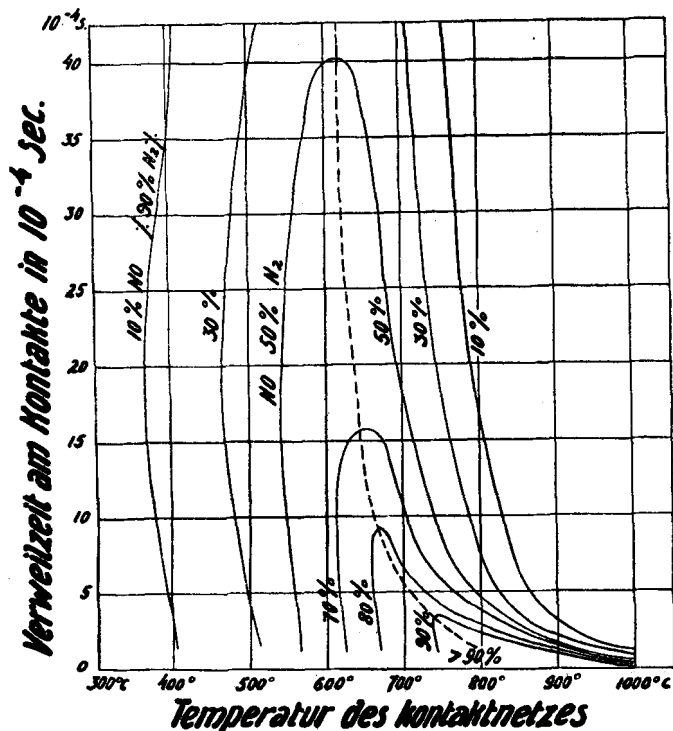


kann mit Sicherheit auf die eben erwähnten Vorgänge, wie auch auf den thermischen Zerfall der etwaigen Zwischenprodukte zurückgeführt werden.

7. Man kann jedoch bei entsprechender Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeiten bei Temperaturen von beispielsweise über 1000° eine Ausbeute von 90% und höher erzielen.

Fig. 7 (Tab. 2). Kurven gleicher Ausbeute.



Der Mechanismus der katalytischen Ammoniakoxydation besteht nach Wenger und Urfer¹⁹⁾, Zawadzki und Wolmer²⁰⁾ und mehreren anderen Autoren darin, daß zuerst Ammoniak in freie Atome zerfällt und dann die Vereinigung $N + N = N_2$, $N + O = NO$ folgt. Diese Auffassung kann aber schwer mit dem oben erwähnten Zusammenhang der Verluste bei höheren Temperaturen mit dem Zersetzungsgrad des Ammoniaks und Ammoniakstickoxydgemischen in Einklang gebracht werden und ist auch in energetischer Hinsicht schwer annehmbar.

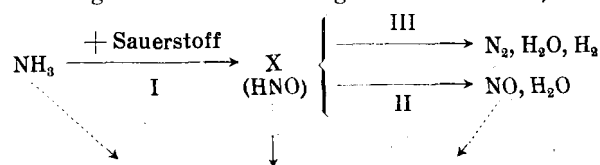
Die Oxydation des Ammoniaks muß vielmehr stufenweise vor sich gehen. Alle angestellten Versuche (III), die Zwischenprodukte nachzuweisen, führten jedoch nicht zum Ziel, was dafür spricht, daß diese Zwischenprodukte von kurzer Lebensdauer sind.

Nun wird bei der Deutung der elektrolytischen und sonstigen Oxydation des Ammoniaks in wässrigen Lösungen schon längst Nitroxyl — HNO (neben Hydroxylamin) als Zwischenprodukt angenommen. Seine Beständigkeit ist aber so gering, daß man es trotz zahlreicher Bestrebungen nicht isolieren konnte. Dagegen ist es A. Angeli⁶²⁾ gelungen, ein Hydrat des Nitroxyls, nämlich das leicht zersetzliche Dioxyammoniak $NH(OH)_2$, in wässriger Lösung zu fassen und seine Eigenschaft zu studieren.

Auch bei Oxydation des Ammoniaks am Platin kann die Entstehung des Nitroxyls nach der Gleichung $NH_3 + O_2 = HNO + H_2O$ vermutet werden.

Bei Annahme des Vorhandenseins eines Zwischen-

produktes X kann der Verbrennungsprozeß von Ammoniak in folgendem Schema dargestellt werden⁶³⁾:



Thermischer Zerfall unter Bildung von N_2
(ist von anderem Zeitverlauf als die Reaktionen I, II, III)

Die Reaktion III ist stark exotherm und verläuft schon bei niedrigen Temperaturen mit großer Geschwindigkeit. Die weniger exotherme (vielleicht sogar endotherme) Reaktion II besitzt einen größeren Temperaturkoeffizienten als Reaktion III und verläuft infolgedessen bei höheren Temperaturen bedeutend schneller als diese. Ferner muß angenommen werden, daß alle hier auftretenden Produkte miteinander reagieren können. Außer den erwähnten Hauptreaktionen können auch mehrere Nebenreaktionen verlaufen, deren Einfluß wohl nur in zweiter Linie zu berücksichtigen wäre.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1923 bis Juli 1925 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Professor Dr. Max Bodenstein für die Anregung zu der Arbeit und sein reges Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen. [A. 251.]

Beiträge zur Kenntnis der aktivierten Bleicherden.

Von Dr. O. ECKART, München.

(Eingeg. 10. Dez. 1925.)

Über die chemisch aktivierten Bleicherden tauchen teilweise noch recht widersprechende Angaben auf, es mögen daher folgende Versuchsergebnisse einige Klarheit über diese Produkte bringen.

Vor einiger Zeit konnte ich in dieser Zeitschrift¹⁾ zeigen, daß die aktivierten Bleicherden, trotz ihres sauren Charakters, bei gesäuerten Mineralölen eine sehr gute mitsäuernde Wirkung ausüben. Diese Ergebnisse, sowie die Beobachtungen von H. Bechhold, L. Gutlohn und H. Krappl²⁾ bei der Einwirkung von Fullererde auf saure Pflanzenöle veranlaßten mich, die Einwirkung der chemisch aktivierten Entfärbungserden auf die pflanzlichen und tierischen Fette näher zu betrachten.

Die angestellten Versuche zeigten durchaus eine geringe Erhöhung der Säurezahl bei den fetten Ölen. Wird die Einwirkungsdauer der aktivierten Bleicherden mit einer Säureabgabe von über 0,036% Säure auf HCl berechnet, länger als 15 Minuten ausgedehnt, so steigt die Säurezahl im Öl ganz beträchtlich an. Sind zudem im Öl oder in der aufgeschlossenen Entfärbungserde noch geringe Mengen Wasser vorhanden, so macht sich die Einwirkung der geringen Menge Säure und sauren Salze in den Bleicherden ganz besonders stark geltend durch Vermehrung der freien Fettsäuren in den Glyceriden. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, daß die vom Aufschlußprozeß noch enthaltenen sauren Reaktionsprodukte und die Mineralsäure verseifend auf Glyceride einwirken, vor allem, wenn die Materialien feucht zur Einwirkung gelangen.

Wurde nun eine aktivierte Bleicherde solange mit Wasser ausgewaschen, daß sie weder an das Waschwasser

⁶³⁾ In der Arbeit (B. 59, 458 [1926]) werden die nach diesem Schema möglichen Reaktionen näher diskutiert und auf die Oxydation der Cyanwasserstoffsäure angewandt.

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 885 [1925].

²⁾ Z. ang. Ch. 37, 70 [1924].

⁶²⁾ A. Angeli, Ahrens Sammlung. Chem. techn. Vorträge 13 [1908].

noch an die zehnfache Menge kochenden Wassers Mineralsäure abgab, so zeigte sie immerhin noch eine geringe Erhöhung der freien Fettsäuren in pflanzlichen und tierischen Fetten während des Entfärbungsvorganges. Die aktivierten Erden halten ebenso wie aktive Kohlen, welche mit Säure behandelt wurden, hartnäckig geringe Mengen Mineralsäure zurück und reagieren im aufgeschlammten Zustand, obwohl sie keine Säure mehr abgeben, immer noch deutlich sauer.

Will man nun diese anhaftende Menge Säure und damit ihre schädliche Einwirkung auf die Glyceride durch Auswaschen mit ganz schwachen alkalischen Lösungen beseitigen, so erzielt man wohl eine neutrale Bleicherde, welche die Säurezahl im Öl nicht mehr erhöht, dafür aber ist auch der größte Teil der Bleichkraft verloren gegangen. Die Vorteile der Aktivierung sind damit illusorisch geworden. Erklären läßt sich diese Erscheinung dadurch, daß durch die Behandlung mit den alkalischen Lösungen neben der Neutralisation der Mineralsäure, auch die noch enthaltenen Salze des Eisens und Aluminiums zerlegt werden. Auf der Oberfläche der Bleicherde wird Eisen- und Aluminiumoxyd in feinstzerteiltem Zustande niedergeschlagen. Da aber der Entfärbungsvorgang in der Hauptsache auf Oberflächenwirkung beruht, kann die volle Bleichkraft nicht entfaltet werden, da ja ein Teil der Oberfläche durch Eisen- und Aluminiumoxyd bedeckt ist. Gestützt wird diese Ansicht noch dadurch, daß diese mit Alkalien behandelten Erden durch Digerieren mit geringen Mengen Salzsäure in der Wärme sich vollständig wieder regenerieren lassen. Nach dem Auswaschen der überschüssigen Säure und dem Trocknen besitzen sie wieder dieselbe Bleichkraft, die ihnen vor der Behandlung mit alkalischen Lösungen eigen war.

Diese Ergebnisse legen aber auch die Frage nahe, ist die Steigerung der Bleichkraft der aktivierten Bleicherden durch die Einwirkung der Säure auf die Erde zurückzuführen oder wird sie durch die noch vorhandenen geringen Mengen Mineralsäure hervorgerufen? Die amerikanischen Patente Nr. 1 455 995 und Nr. 1 492 184 haben diese Frage zum Gegenstand und beschreiben ein Verfahren, in welchem der Roherde geringe Quantitäten Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt werden, zum Zwecke der Erhöhung der Bleichkraft. Nach meinen in dieser Richtung unternommenen Versuchen konnte ich feststellen, daß durch Zugabe von Mineralsäure die Entfärbungskraft der Bleicherde erhöht wurde, aber diese Verbesserung beträgt nicht mehr als höchstens 10 % von der Bleichkraft des Rohmaterials, bleibt also weit hinter der Verbesserung der Entfärbungswirkung, die durch Salz- oder Schwefelsäureaufschluß der Roherden in Deutschland erzielt wird. Die in den aktiven Bleicherden enthaltenen Mineralsäurespuren dürfen also keineswegs allein für die Erhöhung der Bleichkraft verantwortlich gemacht werden. Außerdem zeigte sich auch, daß die allein durch Säurezugabe verbesserten Roherden zum Entfärben für pflanzliche und tierische Fette unbrauchbar sind, weil sie die freien Fettsäuren dieser Öle ganz wesentlich erhöhen und teilweise sogar die Fette für Speisezwecke vollkommen unbrauchbar machen.

Der Nachteil der schwachsauren Bleicherden bei der Raffination von feinen Speise- und medizinischen Ölen hat Veranlassung gegeben, sogenannte Neutralerden herzustellen³⁾. Wie oben schon gezeigt wurde, läßt sich durch chemische Neutralisation die Bleicherde nicht von der anhaftenden Mineralsäure und den sauren Salzen befreien. Trotzdem sind in letzter Zeit einige Neutralerden

auf den Markt gelangt. Versuche mit einem solchen Präparat haben gezeigt, daß die Erde in wässriger Lösung tatsächlich neutral reagierte. Wurde aber die Einwirkung dieser Neutralerde auf pflanzliche und tierische Fette untersucht, so zeigte sich die überraschende Tatsache, daß diese Neutralerde ebenso wie die anderen aktivierten Erden die Säurezahl im Öl erhöhte. Diese Erscheinung fand ihre Erklärung darin, daß diese sogenannten Neutralerden Carbonate enthielten, welche in wässriger Lösung wohl sofort die Neutralisation bewirken, im Öl dagegen kann bei Abwesenheit des Wassers diese Reaktion nicht oder verhältnismäßig nur recht langsam eintreten, so daß sie sich kaum bemerkbar macht. Da es sich außerdem meist um einen Zusatz von Calciumcarbonat zur Bleicherde handelt, ist leicht ersichtlich, daß eine Abnahme der freien Fettsäuren nicht eintreten kann, vermindert doch Calciumoxyd nur recht wenig die Pflanzensäuren im Öl⁴⁾. Die durch Zusatz von Calciumcarbonat und Calciumhydroxyd zu aktivierten Erden erhaltene Verminderung der Säurezahl im Sojabohnenöl habe ich in der Tabelle 1 zusammengestellt. Der Erde wurde jeweils trocken eine der Säuremenge entsprechende fünffache Menge Calciumcarbonat oder Calciumhydroxyd zugesetzt.

Tabelle 1.

Nr.	Säuregehalt der Bleicherde % HCl	Einwirkungs- dauer Min.	Öl	Temp. °	Säurezahl		Zusatz
					vor	nach	
1	0,11	20	{ Soja- (bohnenöl)	90	0,18	0,46	—
2	0,11	20	"	90	0,18	0,45	CaCO ₃
3	0,11	20	"	90	0,18	0,30	Ca(OH) ₂

Nach den Versuchsergebnissen wäre dem Calciumcarbonat das Calciumhydroxyd vorzuziehen, um eine Erde zu erhalten, welche die Säurezahl im Öl nicht erhöht und die sonstigen schädlichen Einflüsse der Säure in den aktivierten Bleicherden beseitigt. Diese Zumischung von Calciumhydroxyd ist aber nicht möglich, weil eine so zubereitete Erde nicht lagerfähig wäre und innerhalb recht kurzer Zeit an Bleichkraft einbüßen würde. Machen sich diese Einflüsse doch schon bei den Neutralerden geltend, welche nur Calciumcarbonat enthalten. Zweckmäßig kann man den schädlichen Einwirkungen der Säurespuren in den aktivierten Bleicherden dadurch begegnen, daß man während des Bleichvorganges die dem Säuregehalt der Bleicherde entsprechende fünffache Menge Calciumhydroxyd zusetzt und die Mischdauer etwas verlängert. Die dabei gebildeten Kalkseifen werden von der Bleicherde bei der Filtration zurückgehalten.

Was nun die Entfärbungswirkung der aktivierten Bleicherden anbetrifft, so konnte ich die Wahrnehmung machen, daß bei den pflanzlichen Ölen mit einer Einwirkungsdauer von 10 Minuten die höchste Wirkung erreicht wird. Bei einer Einwirkungsdauer von 30 und mehr Minuten nimmt der Bleicheffekt wieder ab. Öle, welche lange Zeit mit der Entfärbungserde in Berührung sind, nehmen von der Bleicherde wieder Farbstoff auf. Ferner ist bei den chemisch aufgeschlossenen Erden zu beachten, daß mit langer Mischdauer die Säurezahl in den Glyceriden stark ansteigt. Durch Mineralsäuren werden aber die fetten Öle in der Wärme braun bis schwarz gefärbt. Es dürfte daher mit langer Mischdauer bei diesen der Säuregehalt der Entfärbungserden ebenfalls verschlechternd auf die Bleichwirkung einwirken, weil die Säure zerstörend auf die Glyceride wirkt. Tatsache ist,

³⁾ Z. ang. Ch. 38, 826 [1925].⁴⁾ Z. ang. Ch. 37, 70 [1924].

daß Erden mit einer Säureabgabe von über 0,15 % HCl, Sojabohnenöl und Olivenöl nach 15 Minuten Einwirkungs-
dauer grauschwarz färben. Besonders empfindlich gegen
saure Erden ist Sesamöl, hier genügen schon Säure-
mengen von etwa 0,07 % HCl, um die schädliche Wir-
kung zu zeigen.

Roherden werden bekanntlich vor der Bleiche einem
gelinden Glühprozeß unterworfen, und zwar geht man
dabei nicht über Hitzegrade von 300—500°. Dieser Glüh-
prozeß soll neben der Verbesserung der Bleichkraft, vor
allem auch eine Verbesserung des Kornes der Bleicherde
und damit eine bessere Filtration bewirken.

Diese Versuche, sowie Versuche mit hochschmelzen-
den Erdwachsen, wie auch gelegentliche Versuche, die
Aktivierung der Erden bei erhöhter Temperatur vorzu-
nehmen, veranlaßten mich zu prüfen, welche Tempera-
turen die aktivierten Erden ohne Einbuße ihrer guten
Eigenschaften vertrugen. Bis jetzt findet man in der Lite-
ratur angegeben, daß aktivierte Entfärbungserden höch-
stens Temperaturen von 120—150° aushielten. Werden
sie höheren Hitzegraden ausgesetzt, so soll ihre gute Wir-
kung zerstört werden. Da ich aber gefunden habe, daß
Ozokerit bei 180—200° mit hochaktiven Erden entfärbt,
wesentlich bessere Resultate zeigte, als wenn nur bei
Temperaturen um 120° gearbeitet wurde, so scheint die
aktivierte Bleicherde doch höhere Erhitzung zu vertragen,
ohne dabei in ihrer Wirkung beeinträchtigt zu werden.
Versuche mit auf verschiedene Temperaturen erhitzter
aktiver Erde geben die in Tabelle 2 zusammengestellten
Resultate. Die Bleichkraft wurde an Sojabohnenöl geprüft,
bei einer Temperatur von 95°, 5% Entfärbungspulver-
zusatz und einer Einwirkungsdauer von 10 Minuten. Die
Bleichwirkung der lufttrockenen Erde wurde mit 100%
angenommen und die der anderen Versuche im Colori-
meter bestimmt.

Tabelle 2.

Nr.	Temperatur, auf die die Erde erhitzt wurde °	Bleich- wirkung %	Säuregehalt des Öls		Temperat. während d. Bleiche °	Säure- abgabe % HCl
			vor der Bleiche	nach der Bleiche		
1	lufttrocken (9,2% Wasser)	100	0,2	0,39	95	0,045
2	105	90	0,2	0,35	95	0,045
3	150	88	0,2	0,35	95	0,045
4	200	86	0,2	0,30	95	0,045
5	250	90	0,2	0,30	95	0,045
6	300	90	0,2	0,30	95	0,045
7	450—500	91	0,2	0,29	95	0,045
8	über 500	72	0,2	0,29	95	0,045

Durch Erhitzen verlieren die Erden rund 10% ihrer
Bleichkraft, dagegen wird von den erhitzten aktivierten
Erden die Säurezahl nicht in dem Maße erhöht als von
den lufttrockenen. Einerseits wird durch den Entzug des
Wassers die günstige Wirkung der Säure auf den Bleich-
vorgang zurückgedrängt, anderseits verflüchtigt bei
höheren Temperaturen Säure. Die sauren Salze wer-
den in basische Salze übergeführt, teilweise wird sogar
die gesamte Säure verflüchtigt, so daß nur mehr die
Oxyde des Eisens und Aluminiums in der Bleicherde
zurückbleiben; diese sind aber, wie eingangs schon
mitgeteilt, der Bleichwirkung hinderlich. Die Säure-
abnahme bei der verschiedenen Temperaturen ausge-
setzten aktivierten Erde gestaltete sich so, daß luft-
trocken 0,045 % HCl, bei 110° getrocknet 0,036% HCl,
auf 300° erhitzt 0,023 % HCl und auf 400—450° erhitzt
0,019 % HCl an die zehnfache Menge kochenden Wassers
abgegeben wurde. Wird nun die getrocknete und erhitzte
Erde in dünner Schicht einige Stunden an der Luft aus-
gebreitet, so zieht die Erde wieder Wasser an und zeigt

dieselbe Bleichwirkung wie die nicht erhitzte nur luft-
trockene Erde. Erst wenn bei der Erhitzung über Tempe-
raturen von 450° hinausgegangen wurde, geht ein Teil
der Bleichkraft verloren.

Ist nun tatsächlich der Entzug des Wassers und da-
mit die Einwirkung des sauren Charakters der Bleich-
erde an dem Rückgang der Bleichwirkung um rund 10%
schuld, so muß eine Erde, welche durch Auswaschen
soweit als nur möglich von den anhaftenden Reaktions-
produkten befreit ist, ohne sich in der Bleichkraft zu
ändern, erhitzt werden können. Ich habe mir eine Erde
hergestellt, bei der die Säure wie die Salze durch Aus-
waschen mit Wasser auf die kleinstmögliche Menge
herabgedrückt wurde und dieselbe auf Temperaturen von
110°, 250°, 400° und 450° erhitzt. Die Bleichkraft der
Erde blieb bis zu Temperaturen von 450° konstant, erst
über diesen Hitzegraden nahm die Bleichwirkung ab, was
wohl damit zusammenhängt, daß über 450° die Zersetzung
des Tones beginnt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die akti-
vierten Erden bei der Bleiche von fetten Ölen die freien
Fettsäuren erhöhen, und zwar bei Gegenwart von Wasser
mehr als im trockenen Zustand. Die Neutralisation mit
wässerigen Alkalien bedingt eine teilweise Zerstörung
der Bleichkraft. Die Bleichkraft erreicht nach einer Ein-
wirkung von 10—30 Minuten bei pflanzlichen und tie-
rischen Fetten das Maximum und geht bei längerer Ein-
wirkungsdauer wieder etwas zurück. Die aktivierten
Bleicherden lassen sich, ohne daß sie ihre gute Wirkung
verlieren, bis auf 450° erhitzen. Dabei zeigen Erden,
welche vom Aufschlußprozeß noch geringe Mengen
Reaktionsprodukte enthalten, gleich bei der trockenen
Verwendung eine um rund 10% schlechtere Bleichkraft,
diese steigt aber wieder an, wenn die erhitzten Erden an
der Luft Wasser anziehen können und dann erst zur Ver-
wendung kommen. Beim Erhitzen über 450° geht die
Bleichkraft der aktivierten Erden verloren. [A. 241.]

Beurteilung der Verstreichbarkeit, der Dichtigkeit und der Körnung von Anstrichfarben.

Von Dr. W. REGLIN,

Staatliches Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 27. Nov. 1925.)

Bei der Beurteilung von Anstrichfarben ist es be-
kanntlich unter anderm von Wert, zu wissen, wie eine
Farbe verläuft und wie dicht der Anstrich wird.

Bei der Ausarbeitung der Prüfungsmethoden für
elektrische Isolierlacke wurden, wie an anderer Stelle ¹⁾
ausgeführt, Lackfilme durch Aufstreichen des Lackes auf
einseitig gelatiniertem Papier hergestellt. Im Verlaufe
von Versuchen, auf gleiche Weise auch Filme ²⁾ aus An-
strichfarben herzustellen, machte der Verfasser die
Beobachtung, daß Farbanstriche auf solchem gelatinierten
Papier im durchscheinenden Licht recht ungleichmäßig
waren, während sie im auffallenden Licht gleichmäßig
und gut deckend erschienen. Das Streichen auf diesem
gelatinierten Papier kann unbedenklich mit dem Streichen
auf Eisen verglichen werden; die Gelatineschicht saugt
das Farbbindemittel nicht auf, so daß ein Durchschlagen
der Farbe durch das Papier nicht möglich ist.

Um unter möglichst gleichen Bedingungen zu be-

¹⁾ Elektrotechn. Ztschr. 64, 394—399 [1925] und Mit-
teilungen aus dem Staatl. Materialprüfungsamt 1924, Heft 7/8.

²⁾ Inzwischen ist von Dr. H. Wolff eine Versuchsreihe
veröffentlicht über mechanisch-technologische Untersuchungen
an Farbfilmen, die in ganz ähnlicher Weise hergestellt sind.