findet man z. B. Vorschläge, welche die Anwendung von Chlorkalk vorsehen oder von Seifen, mageren sowohl wie überfetteten, allein oder in Kombination mit Salmiak, Sulfiden, Polysulfiden, Thiosulfaten, Sulfiten, Hydrosulfiten oder wasserlöslichen Ölen. Fast alle Verfahren setzen ihre Erwartungen in die chemische Zersetzung der Druckerschwärze. Diese, früher aus Ruß und Leinöl hergestellt, besteht heute wohl in der Hauptsache aus Ruß mit Teerprodukten als Bindemittel. Mögen nun immerhin diese Bindemittel durch die Behandlung gemäß der verschiedenen Vorschläge in lösliche Formen überführt und beim Auswaschen des Papierbreies entfernt werden, so bleibt der Ruß als solcher in der Papiermasse zurück, wo er entweder durch das Weglösen der Bindemittel frei in der Masse sich befindet, oder aber noch mechanisch mit der Faser verbunden ist. Auch durch häufiges Auswaschen gelingt es dann nicht, den Ruß zu entfernen, und das Endprodukt zeigt sich noch mehr oder weniger gefärbt.

Die Trennung der Druckerschwärze von dem Papier mit Hilfe des Schwimmvorganges²⁾ zu bewerkstelligen, schien Erfolg versprechend zu sein. Der Zellstoff bzw. das Papier sind hydrophil, d. h. benetzen sich leicht mit Wasser, während Kohlenstoff auch in Form von Ruß das Modell eines hydrophoben Stoffes ist. Es mußte daher bei der Flotation eine Trennung erwartet werden in Papiermasse, die im Wasser verbleibt, und Ruß, der sich in der wasserunlöslichen Schicht des Flotationsmittels anreichert. Dabei ist von besonderem Vorteil der Umstand, daß durch die meisten Flotationsmittel die Bindemittel der Druckerschwärze gelöst werden und dadurch das Abziehen des Rußes von der Papierfaser außerordentlich erleichtert wird.

Die Entfernung von Druckerschwärze aus bedrucktem Zeitungspapier wurde, wie in den nachfolgenden Versuchen beschrieben, mit Hilfe der Flotation durchzuführen versucht. Die Versuche wurden meistens so durchgeführt, daß das Papier zunächst in Wasser zerkleinert, das Flotationsmittel zugefügt und darauf kräftig geschüttelt wurde; nachdem eine Trennung der beiden Flüssigkeiten erfolgt war, wurde das Papier durch Abpressen vom Flüssigkeitsanteil weitgehend befreit und getrocknet.

Der Grad der Reinigung, der bei den ersten Versuchen mit Benzol als Flotationsmittel erreicht worden war, befriedigte und ließ das Verfahren aussichtsreich erscheinen. Infolge seiner hohen Dampfspannung, welche Verdunstungsverluste und Feuersgefahr im Gefolge hat, ist Benzol³⁾ schlecht für eine Ausführung des Trennver-

¹⁾ Vgl. hierzu die eingehende Kontroverse in der Ch.-Ztg. 45, 913, 986, 1090, 1187 [1921] und 46, 21, 41, 68, 635 [1922]; Z. ang. Ch. 34, 558 [1921]; Färber-Ztg. 27, 609, 737 [1921]; D.R.P. 71 012, 263 220, 265 488 und 279 101.

²⁾ Vgl. Berl u. Vierheller, Z. ang. Ch. 36, 161 [1923]; Berl u. Urban, Z. ang. Ch. 36, 57 [1923]; Berl u. Pfannmüller, Koll.-Ztschr. 34, 328 [1924] und 35, 34, 106, 166 [1924].

³⁾ Nach Abschluß der Versuche kamen uns die D. R. P. 71 012, 263 220 und 265 488 zur Kenntnis, nach denen in gleicher, aber unausgesprochener Absicht mit Petroleum, „festem“ Petroleum und Benzin gearbeitet wird.

ganges in größerem Maßstabe geeignet. Auf der Suche nach höher siedenden Flüssigkeiten erschien Tetralin mit dem Siedepunkt 206° und dem Entflammungspunkt 79° geeignet. Damit angestellte Versuche mögen kurz besprochen werden.

Mit dichtem Druck bedecktes Zeitungspapier wurde in Wasser aufgeschlämmt, und dann durch Schütteln im Reagensglas eine Trennung mit Tetralin herbeizuführen gesucht. Das Ergebnis war, daß auch die mit dem Tetralin emulgierte Papiermasse mit nach oben gehoben wurde, daß also eine Trennung nicht eintrat. Wohl aber konnte man, in die Masse eingelagert, einzelne Tetralinkugeln erkennen, die dunkel gefärbt waren, ein Zeichen, daß der erwartete Vorgang zum Teil wenigstens stattgefunden hatte.

Tetrachlorkohlenstoff, mit welchem weitere Versuche angestellt wurden, zeigte dasselbe Bild mit dem Unterschiede, daß entsprechend dem größeren spezifischen Gewicht des Tetrachlorkohlenstoffes die gesamte Papiermasse sich am Boden des Glases befand.

Um die bei diesen Versuchen sich ungünstig erweisende Wirkung des engen Reagensglases aufzuheben, wurde der Versuch mit Tetralin in einer Schüttelflasche wiederholt. Nach etwa zweistündigem Schütteln und nach dem Absitzenlassen zeigte sich die erwartete Wirkung; stark dunkel gefärbtes Tetralin schwamm obenauf, die Papiermasse war im Wasser suspendiert. Die Grenzfläche des Tetralins gegen das Wasser war mit einer Rußhaut bedeckt. Der erreichte Grad der Reinigung befriedigte jedoch noch nicht; es wurde daher etwas anders vorgegangen. Das Papier wurde zuerst mit Tetralin getränkt und dann unter wenig Wasserzusatz mazeriert. Schon dabei färbte sich das Tetralin durch gelöstes Bindemittel und aufgenommenen Ruß tiefschwarz. Das zugesetzte Wasser verschwand scheinbar mehr und mehr, während in demselben Maße, wie Wasser zugesetzt wurde, das Tetralin, das ursprünglich von dem Papier aufgesogen worden war, wieder zum Vorschein kam, ein Beweis dafür, daß Wasser Papier besser benetzt als Tetralin und dieses verdrängt. Das angefärbte Tetralin wurde abgegossen und durch frisches ersetzt, und die Masse wieder unter Zusatz von Wasser durchgeknetet und zerrieben. Diese Behandlung wurde noch einmal wiederholt. Ein Teil der so behandelten Papiermasse wurde dann mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Abpressen und Trocknen erwies sich das Papier als stark gereinigt. Es gelingt jedoch nicht, auch durch noch so starkes Pressen die letzten Anteile Tetralin aus dem Papier zu entfernen, vielmehr ergibt sich hierbei die Tatsache, daß mit steigendem Druck zuerst in der Hauptsache Wasser abgepreßt wird, und erst bei hohen Drucken mehr und mehr Tetralin zum Vorschein kommt, was gewiß mit der größeren Viscosität des Tetralins gegenüber Wasser zusammenhängt.

Ein Versuch, die Flotation mit Maschinenöl durchzuführen, blieb, da sich Öl als zu viscos für den beabsichtigten Zweck erwies, ohne Erfolg.

War mit diesen Versuchen immerhin eine gewisse Reinigung des Papiers zu beobachten, so waren doch die auf das Verfahren gesetzten Erwartungen keineswegs erfüllt.

Nichts lag näher, als die chemische und die mechanische Reinigung niteinander zu verbinden, ein Gedanke, dessen Ausführung von gutem Erfolg begleitet war.

Nachdem ein Zusatz von Säure zu den oben beschriebenen Versuchen keine oder höchstens verschlechternde Wirkung gehabt hatte, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Es wurde Zeitungspapier mit dem 20- bis 40fachen

Gewicht n/10-Natronlauge kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurde ein Teil der Masse in ein Schüttelglas gegeben, mit Wasser und Tetralin versetzt und zwei Stunden lang in der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Nach dem Absitzenlassen schwamm die Hauptmenge des Tetralins, das dunkel gefärbt war, oben auf, während ein kleinerer Teil, in einzelne Bläschen unterteilt, sich in der Papiermasse befand. Durch Erwärmen der Flasche in einem Wasserbade und gelindes unterstützendes Drehen wurde eine bessere Abtrennung des Tetralins von dem Papierbrei erreicht. Nach dem Abpressen und Trocknen erwies sich das Papier als sehr gut gereinigt.

In analoger Weise wurden Versuche mit Chlorkalk, Alkalihypochlorit, Bisulfit und Soda unternommen. In den meisten Fällen konnte die erzielte Reinigung des Papiers als gut bezeichnet werden. Doch hatte von allen angewendeten Reagenzien Natronlauge den besten Reinigungsgrad erzielt. Bei weiteren Versuchen mit Natronlauge wurde festgestellt, daß eine gelinde Grünfärbung des Papierstoffes eintrat, wenn die Konzentration der Lauge zu hoch gewählt worden war. Es besteht daher ein Optimum der Laugenkonzentration, das durch Anwendung von n/20- bis n/60-Natronlauge gefunden wurde.

Waren demnach mit diesen Versuchen gute Erfolge erzielt worden, so war noch ein Umstand, der Schwierigkeiten bereitete; es war die Frage der Trennung des Tetralins vom der Papiermasse noch nicht einer guten Lösung zugeführt worden. Es gelang nur schwer und vielfach unvollkommen, die in dem Papierbrei suspendierten Tetralinkügelchen herauszuholen. Dem wurde durch Zentrifugieren der Mischung abgeholfen. Es gelang damit, die Trennung glatt und sauber durchzuführen.

Es ist demnach möglich, die Druckerschwärze von bedrucktem Papier durch Anwendung des Schwimmverfahrens gut zu entfernen. Von besonderer Bedeutung für eine praktische Durchführung ist der Umstand, daß der Verbrauch an Tetralin auf ein Minimum beschränkt werden kann, da es, wenn es unbrauchbar geworden ist, stets wieder durch Abfiltrieren oder Redestillieren der Neu-anwendung zugeführt werden kann. Mit dieser Reinigung kann die Wiedergewinnung des Bindemittels und des Rußes vereinigt werden.

[A. 86.]

Die Bestimmung des scheinbaren spezifischen oder Volum- gewichtes bei Kokspprodukten.

Von Dozent Dr.-Ing. M. DOLCH, Klosterneuburg-Wien.

(Eingeg. 4./5. 1925.)

Unter diesem Titel habe ich gemeinsam mit Professor E. H a s c h e k , Wien, über Arbeiten nach dieser Richtung in einem Anhang zu dem Buche „Halbkoks“ aus der Sammlung Kohle, Koks, Teer, berichtet und für die Bestimmung des Volumgewichtes eine Methode in Vorschlag gebracht, die sich inzwischen auch in der Praxis bewährt hat.

Auf Wunsch verschiedener Fachkollegen nach Behandlung der Methode an einer allgemeiner zugänglichen Stelle soll nachstehend ein Auszug der seinerzeitigen Mitteilung wiedergegeben werden, und ich fühle mich zu einem solchen um so mehr veranlaßt, als zu gleicher Zeit (siehe Brennstoffchemie Nr. 2, 1925), von anderer Seite Vorschläge zur Bestimmung des Volumgewichtes von Koks vorgelegt wurden, die auf das gleiche Prinzip zurückgreifen, aber eine andere Form der Durchführung vorsehen. Die endgültige Entscheidung über die Zweckmäßigkeit dieser oder der von mir ausgearbeiteten Methode wird der praktischen Er-

probung vorbehalten bleiben. Vorliegende Behandlung der Frage bringt nur einen Auszug der seinerzeitigen Behandlung, auf die verwiesen sei.

Die Unzulänglichkeiten der bisherigen Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes bzw. Volumgewichtes von porösen, flüssigkeitsanziehenden und insbesondere von zerklüfteten Substanzen, haben uns veranlaßt, unter Beibehaltung des Prinzips der Volumbestimmung durch Verdrängung, an Stelle der bisher üblichen Flüssigkeiten feste Füllmassen zu verwenden. Gegen die Anwendung solcher fester Füllmassen ist grundsätzlich einzuwenden, daß ihre Raumerfüllung im Gegensatz zu den nicht komprimierbaren, anderseits aber fließenden Flüssigkeiten keine streng definierte ist; es sind vielmehr die gemessenen Volumina stets in hohem Maße von dem Stauchungsgrad des verwendeten festen Füllkörpers abhängig, und Grundbedingung bleibt dann, daß es gelingt, stets mit dem gleichen Stauchungsgrad zu arbeiten. Eine weitere Ursache zu gegebenenfalls eintretenden Fälschungen des Befundes ist dann auch dadurch gegeben, daß das körnige Material, welches im Idealzustand aus lauter gleichdimensionierten Kugeln bestehen müßte, den untersuchten Körper oder Gegenstand niemals so vollständig einschließen kann, wie die ihn benetzende Flüssigkeit; die zuletzt erwähnte Möglichkeit unsicherer Ergebnisse läßt sich aber leicht entkräften: wenn der zu untersuchende Körper an sich keine glatte Oberfläche besitzt, vielmehr Risse und Löcher an der Oberfläche verteilt sind, wie bei jedem Koksstück, dann kann von einer wohl definierten Oberfläche überhaupt nicht gesprochen werden; würde die Bruchfläche etwa durch die Mittelpunktsebene einer kugeligen Pore gehen, so ist sicherlich nicht die tatsächlich vorhandene Innenkugelfläche der Pore als Oberfläche anzusprechen sondern zweifellos jene Fläche bzw. Ebene, die durch die Schnitträder der Pore definiert ist; und ein Gleichtes gilt auch hinsichtlich der durch Oberfläche und Substanz hindurchgehenden Risse in dem Koksstück. Die vollständige Anschmiegeung der Verdrängungsflüssigkeit gewährt mithin keinesfalls eine exaktare Bestimmung des Volumens, sondern sie ist im Gegenteil Ursache von Verfälschungen desselben, die dann gerade bei der Wahl kleiner Probestücke — und mit solchen mußten die bisherigen Methoden arbeiten — sehr schwer ins Gewicht fallen können.

Bestehen bleibt demnach nur der an erster Stelle genannte Einwand der Abhängigkeit des Ergebnisses der Untersuchung vom jeweiligen Stauchungsgrade und die Notwendigkeit, denselben ein für allemal in einwandfreier Weise festlegen zu können, so daß er zufolge der Differenzbestimmung als Fehlerquelle ausgeschieden wird. Die Einstellung eines normalen und stets wieder reproduzierbaren Stauchungsgrades kann bei der vorgeschlagenen Methode als gesichert gelten, wie weiter unten gezeigt und an Hand von vergleichenden Untersuchungen erhärtet werden soll.

Daß auch dann noch ein direkter Vergleich mit der Wirkung der Flüssigkeiten als Verdrängungsmittel nicht statthaft ist, dürfte klar sein; ebenso klar aber auch, daß die hier überhaupt erzielbare Genauigkeit bereits allen Bestrebungen zur Übernahme von Verfahren widerspricht, die zahlenmäßig vielleicht einen befriedigenden Befund erwarten lassen, deren Genauigkeit aber durch die im Material selbst bereits liegenden starken Schwankungen illusorisch gemacht werden müßte: Koks und Halbkoks sind technische Produkte stark wechselnder Beschaffenheit und Zusammensetzung auch bei Erzeugnissen ein und desselben Ofenganges, und der Maßstab zu ihrer Untersuchung muß dann eben ein techni-