

metrisches o-Phthalylchlorid. Starke Wärmeentwicklung. Mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die entstandene rote Masse aus Alkohol mehrfach umkristallisiert. Blättchen vom Schmelzp. 174°. Ausbeute 40 % d. Th.

0,1380 g Subst.: 0,3870 g CO₂, 0,0590 g H₂O
0,3296 g Subst.: 26,21 ccm N (21,5°, 741 mm)
C₂₀H₁₄O₂N₂. Ber. C 76,39 H 4,49 N 8,92
Gef. C 76,50 H 4,78 N 8,98.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0,1833 g Subst., 14,75 g Phenol, △ 0,297°. Mol.-Gew.: Ber. 314; Gef. 305.

o-Phthalylhydrazotoluol.

Wie die vorige Verbindung erhalten. Blättchen vom Schmelzp. 174°.

0,2978 g Subst.: 22,32 ccm N (22°, 736 mm)
C₂₂H₁₄O₂N₂. Ber. N 8,18; Gef. N 8,39.

Succinylhydrazobenzol.

1,8 g Hydrazobenzol und 1,5 g Succinylchlorid in Dimethylanilin. Nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schwarzbrauner Niederschlag, der aus Eisessig oder Phenol in mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmelzp. 245° kristallisiert. Beim Schmelzen Schwarzfärbung.

0,2350 g Subst.: 22,45 ccm N (21°, 739 mm)
C₁₆H₁₄O₂N₂. Ber. N 10,53; Gef. N 10,78.

Dibenzyl-o-phthalylhydrazin.

5 g Dibenzylhydrazinchlorhydrat und 4 g symmetrisches o-Phthalylchlorid in Dimethylanilin. Auflösung des ersten unter starker Wärmeentwicklung. Im Ölbad 2 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure klebrige Masse, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 137° ergibt.

0,2268 g Subst.: 17,03 ccm N (22°, 736 mm)
C₂₂H₁₈O₂N₂. Ber. N 8,19; Gef. N 8,40.

1-Phenyl-2-allyl-4-diäthyl-3-5-diketopyrazolidin.

2 g Diäthylmalonylchlorid, 2 g symmetrisches Phenylallylhydrazin, 10 ccm Dimethylanilin einige Stunden im Ölbad auf 130° erwärmt. Mit Salzsäure durchgeschüttelt und ausgeäthert. Die ätherische Schicht von der braunen wässerigen Flüssigkeit getrennt. Mit Chlorcalcium getrocknet, im Vakuum destilliert. Gelbes Öl, das bei 19 mm unscharf zwischen 190 und 200° übergeht und möglicherweise nicht ganz rein ist.

0,3548 g Subst.: 34,10 ccm N (20,5°, 741 mm)
C₁₆H₂₀N₂O₂. Ber. N 10,19; Gef. N 10,97.

1-2-Dibenzyl-4-diäthyl-3-5-diketopyrazolidin.

2 g Diäthylmalonylchlorid, 2,5 g chlorwasserstoffsaures Dibenzylhydrazin, 10 ccm Dimethylanilin im Ölbad auf 150° erhitzt. Aufarbeitung wie vorher beschrieben. Gelbes Öl, das aus Mangel an Material nicht weiter gereinigt werden konnte.

0,2017 g Subst.: 13,50 ccm N (21°, 749 mm)
C₂₁H₂₄O₂N₂. Ber. N 8,30; Gef. N 7,69.

1-Phenyl-2-acetyl-4-diäthyl-3-5-diketopyrazolidin.

Acetylphenylhydrazin und Diäthylmalonylchlorid in äquimolekularen Mengen 5 Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Ansäuern der Reaktionsmasse mit Salzsäure. Gelbes Öl, das bald erstarrt und aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 96° kristallisiert. Ausbeute 60 % d. Th.

0,2660 g Subst.: 24,15 ccm N (21°, 741 mm)
C₁₉H₂₀N₂O₂. Ber. N 10,28; Gef. N 10,22.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0,3212 g Subst., 15,05 g Phenol, △ 0,589°. Mol.-Gew. Ber. 274; Gef. 264,5.

1-Phenyl-2-formyl-4-diäthyl-3-5-diketopyrazolidin.

Darstellung wie bei der vorigen Verbindung. Temperatur nicht über 110°. Scheidet sich ölig ab und wird nach einiger Zeit fest. Aus Ligroin oder Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 110°.

0,2689 g Subst.: 25,79 ccm N (21°, 750 mm)
C₁₄H₁₆O₂N₂. Ber. N 10,77; Gef. N 10,99.

[A. 299.]

Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Bleicherden

von Dr. F. WELDES, München*).
(Eingeg. 3. Sept. 1926.)

I.

Bleicherden werden bekanntlich mit Säuren behandelt, um ihre Bleichkraft Fetten und Ölen gegenüber zu steigern; man bezeichnet diesen Arbeitsvorgang mit „Aktivierung“ der Bleicherde. Dabei wurde angenommen, daß es lediglich darauf ankommt, einen Teil der Kieselsäure natürlicher Silicate durch genügend starke Salzsäure ganz oder teilweise in Kieselsäurehydrat überzuführen. Die nachfolgenden Ausführungen zeigen, daß die hierbei stattfindenden Vorgänge nicht ganz so einfacher Art sind, wie vielleicht anfänglich vermutet werden konnte.

Eckart¹⁾ stellte an Hand eingehender Untersuchungen fest, daß es bei dem Aktivierungsprozeß gleichgültig ist, ob konzentrierte oder verdünnte Salzsäure angewendet wird. Wesentlich ist nur, daß die zur Erzielung der höchsten Wirkung notwendige Menge Mineralsäure vorhanden ist. Durch Steigerung der Säuremenge über ein bestimmtes Maß hinaus läßt sich keine bessere Entfärbungswirkung mehr erzielen; es ist dann im Gegenteil eine Abnahme der Bleichwirkung zu beobachten und bei ganz großem Säureüberschub sinkt diese sogar bis auf den Wert Null.

Aus diesen Ergebnissen schlossen schon Eckart und Witzmüller, daß bei der Aktivierung nicht vornehmlich Kieselsäurehydrat gebildet wird. Müßte doch durch Verwendung erhöhter Mengen Mineralsäure die Erdsubstanz (vorwiegend Ton) in vermehrtem Maße zerstört, d. h. SiO₂ gelöst werden und damit, nach der eingangs erwähnten Auffassung die bleichende Wirkung noch mehr gesteigert werden können. Frisch gebildetes Kieselsäurehydrat ist ferner in Mineralsäure ganz erheblich löslich, also müßte es sich in den vom Aufschlußprozeß abfallenden Säurelösungen zum Teil wenigstens gelöst befinden. Es hat sich aber sowohl bei Laboratoriumsversuchen wie im Großbetrieb in den Abfallsäuren nie Kieselsäure gezeigt. Wurde jedoch der Aufschluß absichtlich so geleitet, daß sich wesentliche Kieselsäurehydratmengen in den Abläufen nachweisen ließen, dann ergab sich stets Bleicherde von ganz schlechter Wirksamkeit.

Es ist äußerst schwierig, durch Analysen genauen Einblick in die sogenannten Aktivierungserscheinungen bei Aufschluß verschiedener Bleicherden zu bekommen, da die Zusammensetzung bei mehreren Versuchen mit gleichartigen Bedingungen, doch innerhalb recht weiter Grenzen, schwankt. Auch von den zur Aktivierung geeigneten Tonen lassen sich schwer Analysen mit einiger-

*) Unter Verwendung von Versuchen, welche mit Dr. O. Eckart, München, an der Techn. Hochschule, München ausgeführt wurden.

¹⁾ Eckart und Witzmüller, Die Bleicherde. Braunschweig 1925.

maßen übereinstimmenden Ergebnissen erhalten. Es zeigt sich hier, daß Fe_2O_3 und Al_2O_3 gegenseitig einander vertreten können.

Der Aktivierungsprozeß bedingt nicht, wie bisweilen gesagt wird, nur die Entfernung des Eisenoxydes, sondern in der Hauptsache wird Tonerde aus dem Ton herausgelöst. Dabei verhalten sich die in Lösung gehenden Mengen Fe_2O_3 zu Al_2O_3 wie 1:3 bis 1:4, weshalb man heute auch daran denkt, die abfallenden Aufschlußlaugen einer weiteren Verwendung zuzuführen. Es scheint tatsächlich bei besonderer Leitung des Aktivierungsprozesses das gelöste Aluminiumoxyd in technisch gewinnbringender Form erhältlich zu sein²⁾.

Aus einer sehr großen Reihe von Versuchen mit Tonen der verschiedensten Herkunft konnte Eckart die Wahrnehmung machen, daß sich wohl ein großer Teil derselben mehr oder minder in ihrer Entfärbungskraft steigern lasse. Dabei erwies es sich aber nicht immer als notwendig, daß große Mengen Eisenoxyd gelöst wurden. So zeigte sich z. B. ein in der Bleicherdeliteratur als sehr schlecht aktivierbar bezeichnetes Tonvorkommen mit ganz geringem Eisengehalt nach entsprechender Behandlung von besonders guter Wirkung.

Wesentlich ist die Vorbehandlung der Tone, ehe sie der Einwirkung der Mineralsäure unterworfen werden. Bisweilen kann es von Vorteil sein, Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure beim Aktivierungsprozeß in Anwendung zu bringen, wobei vor allem die Aufarbeitung der Ablaugen erleichtert wird.

Organische Säuren (Essig-, Oxal-, Citronen-, Weinsäure) vermögen, selbst in noch so großem Überschuß, die rohe Bleicherde nie in dem Maße zu aktivieren wie Salzsäure oder Schwefelsäure.

Anschließend sei nur dargestellt, wieweit die analytische Untersuchung einer und derselben Roherde vor sowie nach dem Aufschluß mit Mineralsäure Einblick in die dabei stattfindenden Vorgänge gewährt. Vergleichsweise sind auch die erhaltenen Analysenwerte der gleichen Roherde angegeben, welche mit Weinsäure zu höchstmöglicher Wirkung gebracht wurde. (Immerhin blieb die beste erhaltene Bleichkraft bei der Aktivierung mit Weinsäure um 50% gegenüber der bei Salzsäure erhaltenen zurück.)

Da die aktivierte Erden außerordentlich hygrokopisch sind und bei 105° das physikalisch gebundene Wasser nur unvollständig abgeben, haben wir die Trocknung der Tone bei 130° vorgenommen. Gefunden wurde

	Roherde	Zur höchsten Aktivität gebracht mit	
		Mineralsäure	Weinsäure
	Proz.	Proz.	Proz.
SiO_2	59,98	73,64	66,31
Al_2O_3	19,84	13,46	17,85
Fe_2O_3	7,82	6,35	6,37
CaO	2,05	—	0,56
CO_2	1,61	—	—
Alkali	0,78	—	—
Glühverlust	7,92	6,63	8,41

Aus den Analysen geht hervor, daß der Glühverlust nicht erhöht, sondern im Gegenteil bei der Mineralsäurebehandlung geringer wird. Da einsteils Oxyde mit bestimmtem Hydratwassergehalt gelöst und außerdem glühunbeständige Carbonate zerstört werden, ist die Verminderung des Glühverlustes schon verständlich. Wäre in größerem Maße Kieselsäurehydratbildung er-

folgt, so müßte sich dies in einer Erhöhung des Glühverlustes äußern, da nach Treadwell³⁾.

bei 100° getrocknete Kieselsäure 13,6% H_2O
bei 200° " " immer noch 5,66% H_2O enthält.

Tonerde wurde erheblich mehr gelöst als Eisenoxyd. Es scheint also, daß in erster Linie eine gewisse Menge Tonerde entfernt werden muß, um die Wirksamkeit des Tones aufs höchste zu steigern. Auf keinen Fall ist es notwendig, das gesamte Eisenoxyd herauszulösen, so daß gut wirksame aktivierte Bleicherden noch beträchtliche Mengen desselben enthalten können. Dies konnte gelegentlich vieler Untersuchungen dieser Art immer wieder beobachtet werden.

Äußerst interessant erweist sich ein Vergleich mit dem Weinsäureaufschluß: Der Glühverlust hält sich innerhalb der hier gewohnten Abweichungen nicht sehr verschieden von dem des Rohproduktes; die in Lösung gebrachte Tonerdemenge ist geringer als wie beim ersten Aufschluß. Daraus ersieht man, daß der Angriff mit Weinsäure nur sehr schwach stattgefunden hat und damit steht die geringere Erhöhung der Entfärbungskraft im Einklang.

Nach all dem scheint bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Tone neben den Alkalien und Erdalkalien (hydratisierten Feldspaten, Carbonaten) in erster Linie Tonerde und dann Eisenoxyd gelöst zu werden. Dabei wird nach unserer Ansicht ein Produkt mit sehr großer Oberfläche erhalten. Wahrscheinlich werden kleine Hohlräume gebildet, welche zum Teil durch Poren in Verbindung stehen, so daß man von einer (mikroskopisch nicht mehr sichtbaren) schwammartigen Ausbildung der Oberfläche sprechen kann. Uns scheint, daß wir hier ganz ähnliche Verhältnisse haben, wie sie O. Ruff⁴⁾ für seine aktive Kohle annimmt.

Ist die Mineralsäuremenge zu gering, so wird zu wenig Tonerde aus dem Ton herausgelöst, die Oberflächenausbildung zeigt dann zu wenig Poren und Hohlräume, und damit im Einklang steht die viel schlechtere Entfärbungskraft. Wird anderseits der Angriff der Mineralsäure bis zur vollständigen Zerstörung der Tonsubstanz getrieben, so geht die Entfärbungswirkung ganz verloren.

Organische Säuren sind wegen ihrer geringen Wasserstoff-Ionenkonzentration nicht imstande, aus dem Rohton die notwendige Menge an Aluminium- und Eisenoxyden in Lösung zu bringen, daher findet hier die zur höchsten Aktivität notwendige Skelettbildung bzw. Oberflächenentwicklung nicht statt, und somit wird hier auch keine hochwirksame Bleicherde erhalten.

II.

Alkalien und alkalisch wirksame Salze bringen bei der Einwirkung auf Bleicherden (auch aktivierte) die Entfärbungswirkung ganz oder teilweise zum Verschwinden. Bei den aktivierte Erden werden natürlich die noch vom Aufschlußprozeß enthaltenen Eisen- und Aluminiumsalze in Hydroxyde verwandelt und als solche in den Poren niedergeschlagen, so daß sie die wirksame Oberfläche mehr oder weniger verdecken⁵⁾.

Um festzustellen, ob sich bei der alkalischen Behandlung der Erde nicht noch andere Vorgänge abspielen, wurde eine aktivierte Handelsmarke mit ammoniakalischer Weinsäurelösung behandelt. Auf diese Weise wurde verhindert, daß die Aluminium- und Eisen-

³⁾ Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie.

⁴⁾ Ruff, Ztschr. angew. Chem. 38, 1168.

⁵⁾ Eckart, Ztschr. angew. Chem. 39, 333.

hydroxyde ausgefällt werden; es dürfte also keine Änderung der Entfärbungskraft erfolgen, wenn nicht doch auch hier der Ton durch das Alkali angegriffen würde.

Beim Versuch werden 100 g aktivierte Erde mit einer wässerigen Lösung von 2 g Weinsäure aufgeschlämmt und dann bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Ammoniak versetzt. Nach Abnutschen und Auswaschen bis zum Verschwinden der Alkalität, Trocknen und Mahlen auf die ursprüngliche Feinheit wurde ein Produkt von bedeutend verminderter Bleichkraft erhalten. Um die hiernach anzunehmende Veränderung der Erdsubstanz noch genauer zu studieren, wurden Bleicherden direkt mit Ammoniak, Soda und Kalilauge behandelt, jeweils in einer Konzentration, daß der Schlamm gegen Lackmuspapier eben deutlich alkalisch reagierte. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Mahlen wurde die Entfärbungskraft bei vegetabilischen Ölen colorimetrisch verglichen.

Dabei ergab sich für

	Entfärbungsfaktor ⁶⁾ bei	
	Rohöl (= 1)	0,1 % Fettechtgelb gefärbtes Weißöl (C=1)
Handelsmarke (mit 0,035 % Säureabgabe)	—	6,48
Aktive Erde behandelt mit	ammoniakalischer Weinsäurelösung	2,00
	Ammoniak	1,76
	Sodalösung	1,80
	Kalilauge	1,18
		3,66
		3,72
		2,70

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß durch die Behandlung der Bleicherden mit wässerigen Alkalien um so mehr Bleichkraft verloren geht, je mehr Hydroxylionen in der Lösung vorhanden sind.

Es ist nun in Frage zu stellen: Findet chemische Einwirkung statt, oder hat man es hier mit einer Adsorption von Hydroxylionen zu tun, und ist dadurch eine Ladungsänderung im System Bleicherde-Öl erfolgt, welche die weitere Adsorption von Farbstoffen verhindert?

Nun ist im vorliegenden Fall das Verschwinden von Hydroxylionen auf rein chemischem Wege nur sehr ungenau festzustellen, da z. B. bei Titration die Indicatorfarbstoffe der Adsorption verfallen. Um also Einblick in die quantitativen Verhältnisse bei der Einstellung des Systems Erde-Alkalilösung zu bekommen, mußte die Methode der Leitfähigkeitsbestimmungen gewählt werden.

Da die chemisch aufbereiteten Erden stets geringe Mengen Säure (und saure Salze) enthalten, welche sehr schwer quantitativ zu erfassen sind, würden sich falsche Neutralpunkte ergeben haben. Aus diesem Grunde wurde die Einwirkung von Alkali auf Roherde untersucht.

Ausgegangen wurde bei den Leitfähigkeitsmessungen⁷⁾ von Natronlaugelösungen, in welchen also

⁶⁾ Eckart u. Witzmüller, a. a. O., S. 20, Prüfungsmethoden; der Entfärbungsfaktor stellt sich dar als Quotient der zu gleichen Farbwirkung notwendigen Flüssigkeitsmessungen.

⁷⁾ Diss. F. Weldes, Techn. Hochsch. München 1923.

nur Na^+ und OH^- vorhanden waren. Deren Leitfähigkeit kann sich (bei gleichbleibender Temperatur) nur ändern, wenn in den Konzentrationen der Ionen eine Änderung erfolgt. Nimmt bei Zusatz von Bleicherde die Leitfähigkeit beispielsweise ab, so müssen Ionen verschwinden, bzw. in neue Ionen geringerer Beweglichkeit übergehen.

Die Natriumionen kommen hierbei nicht in Betracht, denn würden sie von der Bleicherde aufgenommen, so müßte diese zur Kathode geführt werden. Da die untersuchte Bleicherde, wie Elektroosmoseversuche gezeigt haben, negativ geladen erscheint, können von ihr nur Hydroxylionen aufgenommen worden sein.

Wird nun angenommen, daß die Erdhydroxylionen keine hier in Rechnung zu stellende Leitfähigkeit besitzen, so kommt man nach folgender Überlegung zu einer angenäherten Berechnung der Hydroxylionenkonzentration.

Ist das in den alkalischen Lösungen enthaltene Natriumhydroxyd vollkommen in Ionen gespalten, dann setzt sich die gemessene Leitfähigkeit aus den Leitfähigkeiten des Anions und Kations zusammen. Die beiden Leitfähigkeiten stehen im Verhältnis ihrer Ionenbeweglichkeiten. Bei 25° beträgt die Ionenbeweglichkeit des Natriumions 50,9, die des Anions OH^- 219, so daß die den vorhandenen Ionen entsprechenden Anteile der Leitfähigkeiten L_K und L_A im Verhältnis 50,9 : 219 stehen.

Um zu vermeiden, daß die Leitfähigkeit der „Erd-Hydroxyl“-Verbindung störend wirkt, wurde die Versuchsanordnung derart gewählt, daß ein niedriger Gehalt an Natronlauge und ein Erdzusatz bis zu 3 g genommen wurde. Aus einer größeren Reihe von Versuchen seien nachstehend folgende zwei dargestellt:

Zusatz g Erde	Versuch a		Versuch b	
	$\text{k} \cdot \Omega^{-1} \times 10^{-4}$	OH mg	$\text{k} \cdot \Omega^{-1} \times 10^{-4}$	OH mg
0	4,80	1,482	9,75	3,163
1	3,00	0,798	5,75	1,563
2	1,88	0,372	3,31	0,588
3	1,41	0,194	0,74	0,296

Die Abnahme der Hydroxylionenkonzentration mit gesteigertem Erdzusatz erfolgt also nicht gleichmäßig, sondern verläuft anfangs stärker und mit höherem Zusatz schwächer. Um zu prüfen, ob die verschwundenen Mengen Hydroxylionen dem Freundlich'schen Adsorptionsgesetz⁸⁾ folgen, wurde für die nachstehende graphische Darstellung die Adsorptionsgleichung $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{1/p}$ durch Logarithmieren in eine lineare

Form gebracht und die Werte von $\log \frac{x}{m}$ auf der Ordinate, die für $\log c$ als Abszissen aufgetragen. Liegt reine Adsorption vor, müssen die erhaltenen Punkte in eine Gerade fallen.

⁸⁾ Ztschr. f. Kolloidch. 1, 321.

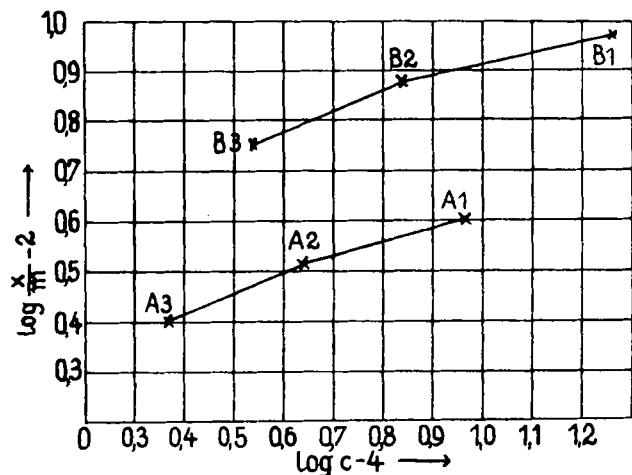
m g Erde	x Millimol	$\frac{x}{m}$	Versuch a		log c	x Millimol	$\frac{x}{m}$	Versuch b		log c
			c Millimol/ccm $\times 10^{-3}$	$\log \frac{x}{m}$				c Millimol/ccm $\times 10^{-3}$	$\log \frac{x}{m}$	
1,0	0,0402	0,0402	0,938	0,6042—2	0,9722—4	0,0943	0,0943	1,840	0,9745—2	1,2648—4
2,0	0,0654	0,0328	0,438	0,5158—2	0,6414—4	0,1516	0,0758	0,693	0,8797—2	0,8407—4
3,0	0,0758	0,0252	0,236	0,4015—2	0,3729—4	0,1685	0,0567	0,348	0,7605—2	0,5416—4

$$\log \frac{x}{m} = \log a + \frac{1}{p} \cdot \log c$$

x = Menge adsorbiertes Stoff in Millimolen;
m = Menge des Adsorbens in g;

c = Konzentration nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts in Millimol/ccm;
a und p sind Konstante.

Aus den Adsorptionsisothermen geht hervor, daß neben der Adsorption von Hydroxylionen auch chemische Einwirkungen sich geltend machen. Bei ganz geringen Mengen kann noch eine Adsorption im Sinne des Freundlich'schen Gesetzes angenommen werden. Bei größeren Mengen erfolgt hingegen eine Störung der Adsorptionswerte durch das gebildete Silicat, weil dieses ebenfalls Leitfähigkeit zeigt, und die erhaltenen Punkte liegen nicht mehr auf einer Geraden. Diese Tatsache darf weiter nicht Wunder nehmen, konnten wir doch auch bei Kaolin ganz ähnliche Verhältnisse beobachten.



Weiter hat sich gezeigt, daß stets geringe Mengen Kieselsäure, besonders durch Sodalösung und Natronlauge aus den Bleicherden herausgelöst werden. Erden, welche mit geringen Mengen Alkali behandelt wurden, erreichen durch Digerieren mit verdünnten Säuren, in gleicher Weise ob Mineralsäure oder organische Säure verwendet wird, ihre alte Wirksamkeit wieder. Die Silicatbildung hatte hier nur in ganz geringem Maße an der Oberfläche stattgefunden und kann also durch Säure wieder rückgängig gemacht werden.

Lange dauernde Behandlung der Erden mit starkem Alkali zerstört sie vollständig. Nachdem wir annehmen, daß die erhöhte Entfärbungswirkung nach der Aktivierung so zustande kommt, daß durch die Säure aus dem Ton Teilchen herausgelöst werden und Gebilde schwammartigen Charakters entstehen, ist leicht verständlich, daß durch starkes Alkali diese hochporöse Masse leicht zerstört wird. Weil die Struktur vernichtet ist, kann dann durch nachherige Säurebehandlung die Alkalieinwirkung nicht mehr rückgängig gemacht werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch Mineralsäuren in der Hauptsache bei ihrer Einwirkung auf Rohbleicherden Tonerde und erst in zweiter Linie Eisenoxyd herausgelöst wird. Es entstehen schwammartige Gebilde mit sehr großer Oberfläche. Kieselsäurehydratbildung findet nicht statt; tritt sie trotzdem auf, so leidet die Entfärbungskraft.

Alkalien wirken auf Bleicherden so ein, daß bei den aktivierte Erden neben einer Neutralisation saurer Produkte Silicatbildung erfolgt. Dadurch werden nach unserer Ansicht die beim Aufschluß erhaltenen oder schon im natürlichen Produkt vorhandenen Hohlräume zugedeckt. Bei starkem Alkali findet beträchtliche Lösung von Kieselsäure statt und damit Zerstörung der wirksamen Struktur. [A. 245.]

Kupfererzlaugung mit Ammoniak und Gewinnung von Kupfer-Arsenpräparaten

von G. FESTER und F. BERTUZZI, Santa Fé.

Facultad de Química Industrial y Agrícola de la Universidad Nacional del Litoral.

(Eingeg. 6. August 1926.)

Die naheliegende Idee der Laugung oxydischer Kupfererze mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat¹⁾ ist bis in die Gegenwart kaum in der Praxis durchgeführt worden, obwohl es keineswegs an derartigen Vorschlägen gefehlt hat. Schnabel nennt als Gründe des Fehlschlagens dieser Versuche die Schwierigkeit der Vermeidung von Ammoniakverlusten und die Unzuträglichkeiten der Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die Verwendung des letztgenannten Hilfsstoffes ist jedoch unnötig, und auch die Ammoniakverluste dürften sich durch Verwendung zweckentsprechender Apparatur innerhalb der Grenzen der Wirtschaftlichkeit halten lassen. Ein derartiger Plan liegt in dem Verfahren von Moshier und Ludlow²⁾ vor, die im geschlossenen System das Auslaugen sowie das Fällen des Kupferoxyds durch Erhitzen und die Wiedergewinnung des Ammoniaks durchführen wollen; das Verfahren soll mit Rücksicht auf die Edelmetalle noch mit der Cyanidlaugung verbunden werden. Es erscheint sehr zweifelhaft, daß dieser Prozeß je Anwendung in der Praxis gefunden hat, während neuerdings andere Verfahren an verschiedenen Stellen erfolgreich im Dauerbetrieb durchgeführt werden. So verarbeitet die Kennecott Copper Corporation in Alaska³⁾ seit 1916 carbonathaltige Erzabgänge mit Ammoniakwasser, und die Calumet & Hecla Mining Co. in Hubbell (Michigan) hat bereits 1913 nach dem Verfahren von Benedict⁴⁾ eine Laugung mit Ammoniumcarbonat eingerichtet, die seit 1918 täglich 4000 t Abgänge verarbeitete. Ganz allgemein aber dürfte bei der Laugung mit Ammoniak, im Gegensatz zu den einfachen Einrichtungen der sauren Laugungsprozesse, die Apparatur große Schwierigkeiten bereiten, sobald es sich um die Verarbeitung von mehreren hundert Tonnen Erz täglich handelt. Anderseits ist der Vorteil, das Kupfer in einer Operation von allen Verunreinigungen trennen zu können, so groß, daß sich eine nähere Untersuchung des Vorganges wohl verloht. Auch die apparativen Schwierigkeiten lassen sich erheblich reduzieren, wenn man in erster Linie den Mittel- und Kleinbetrieb unter Verwendung reicher Erze oder Konzentrate ins Auge faßt, was namentlich dann in Frage kommt, wenn die Laugung als Glied in ein anderes fabrikatorisches System eingefügt werden kann, wie z. B. Kunstseide nach Pauly oder die Herstellung arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel.

Wir haben den letztgenannten Vorgang im Zusammenhang mit der Auslaugung etwas näher studiert, und die Versuche im kleinen haben jedenfalls ergeben, daß die Verfahren nicht aussichtslos sind. Bei reichem Rotkupfererz wurde eine Auslaugung von bis 94,3% erzielt und Lösungen bis etwa 5, ausnahmsweise über 11 g

¹⁾ Ausführliche Literaturangaben bei Schott, Die Verarbeitung kupferarmer, kalk- und magnesiahaltiger, oxydischer Erze auf nassem Wege. Metall und Erz XIX, Heft 4/6, (1922).

²⁾ Vgl. W. E. Greenawalt, The hydrometallurgy of copper, New York 1912, S. 172 nach Electrochemical and Metallurgical Industry, März 1908.

³⁾ Eng. Min. J. 104, 781 [1917]; 105, 95 [1918]; 107, 1162 [1919].

⁴⁾ Am. Pat. 1 131 986 [1913]; Eng. Min. J. 99, 821 [1915]; 104, 43 [1917]; 105, 94 [1918]; 106, 95 [1918].