

Über die Bleichwirkung von Bleicherden auf Öle

von Prof. Dr. B. NEUMANN und Dipl.-Ing. S. KOBER.
Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule
Breslau.

(Eingeg. 25. Sept. 1926.)

Unter dem Sammelnamen „Bleicherden“ versteht man solche Aluminiumsilikate, die sich infolge ihrer besonderen Oberflächenbeschaffenheit zur Bleichung und Klärung mineralischer, pflanzlicher und tierischer Öle und Fette eignen. Die chemischen Hauptbestandteile sind Tonerde, Kieselsäure und Wasser, während als Nebenbestandteile Magnesiumoxyd, Calciumoxyd, Eisenoxyd in wechselnden Mengen oder auch gar nicht angetroffen werden. Irgendwelche Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Bleichwirkung lassen sich nicht erkennen.

Man klassifiziert die Bleicherden nach ihrer Wirksamkeit in zwei große Gruppen: die chemisch aufbereiteten hochaktiven Edelerden und die ihnen an Aktivität bedeutend nachstehenden Roherden. Zu der ersten Klasse gehören fast ausschließlich die bayrischen Edelerden wie Tonsil, Terrana, Frankonit usw., es kommen jedoch auch von amerikanischer Seite neuerdings solche Erden auf den Markt. Zur zweiten Klasse, welche die erste an Mannigfaltigkeit weit übertrifft, gehören alle Tonerdesilikate, die auch ohne chemische Aufbereitung wirksam sind, und die unter den Namen: Fullererde (englisch), Floridaerde (amerikanisch), Bleichton (deutsch) gehandelt werden. Die Praxis macht dabei keine besonderen Unterschiede, obwohl, wie sich nachher zeigen wird, sehr wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen vorhanden sind.

Betrachtet man die weltwirtschaftliche Bedeutung des Verbrauches an Bleicherden, der etwa 4% der gesamten Welterzeugung an Petroleum, Schmieröl, Paraffin, Pflanzenölen usw. beträgt, so ist erstaunlich, wie gering unsere Kenntnisse auf dem gesamten Gebiete der Bleicherden sind. Die Literatur ist außerordentlich dürftig. Eine Zusammenfassung unserer bisherigen Kenntnisse haben kürzlich Eckart und Wirmüller¹⁾ in ihrer Schrift: „Die Bleicherde, ihre Gewinnung und Verwendung“ gegeben.

Als Aufgabe für die vorliegende Untersuchung haben wir aus den zahlreichen unbeantworteten Fragen diejenige herausgegriffen, welche die Einwirkung des Erhitzens auf Bleicherden zum Gegenstande hat. Es handelt sich dabei um das Erhitzen der Bleicherden vor ihrer erstmaligen Verwendung, also nicht um ihre Regenerierung, die nach der Bleichung zur Zerstörung organischer Adsorbate durch schwaches Glühen erfolgt. Hierdurch sinkt nämlich stets die Wirksamkeit der Bleicherde²⁾. Über die Wirkung des Erhitzens finden sich in der Literatur die widersprechendsten Angaben, von einer Seite wird sie ebenso warm befürwortet, wie sie von der anderen als unsinnig verworfen wird³⁾. Angaben, wonach dem Erhitzen jeder Vorteil abzusprechen ist, finden sich öfter⁴⁾⁵⁾⁶⁾. Umge-

kehrt empfiehlt kürzlich Deckert⁷⁾ eine Erhitzung auf 300—500°, wodurch eine wesentliche Steigerung der Aktivität der „Deutschen Fullererde“ Lunit erreicht wird, so daß er daraus ihre Wesensgleichheit mit der englisch-amerikanischen Fullererde herleitet.

Bei den Untersuchungen über die Einwirkung des Erhitzens auf die Eigenschaften der Bleicherden waren zunächst die Zusammenhänge mit dem Chemismus der Tone, in die sich die Bleichtone einordnen, näher zu studieren. (Chemisch aufbereitete Erden sind in vorliegender Arbeit nicht behandelt.) Bevor aber zuverlässige Aussagen über die Veränderung der Aktivität der Tone gemacht werden konnten, mußte erst in umfangreichen, von vielen Fehlschlägen begleiteten Versuchen eine Methode ausgearbeitet werden, die eine quantitative Bestimmung der Aktivität gestattete. Es zeigte sich nämlich sofort, daß die in der Literatur angegebenen und in der Praxis benutzten Verfahren einer sachlichen Prüfung nicht standhielten. Der erste Teil der vorliegenden Arbeit enthält demnach die allgemeinen Versuche über Bleichung, und der zweite behandelt erst die Erscheinungen, die durch die Erhitzung der Bleicherden hervorgerufen werden. In einem dritten Abschnitt wird dann der Versuch gemacht, den beobachteten Erscheinungen eine Deutung zu geben.

I. Allgemeine Versuche über Bleichung.

Der Wert einer Bleicherde wird bestimmt durch den Grad ihrer Aktivität, d. h. durch den Grad der Aufhellung, den sie einem Öl erteilt. Hinter dieser Forderung treten andere praktische Gesichtspunkte, wie Öl-aufsaugevermögen, Neutralität, Filtrierfähigkeit usw. zurück, da der Ölverlust das Hauptpassivum des Bleichprozesses ist, der seinerseits wieder von der aufgewendeten Erdmenge abhängt.

Ausführung der Bleichung.

Die Ausführung der Bleichung ist sehr einfach. Man verröhrt eine abgemessene Menge Öl mit dem gewünschten Quantum Bleicherde (ausgedrückt in Prozenten der Ölmenge) während einer gewissen Zeit bei bestimmter Temperatur und filtriert das Öl von der mit dem Adsorptiv beladenen Erde ab. Bei unseren Versuchen diente zur Erwärmung ein langes Wasserbad, in welchem gleichzeitig vier Versuche bei der Temperatur des siedenden Wassers ausgeführt werden konnten. Die Einwirkung betrug stets $1/2$ Stunde, eine Zeit, die sich zur vollen Entfaltung der Bleichkraft der Erden als ausreichend erwies. Für eine gleichmäßige Durchmischung sorgten vier Glasflügelrührer, die mit 600 Touren Geschwindigkeit gemeinsam von einem kleinen Elektromotor angetrieben wurden. Die Flügel der Rührer bewegten sich dicht über dem Boden, um auch schwerere Erden genügend aufzuwirbeln. Zur Ausführung eines Versuches wurden 30—50 ccm des Öles abgemessen, in die 200 ccm fassenden Bechergläser, die in dem heißen Wasserbade hingen, eingefüllt, nach einiger Zeit die bei 110° getrocknete und möglichst rasch abgewogene Menge der Bleicherde hinzugegeben und das Rührwerk in Gang gesetzt. Nach Beendigung ließ man die Erde freiwillig absetzen und filtrierte das überstehende Öl in gläsernen Heißdampftrichtern durch Filtrierpapier. Bei Farbstofflösungen genügte eine Filtrierpapierschicht, bei Sojaöl waren drei Filter notwendig, um ein klares Filtrat zu liefern. Das Filtrat diente dann zur Messung der Aufhellung.

Über die Herstellung einer Vergleichslösung.

Zunächst erhob sich die Frage, an was für einem Medium die Aktivität der Bleicherden erprobt werden sollte. Die Praxis vergleicht die Wirksamkeit der Bleich-

¹⁾ Verlag Serger u. Hempel, Braunschweig 1925.

²⁾ Kibbling, Chem. Technologie d. Erdöls 1915, S. 339.

³⁾ Vgl. Diskussion Gräfe-Schulz, Petroleum III, Nr. 6, 9 [1906].

⁴⁾ Parsons, Fullers Earth 1913.

⁵⁾ Davidsohn, Seifensieder-Ztg. 50, 665 [1923].

⁶⁾ Kibbling, Chem. Technologie d. Erdöls 1924, S. 390.

⁷⁾ Deckert, Deutsche Fullererde, Seifensieder-Ztg. 52, 754 [1925].

erden nur an den sie speziell interessierenden Körpern (Öle), hier sollte aber ein möglichst allgemein gültiges Vergleichsobjekt gefunden werden.

Sojaöl ist kein reproduzierbares Vergleichsobjekt, da sowohl die Herkunft der Bohne als auch die Vorbehandlung des Öles die Bleichwirkung beeinflußt. Außerdem neigen die in ihm enthaltenen Glycerin-Fettsäure-Ester bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit zur Spaltung bei Oxydation; die geringsten Mengen freier Fettsäuren setzen aber die Bleichwirkung bedeutend herab.

Es wurden Versuche mit Farbstofflösungen gemacht. Wässrige Farbstofflösungen scheiden aus, da die Adsorptionsbedingungen in einem nicht wässrigen Medium ganz andere sind. Es wurden also fettlösliche Farbstoffe benutzt und als passendes Lösungsmittel Paraffinöl gewählt. Die ersten Versuche wurden mit Fettgelb AT und Fettgelb 3 R, „reinen Azofarbstoffen vom Molekulargewicht 232 bzw. 214“ von Meister, Lucius & Brüning vorgenommen. Verhielten sich diese Farbstoffe wie die Farbstoffe im Sojaöl, so hätte eine Bleicherde, die auf 600° erhitzt war, sich in ihrer Wirkung der Roherde gegenüber überlegen zeigen müssen. Die Versuche lieferten jedoch das enttäuschende Bild, daß bei den Farbstoffen gerade die Roherde sich als wirksamer erwies. Auch das Fettgelb R der B. A. S. F. zeigte die gleiche Erscheinung.

Um festzustellen, ob das Lösungsmittel vielleicht an dieser Erscheinung schuld sei, wurde Sojaöl mit größeren Erdmengen bis zur fast völligen Entfärbung gebleicht, und hierin das Fettgelb AT gelöst. Auch hiermit erwies sich die Roherde (Bunzlauer Roherde) als aktiver; dasselbe geschah bei Lösungen des Fettgelbs im Xylol und Benzol.

Das lösende Medium ist also einflußlos. Es wurde nun der Charakter des Adsorptivs geändert, und zwar wurde das stark basische p-Amidoazobenzol in Paraffin gelöst. Außerdem wurden noch folgende Farblösungen ausprobiert: Kristallviolett in Tetralin⁸⁾, Auramin O in Äthylalkohol, p-Amidoazobenzol in Benzol, Fettgelb AT in Benzin und Indanthren gelb R (Flavanthren) in Xylol. Außer dem Indanthren gelb zeigten sämtliche Lösungen das vorher geschilderte Verhalten. Weiter wurden auch Bleichversuche mit Roherde und deren Erhitzungsprodukt an einem trüben Motoröl und an einem Braunkohlenteeröl ausgeführt; der Erfolg war der gleiche.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse übersichtlich zusammengestellt. Dabei bedeuten in der Spalte „Adsorbierbarkeit“ die Zeichen +, ++, +++ und —, —, — gute bis sehr gute, bzw. schlechte bis sehr schlechte Bleichwirkungen. Die Buchstaben RE und EP in der letzten Spalte bedeuten, daß entweder die Roherde RE, bzw. das Erhitzungsprodukt EP die größere Wirksamkeit gezeigt hat.

a) Naturöle.

Ölsorte	Adsorbierbarkeit	Bessere Wirksamkeit
Sojaöl	+	EP
Sesamöl	++	EP
Erdnußöl	++	EP
Sonnenblumenöl	++	EP
Schmieröl	—	RE
Braunkohlenteeröl	—	RE

⁸⁾ Berl.-Wachendorff, Kolloid-Ztschr. Zsigmondy-Festschrift, S. 36.

b) Farbstofflösungen.

Farbstoff	Lösungsmittel	Adsorbierbarkeit	Bessere Wirksamkeit
Fettgelb AT	Benzin	—	?
	Xylol	—	RE
	Paraffinöl	++	RE
	Gebl. Sojaöl	++	RE
Fettgelb R	Paraffinöl	++	RE
Fettgelb 3 R	Paraffinöl	+++	RE
p-Amidoazobenzol . .	Benzol	—	?
	Paraffinöl	++	RE
Auramin O	Äthylalkohol	—	RE
Flavanthren	Xylol	—	EP

Zusammenfassend ergibt sich also, daß nur bei vegetabilischen Ölen die auf 600° erhitzte Erde besser bleicht als ihr Aussgangsprodukt; bei mineralischen Ölen und bei den Farbstofflösungen erweist sich die Roherde im allgemeinen als aktiver.

Adsorptionsreihen.

Um zu einer Meßmethode zu gelangen, wurden nun einige Bleichreihen ausgeführt, welche die Adsorption in Abhängigkeit von der aufgewendeten Bleicherdenmenge zeigen sollten; es wurde also ein Öl mit steigenden Prozentsätzen der gleichen Erde gebleicht. Bei der ersten der nachstehenden Tabellen handelt es sich um die Adsorption von Tonsil und einer amerikanischen Fullererde für Fettgelb AT in 0,05%iger Lösung in Paraffinöl. In den Kurvenbildern sind als Abszisse die angewandten Prozentsätze Bleicherde aufgetragen, als Ordinate der mit ihnen erzielte Bleicheffekt, ausgedrückt in Prozenten Adsorptiv, welche die Bleicherde jeweils aus der Lösung herausgenommen hat.

Bleicherde	Tonsil		Fullerde		
	Proz.	f	Proz.	f	Proz.
0,5	2,08	52,0	2,05	51,5	
1,0	3,9	74,4	3,0	66,6	
1,5	15	93,85	5,1	80,5	
2,0	70	98,5	8,5	88,2	
3,0	∞	100	18,5	92,6	
6,0	—	—	55	98,2	

Das Kurvenblatt 1 zeigt die Ergebnisse in graphischer Darstellung.

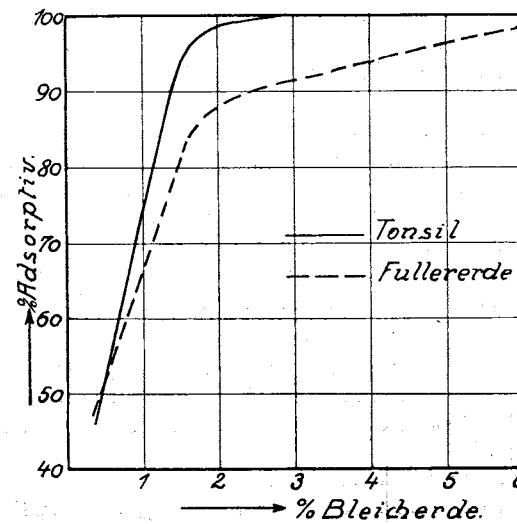


Fig. 1.

Sojaöl mit Roherde, ihrem Erhitzungsprodukt und Tonsil gebleicht.

Bleicherde Proz.	Roherde		Erh. Prod.		Tonsil	
	f	Proz.	f	Proz.	f	Proz.
0,5	—	—	—	—	1,8	45
1	2,5	60	4	75	4	75
2	4,3	77	14	92,85	15,5	93,5
3	6,6	85	21	95,25	27,5	96,4
4	9,7	89	28,5	96,5	—	—
6	12,5	92	—	—	—	—

Siehe hierzu Kurvenblatt 2.

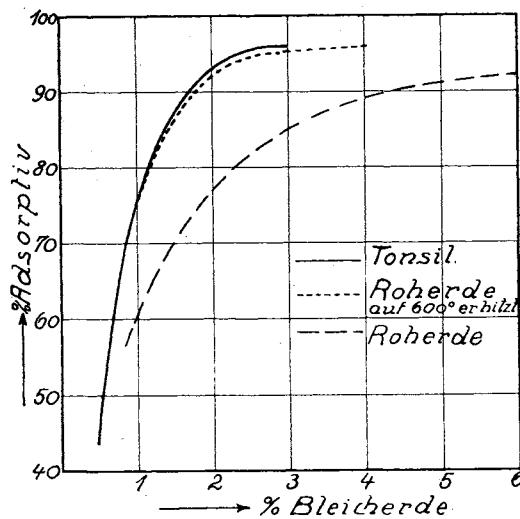


Fig. 2.

Sojaöl mit Tonsil und Fullererde gebleicht.

Bleicherde Proz.	Tonsil		Fullerde	
	f	Proz.	f	Proz.
1	2,5	60	2	50
2	5,4	82,2	3,95	74,8
3	8,3	88	5,65	82,8
4	11,8	91,5	7,25	86,2
6	—	—	8,25	87,9
8	—	—	9,0	88,9

Hierzu Kurvenblatt 3.

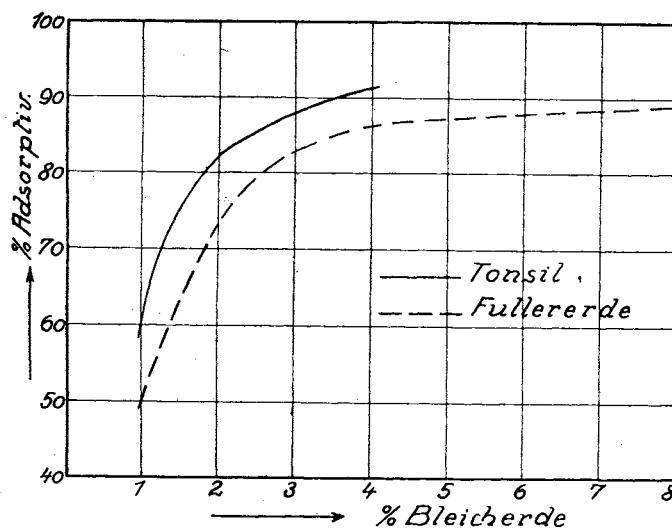


Fig. 3.

Die Bestimmung der Aufhellung erfolgte bei diesen Versuchen in einem einfachen Röhrenkolorimeter. Nach Vorschlag von Eckart und Witzmüller⁹⁾ wird das Verhältnis der Schichthöhen gebleichten Öls zum Rohöl,

⁹⁾ Die Bleicherde 1925.

die in der Durchsicht gleiche Farbenintensität aufweisen, mit f bezeichnet. Zweckmäßig erwies sich jedoch die Darstellung in prozentischer Adsorption, die sich auf einfache Weise aus den f-Werten berechnen läßt. Enthielt die Vergleichslösung die Farbstoffmenge m, so enthält die Lösung mit dem Faktor f nur noch m/f ; adsorbiert wurden also $m - m/f = m(1 - 1/f)$; setzen wir $m = 100$, so gibt uns der Ausdruck $100(1 - 1/f)$ die Prozente adsorbiert er Substanz. Also:

f	Proz.	f	Proz.	f	Proz.
1	0	3	66,6	20	95
1,1	10	4	75,0	50	98
1,5	33,3	5	80,0	100	99
2	50	10	90	∞	100

Der Verlauf der vorher angegebenen Kurven der Bleichung einer Farbstofflösung bzw. von Sojaöl beweist, daß die Bleichung ein Prozeß ist, der sich den bekannten Adsorptionserscheinungen anschließt¹⁰⁾ ¹¹⁾. Die weitere Auswertung der Kurven folgt später.

Die Messung des Bleicheffektes und die Aktivität der Erden.

Bei Farbstofflösungen macht die Bestimmung der Aufhellung keine Schwierigkeiten. Das Adsorptiv ist hier einheitlicher Natur; die Bleichung der Lösung kann durch entsprechende Verdünnung der Ausgangslösung jederzeit festgestellt werden, die Regeln der Kolorimetrie sind ohne weiteres anwendbar.

Bei den meisten vegetabilischen Ölen versagen jedoch diese einfachen Methoden. Ein gebleichtes Sojaöl hat z. B. einen völlig anderen Farbton als das Rohöl; dieses besitzt einen Stich ins Rötliche, nimmt aber nach erfolgter Bleichung einen gelblich-grünen Ton an. Olivenöl ist grünlich, nach der Bleichung hellgelb. Anderseits wirken auch in dieser Hinsicht die verschiedenen Bleicherden abweichend voneinander. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der uneinheitlichen Zusammensetzung der färbenden Bestandteile der vegetabilischen Öle und darin, daß die einzelnen Erden diese färbenden Bestandteile selektiv adsorbieren.

Das Auge kann nur Helligkeiten im gleichen Farbton miteinander vergleichen. Bei Ölen, die sich nur durch geringe Helligkeitsdifferenzen unterscheiden, ist die Abweichung des Farbtons nur unbedeutend. Bei größeren Helligkeitsdifferenzen kann aber das Kolorimetrieren auf üblichem Wege zu großen Irrtümern führen.

Betrachten wir z. B. einmal das Verfahren, welches Eckart und Witzmüller zur vergleichenden Bewertung von Bleicherden angeben: „Man macht von beiden Entfärbungspulvern je einen Bleichversuch unter gleichen Bedingungen (sie bleichen Sojaöl mit 5% Erde) und vergleicht die gebleichten Öle im Kolorimeter. Ist die Flüssigkeitssäule bei der Fullererde 3 und bei der deutschen Bleicherde 12, so hat die deutsche Bleicherde viermal besser entfärbt als die Fullererde, oder die Bleichkraft der Fullererde beträgt 25% der deutschen Bleicherde; man müßte demnach viermal soviel Fullererde anwenden, um die Bleichwirkung der deutschen Bleicherde zu erreichen.“

Es wurde vorher schon gezeigt, daß z. B. bei Sojaöl die eben angegebene kolorimetrische Meßmethode nicht verwendbar sein kann; nehmen wir aber auch einmal an, daß die Bleicherden bei Sojaöl ein homogenes Adsorptiv zu adsorbieren hätten, und daß der Bleichungsgrad durch Verdünnung des Rohöls bestimmbar wäre, so decken sich doch die Befunde nach der Methode von Eckart und Witzmüller nicht mit den Tatsachen. Das wird noch deutlicher, wenn man die Er-

¹⁰⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie.¹¹⁾ Käßling, Chem. Technologie d. Erdöls 1915, S. 60.

gebnisse der vorher angeführten Bleichreihen in etwas anderer Form zur Darstellung bringt.

Gewünschter Bleich- effekt <i>f</i>	Aufzuw. Menge Proz.		Wirksamkeit d. Tonsils gegenüber Fullererde
	Tonsil	Fullererde	
2,5	60	1	1,30 fach
3,4	70	1,3	1,38 "
5,0	80	1,8	1,45 "
6,7	85	2,35	1,49 "
9,1	89	3,25	2,46 "
11,8	91,5	4,0	∞

In Spalte 4 sind die Mengen Fullererde aufgetragen, die den gleichen Effekt wie die in der 3. Spalte angegebenen Mengen an Tonsil bewirken; sie sind durch graphische Interpolation gefunden worden. Die letzte Spalte gibt an, die wievielfache Menge Fullererde man jeweils aufwenden müßte, um den mit Tonsil erreichbaren Effekt zu erzielen. Die Spalte zeigt ganz klar, daß diese Menge nicht konstant ist, sondern mit höherem Aufhellungsgrade beträchtlich ansteigt. Die Behauptung von Eckart und Witzmüller, daß der Entfärbungsfaktor ein quantitatives Maß zweier Erden darstelle, konnte also durch die angestellten Messungen nicht bestätigt werden. Hierzu einige Beispiele: 3% Tonsil bewirken an Sojaöl die Aufhellung $f = 8,3$; 3% Fullererde $f = 5,65$; nach Maßgabe von Eckart und Witzmüller bewirken dann $8,3 \cdot 3 = 4,4\%$ Fullererde, die Aufhellung $f = 8,3$. Aus der Kurve läßt sich aber errechnen, daß 4,4% nur $f = 7,3$ liefert, während zur Erreichung von $f = 8,3$ sicher 6% Fullererde nötig sind. Der Effekt von 3,5% Tonsil, der nach Eckart und Witzmüller mit 5,4% Fullererde erzielbar wäre, läßt sich dem Verlauf der Kurve nach zu urteilen, mit Fullererde überhaupt nicht erreichen.

Dann sei noch ein Beispiel an einer Farbstofflösung angeführt, welches zeigt, daß die Behauptung von Eckart und Witzmüller auch bei einheitlichem Adsorptiv nicht aufrecht zu erhalten ist. Es handelt sich um die erste der drei angegebenen Bleichreihen. 1,75% Tonsil lieferte $f = 45$; die gleiche Menge Fullererde $f = 7$; mit $45/7 \cdot 1,75 = 11,3\%$ Fullererde müßte also der Effekt $f = 45$ durch Fullererde zu erreichen sein; tatsächlich reichen hierzu schon 5,5% Fullererde aus. Die von Eckart und Witzmüller angegebene Methode der Bestimmung des Bleicheffektes ist also höchstens bei sehr geringen Bleicheffekten anwendbar.

Ein tatsächliches Maß für die Aktivität einer Erde liefert uns der Verlauf der Adsorptionskurve: je steiler die Kurve ansteigt und je später sie abbiegt, um so aktiver ist die Erde. Dabei ergibt sich aus den mitgeteilten Kurvenbildern, daß mit den geringeren Erden die Bleichung der hochaktiven überhaupt nicht erzielbar ist.

Für die Bewertung aktiver Stoffe kommen ganz allgemein (z. B. für Entfärbungskohle) zwei Wege in Betracht¹²⁾ ¹³⁾. Man bestimmt entweder die Adsorption einer Menge (z. B. 1 g) der Substanz. Dieses Verfahren („Gleiche-Mengen-Verfahren“) ist das von Eckart und Witzmüller angewandte Verfahren, welches, wie gezeigt, hier keine Schlüsse auf das Maß der Aktivität zu ziehen gestattet. Der zweite Weg ist der von Spörry als „Gleiche-Leistungs-Verfahren“ bezeichnete Weg; er ist umständlicher, führt aber allein zu zahlenmäßigen Beziehungen der aktiven Stoffe; er setzt jedoch ein Adsorbens als Norm voraus. Man ermittelt die Menge der zu prüfenden Substanz, die den gleichen Effekt wie ein gewisses Quantum des Vergleichskörpers bewirkt. (Bei Entfärbungskohle spielt die Zeit noch eine

¹²⁾ Spörry, Bewertung von Entfärbungskohlen. Chem.-Ztg. 1923, S. 20.

¹³⁾ Bergner, Bleichung von Speiseölen mit Erden. Seifensieder-Ztg. 1923, S. 552.

Rolle, bei Bleicherden wartet man bis sie „zu Ende gebleicht“ haben. Wichtiger wohl als die Einwirkungs-dauer dürfte bei den Erden die Mahlfeinheit sein.) Bei Bleicherden kann noch eine Komplikation dadurch eintreten, daß verschiedene Erden für einzelne Farbstoffe eines Öles verschiedene selektive Adsorption besitzen können. Innerhalb der einzelnen Erdtypen (Roherde, aufbereitete Erde, erhitzte Erde) sind diese Schwankungen meist jedoch nicht so beträchtlich, um den Vergleich zu verhindern.

Ausführung der Messung.

Wie schon angegeben, finden sich in vegetabilischen Ölen Farbstoffe nebeneinander, die der Farbenskala vom Rot bis zum Grün angehören. Zuverlässige kolorimetrische Messungen an Speiseölen können also, wenn sie Anspruch auf Wissenschaftlichkeit erheben wollen, nur so ausgeführt werden, daß man das weiße Tageslicht durch spektralzerlegtes ersetzt und die Bleichwirkung in bestimmten engen Spektralbereichen ermittelt. In der Ölindustrie wird zwar gelegentlich der Farbwert in der Lovibond-Skala angegeben¹⁴⁾ ¹⁵⁾, nach der man den Farbton einer bestimmten Schichtdicke des Öles durch Zusammensetzung roter, gelber und grüner Farbscheiben verschiedener Helligkeit erzeugt; dieser konventionellen Methode kommt jedoch keine wissenschaftliche Bedeutung zu. Exakte Messungen können nur mit einem Spektralphotometer erfolgen. Für den Gebrauch in der Praxis sind solche Messungen aber zu umständlich und man erreicht damit auch nur eine mangelhafte Genauigkeit.

Es ist uns schließlich gelungen, einen verhältnismäßig einfachen Ausweg zu finden. Für Helligkeitsunterschiede in den einzelnen Farbbereichen ist das menschliche Auge wenig empfindlich, dagegen erkennt jedes Auge leichter Unterschiede in den Abstufungen von Weiß bis Schwarz. Es galt also den Farbeindruck durch einen Helligkeitsunterschied in Grau zu ersetzen, und das gelang mit Hilfe der Photographie. Wir benutzten ein Keilkolorimeter nach Auhenrieth¹⁶⁾, welches ein bequemes Photographieren der Vergleichsfelder erlaubt. Der wesentlichste Bestandteil des Kolorimeters ist ein hohler Glaskeil, der die Vergleichslösung enthält. Durch eine Stellschraube kann er vertikal an der mit der Lösung unbekannten Gehaltes gefüllten Kuvette vorbeigeführt werden. Die Ablesung der Verschiebung erfolgt an einer in 100 Teile geteilten Skala. Die Beobachtung geschieht durch ein rechteckiges Fenster, vor dem durch eine Helmholz'sche Doppelplatte die Farbfelder des Keils und der Kuvette aneinander gerückt werden. Man photographiert nun dieses Fenster mit einer Kamera, deren Optik eine möglichst große Wiedergabe zuläßt. Zur Belichtung dient eine kleine Kohlenbogenlampe von 4–5 Amp. mit Handverstellung; eine Kollektoriinse läßt das Licht parallel auf das Kolorimeter fallen.

Die photographische Abbildung kann direkt auf Bromsilberpapier erfolgen. Die Marke „Atlas, halbmatt, dünn“ der N. P. G. erwies sich als sehr geeignet bei Verwendung eines Methol-Hydrochinon-Entwicklers. Besonders scharfe Kontraste erzielt man, wenn man zunächst auf Celluloidfilme photographiert, hart entwickelt und auf hart arbeitendes Gaslichtpapier abzieht. Bei

¹⁴⁾ Parsons, Fullers Earth 1913.

¹⁵⁾ Bergner, Bleichung von Speiseölen. Seifensieder-Ztg. 1923, 552.

¹⁶⁾ Beschreibung in Stähler, Handbuch d. Arbeitsmeth. 2, 641 [1919].

einiger Übung reichen die auf direktem Wege gewonnenen Bilder aber völlig aus, sie übertreffen an Genauigkeit und Zuverlässigkeit bei weitem alle mit bloßem Auge ausgeführten kolorimetrischen Messungen.

Man photographiert zunächst bei beliebiger Keilstellung und grenzt durch weitere Aufnahmen den richtigen Wert immer enger ein, wozu meist 4–5 Bestimmungen, häufig auch weniger, ausreichen. Es ist leider nicht möglich, hier solche Originalphotogramme wiedergeben, da im Druck die feinen Helligkeitsunterschiede nicht in Erscheinung treten. Je nach der Konzentration der zu messenden Lösung schwankt die Belichtungsdauer zwischen Bruchteilen einer Sekunde und 3 Minuten. Nach einiger Übung konnte eine Messung in etwa 5 Minuten ausgeführt werden, eine Zeit, die man für jede gewöhnliche kolorimetrische Messung, bei mehrmaliger Ablesung auch braucht, ohne dabei die Zuverlässigkeit der objektiven photographischen Methode zu erreichen.

Bevor die Apparatur zu Messungen verwendbar ist, muß zunächst eine Eichung erfolgen. Diese kann unter verschiedenen Gesichtspunkten vor sich gehen. Bei Lösungen, deren färbender Bestandteil einheitlich ist, wird man in der Küvette Verdünnungen der Keillösung geben. Dieses Verfahren gelangte zur Anwendung bei den im nächsten Abschnitt angegebenen Bleichreihen. Die Eichkurven wurden in der Weise aufgenommen, daß als Abszisse die abgelesenen Skalenwerte, als Ordinate die prozentischen Adsorptionen aufgetragen wurden, und zwar bestand in einem Falle die Keillfüllung aus dem Rohöl, im anderen Falle war der Keil zur Erhöhung der Genauigkeit mit dem zur Hälfte verdünnten Rohöl gefüllt. Die Eichkurve muß eine Gerade sein; Abweichungen sind auf unexakte Ausführung des Kolorimeters zurückzuführen, sie können aber auch durch verschiedene Stärke des Glases bei Keil und Küvette bedingt sein, wodurch das photographisch wirksame Licht verschieden große Abschwächungen erfährt.

Zur Durchführung des Gleiche-Leistungs-Verfahrens wählt man einen anderen Weg zur Eichung der Apparatur. Zur Keillfüllung dient wieder das Rohöl oder seine geeignete Verdünnung, in die Küvette dagegen bringt man diesmal Öle, die mit steigenden Prozentsätzen der als Norm gewählten Erde gebleicht wurden.

Werden Erden des gleichen Typs miteinander verglichen, so sind auch die Abweichungen des Farbtöns so gering, daß der photographisch ermittelte Wert als praktisch richtig angesehen werden kann. Ein beim Bleichen zurückbleibender rötlicher Farbton, der den Ölfabrikanten unerwünscht ist, macht sich bei der photographischen Ermittlung besonders stark geltend.

Nachstehend soll ein Beispiel einer solchen Eichung nach dem Gleiche-Leistungs-Verfahren angeführt werden. Es handelt sich um das Verhältnis der Wirkung einer durch Erhitzen auf 600° aktivierte Erde zu der der Roherde. Als Vergleichssubstanz wurde die leidlich aktive, in guter Gleichmäßigkeit erhältliche Fullererde Floridin XXF gewählt. Mit verschiedenen Mengen der Bleicherde wurden nachstehende Zahlenwerte gefunden:

Bleicherde: 1%, 1,5%, 2%, 3%

Skalenwerte: 45 60,5 72,3 80,5.

Trägt man graphisch auf der Abszisse den Prozentsatz an Bleicherde auf, auf der Ordinate die zugehörige Bleichwirkung, ausgedrückt in Skalenwerten, so erhält man die beistehende Eichkurve in Fig. 4, die die übliche Gestalt einer Adsorptionskurve aufweist.

Die nun folgende Messung bezieht sich auf einen Westerwälder Ton, der roh und erhitzt zur Bleichung be-

nutzt wurde. Öl, welches mit 4% rohem Ton gebleicht wurde, lieferte gleiche Helligkeit beim Skalenwert 42, während die gleiche Menge des erhitzten Tones den Skalenwert 81 gab. Aus der in Fig. 4 angegebenen Eichkurve lesen wir nun ab, daß 0,90 bzw. 3,12% Floridin

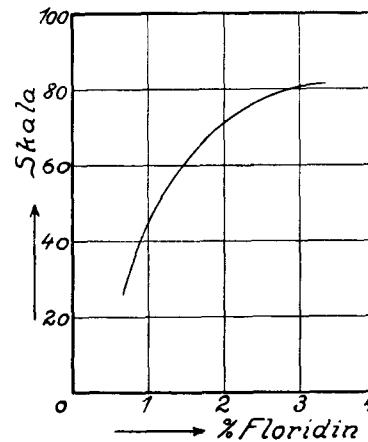


Fig. 4.

dieselbe Bleichwirkung besitzt. Durch das Erhitzen erfuhr der Rohton (bei 4% Erdansatz) eine Steigerung seiner Wirksamkeit auf das 3,47fache, bezogen auf Floridin.

Einige weitere solche Messungen sind in nachstehender Tabelle noch zusammengestellt: Dabei ist zur Erläuterung zu bemerken, daß die in der vorletzten Spalte in Prozenten angegebenen Zahlen bedeuten, daß soviel Prozente Floridin die gleiche Bleichwirkung ausüben, wie die in Spalte 3 angegebene Erdmenge.

Ton	Zustand	Erd- ansatz Proz.	Skalen- wert	Äquiv. Proz. Floridin	Aktiv. bez. auf Florid. Proz.	Aktivierung durch Erhitzen aufs	
						Proz.	Proz.
Zettitzer	roh	4	22	0,375	9,4		
Kaolin	erhitzt	4	59	1,43	31,3	3,38	fache
Wester- wälder Ton	roh	4	42	0,90	22,5		
	erhitzt	4	81	3,12	78,0	3,47	"
Fullerererde	roh	2	28	0,525	26,2		
Merk	erhitzt	2	47	1,05	52,5	2,00	"
Bleichton	roh	2	61	1,52	76		
Hülsen	erhitzt	2	78,2	2,56	128	1,70	"

II. Die Erhitzung der Bleicherden.

a) Chemische Veränderungen.

Wenn auch kein direkter Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung der Bleicherden und ihrer Bleichwirkung zu erkennen ist, so ist doch von vornherein zu vermuten, daß die Änderungen der Bleichwirkung, welche die Erden beim Erhitzen aufweisen, mit irgendeiner chemischen Veränderung des Moleküls parallel gehen. Das bestätigen auch die Versuche. Zunächst waren es deshalb die Wasserabgabe und die Löslichkeit des Tonerdegehaltes der Erden, die in ihrer Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur studiert werden mußten. Die Untersuchungen erstrecken sich aber nicht nur auf die eigentlichen Bleicherden, sondern es wurden auch typische Vertreter der Tone herangezogen, in der Erwartung, daß die Erscheinungen sich bei ihnen in besonderer Form darbieten werden.

Über die Veränderungen und den Zerfall des Tonsubstanzmoleküls bei der Erhitzung hat zuerst A. N. Sokoloff^{16a)} grundlegend berichtet. Er erhitze Kaolin 1 bzw. 5 Stunden lang bei steigenden

^{16a)} Tonind.-Ztg. 1912, II, Nr. 81.

Temperaturen und bestimmte den Gewichtsverlust; so dann behandelte er die Probe mit verdünnter Salzsäure und ermittelte die dabei in Lösung gegangene Tonerde. Nach dem von ihm entworfenen Diagramm Fig. 5 erfolgt die Hauptentwässerung zwischen 450 und 550°; gleichzeitig hiermit geht die anfangs unlösliche Tonerde in leichtlösliche Form über, das Kaolinmolekül zerfällt

dauer, bei kurzer Erhitzungsdauer ähnelt der Kaolinerfall einer Phasenumwandlung, bei langer Einwirkung verliert die Entwässerung den Charakter eines chemischen Prozesses (vgl. Tammann und Pape). Hieraus ergibt sich eine außerordentlich große Mannigfaltigkeit der Untersuchungsmöglichkeiten, sowohl hinsichtlich des Temperaturanstieges wie des zeitlichen Verlaufes. Wir haben nachstehend nur die Veränderungen berücksichtigt, die der Temperaturanstieg bewirkt, wenn die Zeit konstant gehalten wird. Die Erhitzungsdauer betrug stets 1 Stunde.

Die Bestimmung der Wasserabgabe und der löslichen Tonerde kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Sokoloff (l. c.) erhielt 1 g des Kaolins auf einem Tiegeldeckel in einer elektrischen Muffel, wog zurück und bestimmte die lösliche Tonerde dadurch, daß er 25–30 ccm 6%iger Salzsäure 2 Stunden lang auf das Erhitzungsprodukt einwirken ließ. Keppler¹⁸⁾ behandelte die Rohtone und Kaoline mit 10%iger Salzsäure 4 Stunden lang im Rückflußkühler. Wohlin¹⁹⁾ bestimmte bei seiner „Thermischen Analyse der Tone“ nur die Wasserabgabe, und zwar durch Erhitzen und Zurückwägen der Tiegel.

Da es für die vorliegende Untersuchung notwendig war, daß die Erhitzungsprodukte nachher noch auf ihre Bleichwirkung geprüft werden sollten, und daß anderseits auch die chemischen Eigenschaften der Erhitzungsprodukte ermittelt werden mußten, so wurde ein anderer Weg zur Bestimmung des Glühverlustes eingeschlagen. Zur Erhitzung bis auf 400° wurden 5–10 g der Erden im

Porzellantiegel im Aluminiumblock erhitzen, zur Erhitzung über 450° wurden die Erden in einem weiten Tammann-Rohr in einem stehenden Widerstandsofen auf die gewünschte Temperatur gebracht. Das Thermoelement steckte in einem Porzellanschutzrohr und diente zur gelegentlichen Durchmischung. Der Beginn des Erhitzens wurde von dem Zeitpunkte an gerechnet, bei dem die Erde die gewünschte Temperatur erreicht hatte. Die Wasserabgabe wurde nicht in der Weise ermittelt, daß man die abgewogene Menge des Rohtons nach der Erhitzung zurückwog, sondern eine bestimmte Menge des Erhitzungsproduktes wurde eingewogen und durch einstündiges Glühen bei 1000° die Menge des noch vorhandenen Wassers ermittelt. Die Wasserabgabe ist also die Differenz zwischen dem Glühverlust des Rohtones (bei 110° getrocknet) und dem des Erhitzungsproduktes.

Zur Bestimmung der löslichen Tonerde wurden 0,5 g Substanz in einem 150 ccm-Rundkolben mit 20 ccm 2n-Salzsäure am Rückflußkühler 1 Stunde lang schwach gekocht, filtriert, das Filtrat zur Abscheidung der Kieselsäure verdampft, wieder filtriert, Eisen und Aluminium mit Ammoniak gefällt, und diese als Summe von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ zur Wägung gebracht. Zur Eisenbestimmung wurden die beiden Oxyde mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht und das Eisen nach Zimmermann titriert. Die Methode gab gut reproduzierbare Werte.

Die chemische Zusammensetzung der später verwendeten Materialien ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

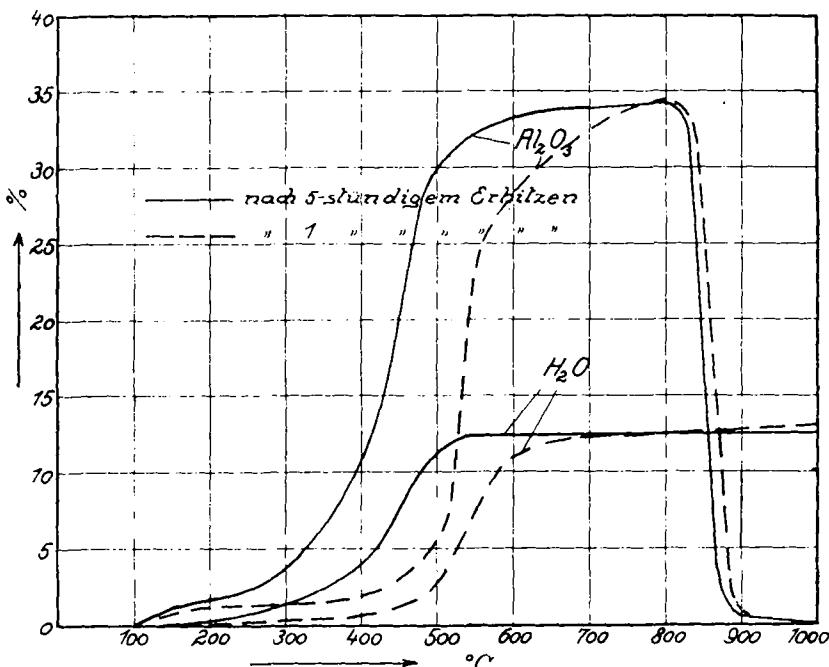


Fig. 5.

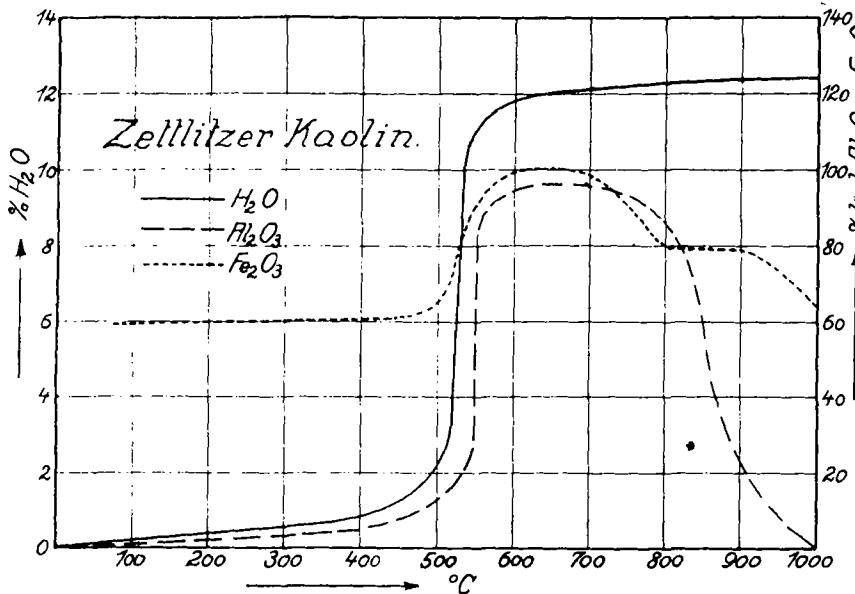


Fig. 6.

also. Oberhalb 850° beginnt die Tonerde wieder unlöslich zu werden, ein Vorgang, der bei 900° beendet ist. Weiteres Material über die Wasserabgabe des Kaolins ist in der Arbeit von G. Tammann und W. Pape¹⁷⁾ zusammengetragen. Wie sich noch später zeigen wird, läuft die Hauptaktivierung der Erden der Hauptentwässerung parallel.

Bei der Entwässerung des Tones handelt es sich nicht um Gleichgewichtsverhältnisse. Der Zerfall des Moleküls geht in einem Temperaturintervall vor sich, das sich auch durch bevorzugte Wasserabgabe auszeichnet; dieses Intervall verschiebt sich mit der Erhitzungs-

¹⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 127, 43 [1923].

¹⁸⁾ Ber. Dtsch. Keram. Ges. 3, 257.

¹⁹⁾ Sprechsaal 46, 718 [1913].

Nr.	Bezeichnung	H ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
1	Zettlitzer Kaolin	13,50	46,7	—	38,74	0,57	0,09	—
2	Westerwälder Ton	13,7	46,1	—	39,1	1,49	0,37	Sp.
3	Bleichton Hülsen	11,62	49,6	1,97	33,9	2,20	0,64	0,06
4	Bleicherde Bunzlau	11,94	49,15	1,01	35,4	2,63	0,16	—
5	Deutsche Fullererde Lunit	10,04	—	—	—	—	—	—
6	Floridin XXF	14,62	56,68	—	16,4	3,25	2,64	3,97
7	Fullererde Merck	11,94	—	—	—	—	—	—

Der Zettlitzer Kaolin stammte von den Zettlitzer Kaolinwerken A.-G. Zettlitz; der Westerwälder Ton von der Westerwälder Tonindustrie G. m. b. H. Breitscheid-Dillkreis; der Bleichton Hülsen von der Bergwerks-Gesellschaft Hülsen; die Bunzlauer Bleicherde von Gebrüder Lengersdorff, Bunzlau; die Deutsche Fullererde Lunit von der Andernacher Nährmittelfabrik, Andernach; Floridin XXF von der Floridin Comp. Warren Pa.; die Fullererde Merck von der Firma Merck, Darmstadt.

Mit den vorgenannten Materialien wurden nun Versuchsreihen über den Einfluß des Erhitzens auf die Wasserabgabe und auf die Veränderung der Löslichkeit

1. Zettlitzer Kaolin.

Erhitzungs-temp. Grad	Glüh-verlust Proz.	Faktor	Gelöstes Eisenoxyd mg in 0,5 g	Gelöste Tonerde mg in 0,5 g	Proz.
100	0,0	1,00	1,7	59,6	0,3
500	2,4	0,976	1,9	65,0	18,5
550	11,5	0,885	2,4	74,5	201,6
600	11,86	0,881	3,2	98,9	202,4
700	12,3	0,877	3,2	98,5	209,0
800	13,0	0,870	2,6	79,4	199,6
900	13,5	0,865	2,6	78,9	57,4
950	13,5	0,865	2,4	72,8	2,3
					1,0

Hierzu Kurvenblatt 6.

2. Westerwälder Ton.

Erhitzungs-temp. Grad	Glüh-verlust Proz.	Faktor	Gelöstes Eisenoxyd mg in 0,5 g	Gelöste Tonerde mg in 0,5 g	Proz.
100	0,00	1,00	0,9	12,0	4,9
450	2,00	0,980	1,7	22,3	10,7
500	3,00	0,969	2,6	33,8	49,0
550	10,54	0,895	7,0	83,5	197,0
600	11,74	0,883	7,8	86,5	200,9
700	12,72	0,873	7,9	92,4	207,0
800	13,20	0,868	8,6	100,0	204,6
900	13,68	0,863	6,2	71,5	181,2
950	13,68	0,863	1,5	17,4	7,9
					3,49

Kurvenblatt 7 gibt obige Zahlen graphisch wieder.

3. Bleichton Hülsen.

Erhitzungs-temp. Grad	Glüh-verlust Proz.	Faktor	Gelöstes Eisenoxyd mg in 0,5 g	Gelöste Tonerde mg in 0,5 g	Proz.
100	0,00	1,00	3,0	26,6	25,2
400	1,22	0,988	3,4	29,7	27,1
450	1,68	0,983	4,1	36,0	30,8
500	3,88	0,961	8,6	73,0	84,9
550	9,02	0,910	11,6	93,8	153,6
600	9,46	0,905	12,4	100	157,4
700	10,52	0,895	12,4	98,8	160,1
800	11,06	0,889	11,8	98,1	167,9
900	11,62	0,884	2,6	20,5	5,7
950	11,62	0,884	1,9	14,6	1,9
					1,00

Die gefundenen Ergebnisse zeigt Kurvenblatt 8.

4. Bleicherde Bunzlau.

Erhitzungs-temp. Grad	Glüh-verlust Proz.	Faktor	Gelöstes Eisenoxyd mg in 0,5 g	Eisenoxyd Proz.	Gelöste Tonerde mg in 0,5 g	Tonerde Proz.
100	0,00	1,00	2,2	16,8	13,6	7,7
400	1,06	0,99	3,5	26,4	29,7	16,6
450	1,66	0,983	4,7	35,1	30,9	17,2
500	3,38	0,966	7,9	58,5	63,1	34,5
550	6,40	0,936	9,6	68,8	109,1	57,8
600	8,68	0,913	13,5	94,0	145,7	75,1
700	10,80	0,892	14,3	97,0	163,2	82,3
800	11,30	0,887	14,6	99,3	174,2	87,3
900	11,94	0,880	3,4	22,9	21,9	10,9
950	11,94	0,880	1,5	10,0	0,9	0,45

von Tonerde und Eisenoxyd ausgeführt, deren Ergebnisse in nachstehenden Tabellen zusammengefaßt und in den dazu gehörigen Kurvenblättern graphisch zur Darstellung gebracht sind.

Zu den Tabellen ist nur noch ein Wort über die Bedeutung des Wortes „Faktor“ in Spalte 3 zu sagen; dieser dient zur Reduktion des aus dem Erhitzungsprodukt gelösten und bestimmten Al₂O₃ bzw. Fe₂O₃ auf den Rohton.

In Kurvenblatt 9 sind die Ergebnisse graphisch aufgezeichnet.

Überblickt man jetzt die in den vier Kurven dargestellten Versuchsergebnisse, und nimmt man dabei das Verhalten des Zettlitzer Kaolins als Norm an, so zeigt sich bei diesem eine ganz charakteristische steile Entwässerungskurve zwischen 500 und 550 °. Der Westerwälder Ton und der Bleichton Hülsen zeigen schon eine deutliche Verflachung der Entwässerungskurve, die bei der Bunzlauer Erde noch viel auffälliger wird.

Der Entwässerung entsprechend verläuft das Löslichwerden der Tonerde. In bezug auf die Angreifbarkeit des Rohproduktes unterscheiden sich der Kaolin und der Westerwälder Ton einerseits von den beiden Bleichtonen andererseits. Während bei den beiden ersten das Rohprodukt kaum angegriffen wird, gehen bei letzterem schon beträchtliche Mengen Tonerde in Lösung. Ein scharf ausgeprägtes Maximum der Löslichkeit ist bei keinem Tone vorhanden, sie sind alle zwischen 700 und 800 ° am leichtesten angreifbar. Kaolin und Westerwälder Ton geben aber auf 900 ° erhitzt noch wesentliche Mengen Tonerde in Lösung ab, während die Bleichtone bei dieser Temperatur schon wieder fast unangreifbar geworden sind. Vollkommene Löslichkeit wurde in keinem Falle erreicht, die maximale Löslichkeit ist jedoch um so kleiner, je größer der Angriff bei niedriger Temperatur ist.

Nebenbei soll hier auch noch auf den Verlauf der Eisenoxydkurven hingewiesen werden, welche zeigen, daß das Löslichwerden des Eisenoxyds in einer gewissen

5. Floridin XXF.

Erhitzungs-temp. Grad	Glüh-verlust Proz.	Faktor	Gelöstes Eisenoxyd mg in 0,5 g	Eisenoxyd Proz.	Gelöste Tonerde mg in 0,5 g	Tonerde Proz.
100	0,00	1,00	11,6	71,4	64,9	79,0
300	2,37	—	—	—	—	—
400	5,96	0,940	13,1	75,6	69,6	79,8
500	7,86	0,921	13,5	76,3	71,1	79,8
600	9,76	0,902	18,8	76,6	72,9	80,2
700	11,08	0,889	14,2	77,5	85,3	92,3
800	13,48	0,865	14,6	77,5	85,9	90,5
900	14,62	0,854	10,6	55,7	54,0	56,4
950	14,62	0,854	8,6	45,3	48,0	50,0

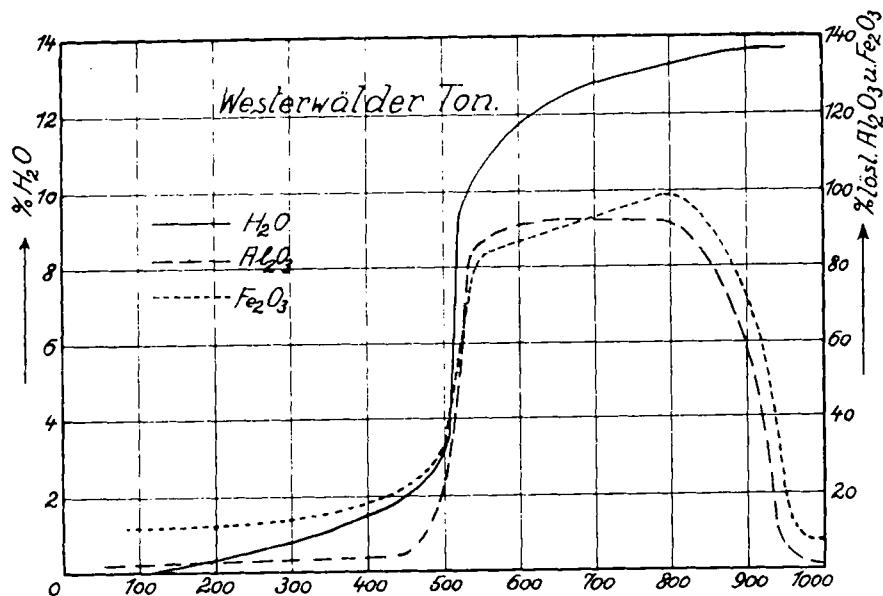


Fig. 7.

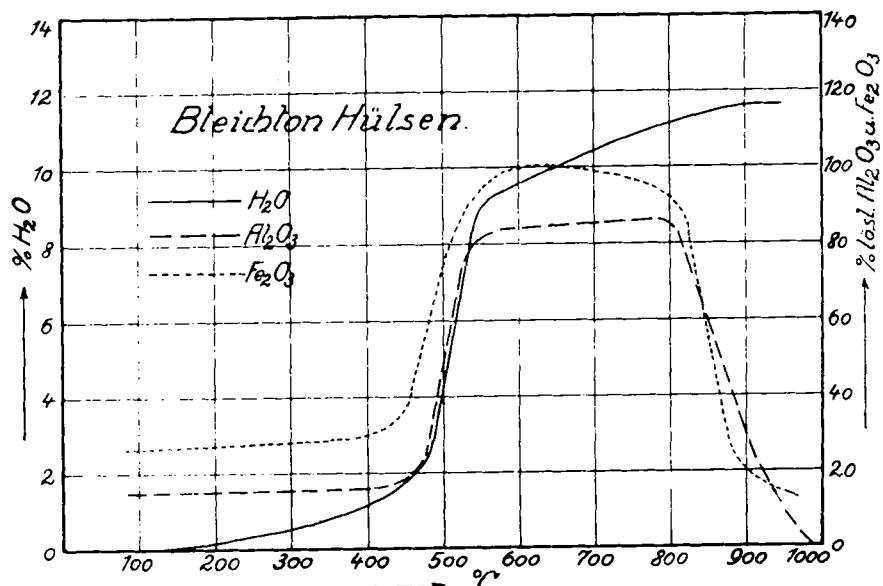


Fig. 8.

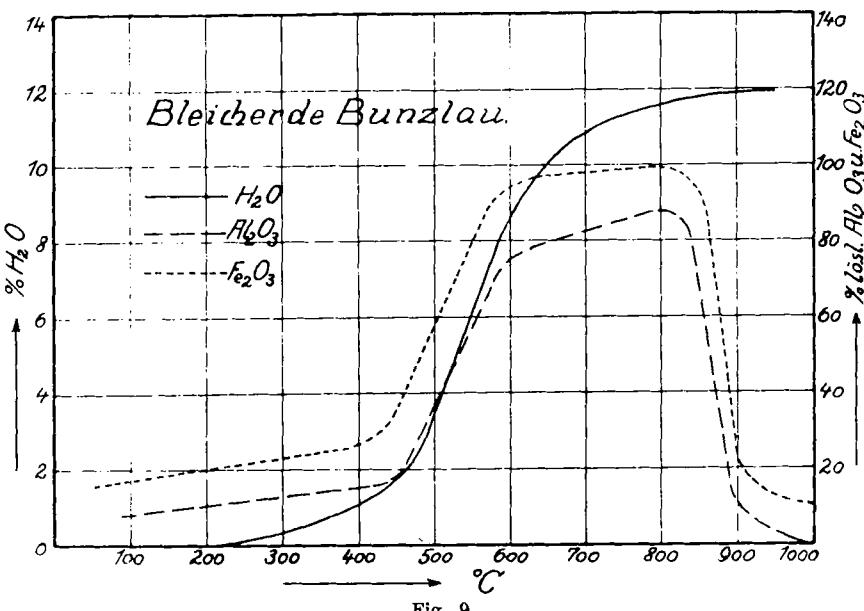


Fig. 9.

Parallele zur Tonerde steht. Keppeler²⁰⁾ hatte schon die Vermutung ausgesprochen, daß Eisenoxyd konstitutionell in der Tonsubstanz gebunden sein müsse; wir haben das durch unsere Versuche bestätigen können²¹⁾.

Im Anschluß an diese Untersuchungen an Körpern von ausgesprochenem Toncharakter wurde nun auch noch eine amerikanische Fullererde Floridin XXF in derselben Weise untersucht.

Die Ergebnisse sind in Kurvenblatt 10 graphisch aufgezeichnet. Das Kurvenbild weist einen ganz abweichenden Verlauf der Entwässerungs- und Löslichkeitskurven auf. Nun zeigt zwar die Analyse der Fullererde, daß der Tonerdegehalt nur halb so groß ist wie bei den Tonen, dafür aber fast 4% Magnesiumoxyd vorhanden sind; diese Abweichungen dürften aber kaum beträchtlich genug sein, um der Fullererde ein so grundverschiedenes Verhalten zu erteilen. Die Fullererde gibt, von kleinen Schwankungen abgesehen, ihr Wasser geradlinig in direkter Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur ab; bei den Tonen dagegen findet die hauptsächliche Wasserabgabe im Temperaturintervall von 450–550° statt, wo wir einen Zerfall des Tonmoleküls $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ annehmen. Die Wasserabgabe bei der Fullererde deutet auf einen geartigten Charakter dieser Substanz. Auch die Löslichkeiten von Tonerde und Eisenoxyd sind ganz andere; schon im Rohprodukt sind etwa vier Fünftel lösbar, die Löslichkeit bleibt bis über 600° konstant, weist dann ein kleines Maximum auf und fällt über 800° herunter. Selbst bei 950° waren noch 50% in Lösung zu bringen.

6. Fullererde Merck.

Erh. Temp. Grad: | 100 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800
Prozent H_2O : | 0,00 | 1,29 | 2,06 | 3,02 | 4,88 | 9,12 | 11,94

Bei dieser Erde ist systematisch nur die Entwässerung verfolgt worden, während die Löslichkeit für $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ nur bei einigen Temperaturen bestimmt wurde; diese betrug für 0,5 g Erhitzungsprodukt bei 100° 60,5 mg, bei 400° 66,8 mg, bei 700° 99,1 mg. Das Schaubild 11 zeigt eine langsame Wasserabgabe bis 550° und eine schnellere zwischen 550 und 750°; beide Kurvenstücke sind geradlinig. Diese Fullererde zeigt also ein dem Floridin ähnliches Verhalten.

7. Deutsche Fullererde Lunit.

Auch von dieser Fullererde wurde nur die Entwässerungskurve aufgenommen, sie ergab:

Erh. Temp. Grad: | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900
Prozent H_2O : | 0,92 | 2,70 | 7,56 | 8,24 | 8,92 | 10,04

²⁰⁾ Sprechsaal 58, 614 [1925].

²¹⁾ Sprechsaal 59, 607 [1926].

Die Entwässerungskurve dieser Erde ist in Schaubild 12 wiedergegeben. Sie zeigt deutlich, daß im Lunit ein typischer Vertreter eines Ton es vorliegt, bei dem die Hauptwasserabgabe bei 450 und 550° erfolgt. Wenn Decker²²⁾ behauptet, daß diese Erde eine „deutsche Fullererde“, und mit den amerikanischen Fullerden als wesensgleich zu betrachten sei, so ist das, wie erwiesen, ein Irrtum.

Als Gesamtergebnis dieser Untersuchungen stellt sich heraus, daß die deutschen Bleicherden ein dem Kaolin ähnliches Verhalten aufweisen, während sich dieselben Erscheinungen bei den Fullerden nicht wiederfinden. Wie weit die Bleichwirkung den chemischen Veränderungen parallel geht, soll im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

b) Die Bleichwirkung der erhitzten Erden.

Diese Messungen wurden in der früher angegebenen Weise ausgeführt.

Bei den nachstehenden Bleichungen wurde frisches Sojaöl benutzt, und zwar gelangte bei Zettitzer Kaolin und Westerwälder Ton 2% Erde zum Ansatz, nur wurde bei den genannten beiden Tonen in Anbetracht ihrer geringen Wirksamkeit im Gebiet von 100—500° mit 4% Erdansatz gearbeitet. Der Verlauf der Kurven wird selbstverständlich bei anderen Ölen ein anderer sein; auch höhere Sätze an Bleicherden verschieben, wie die nächsten Kurven zeigen, die Verhältnisse.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse der Bleichungsversuche an verschiedenen Erden zusammengestellt, wobei bei den einzelnen Temperaturen die Adsorption in Prozenten angegeben ist.

Zu den beiden Reihen mit Kaolin und Westerwälder Ton ist zu bemerken, daß die in Klammern stehenden Werte Messungen mit 2% Erdansatz darstellen, während sich die anderen nicht eingeklammerten Zahlen auf Bleichungen mit 4% beziehen.

Das Ergebnis dieser fünf Bleichreihen ist in den Kurvenblättern 13—17 schaubildlich zur Darstellung gebracht.

Aus den Schaubildern ergibt sich, daß bei allen geprüften Substanzen sich ein Maximum der Bleichwirkung bei 600° zeigt, ausgenommen davon ist nur der Kaolin, wo das Maximum bei 700° auftritt und die Bunzlauer Erde, bei der das Maximum schon bei 550° beginnt. Die beträchtliche Steigerung der Aktivität der Erden durch Erhitzung ist ja auch aus der S. 346 mitgeteilten Tabelle ersichtlich. Die Aktivierung steigt bei Zettitzer Kaolin und Westerwälder Ton in einem fast kontinuierlich verlaufenden Kurvenzuge an, dagegen weisen die

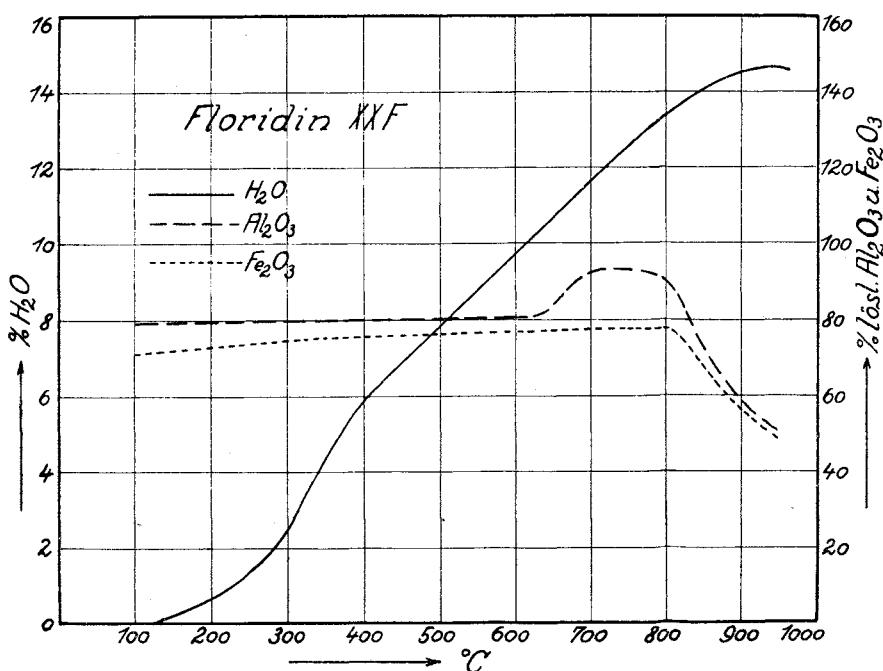


Fig. 10.

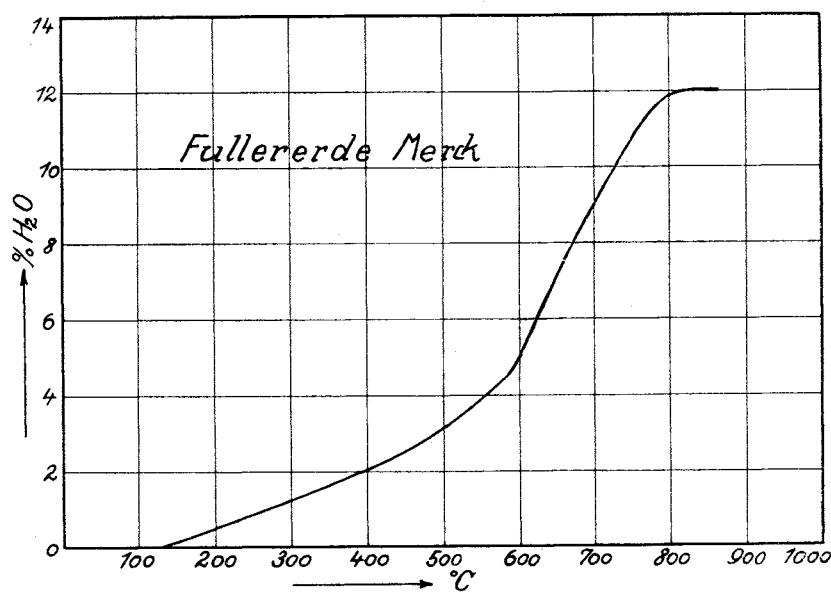


Fig. 11.

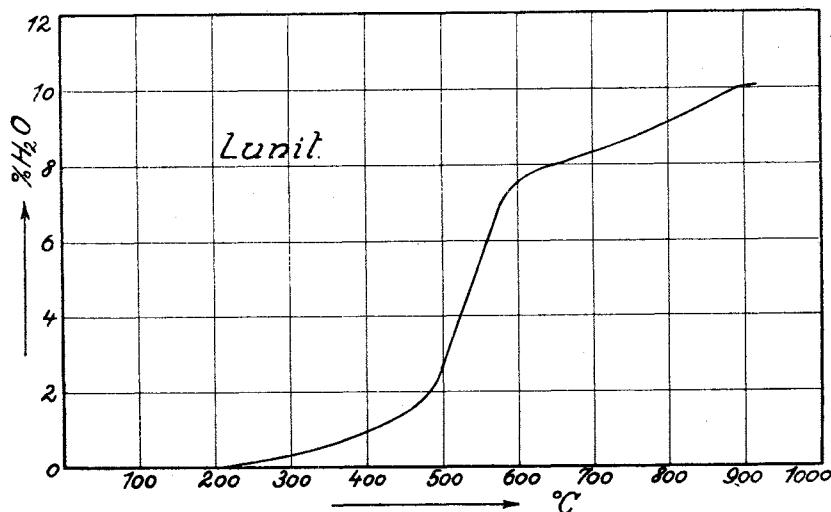


Fig. 12.

²²⁾ Seifensieder-Ztg. 52, 754 [1925].

	Zettlitzer Kaolin	Westerw. Ton	Bleichton Hülsen	Bleicherde Bunzlau	Deutsche Fullererde Lunit
Erb. Temp. Grad	Adsorption Proz.	Adsorption Proz.	Adsorpt. Proz.	Adsorpt. Proz.	Adsorpt. Proz.
100	19	40 (29,5)	58,5	68,5	26,5
200	25	49 —	69,5	70,5	31,5
300	31	— —	69,5	72,5	50,5
400	—	60,5 —	69,0	72,5	55,5
450	37	70,3 —	72,5	72,5	57
500	—(31)	74,6(59,5)	73,5	72,5	61,5
550	— —	— (68,5)	73,5	75,0	62,3
600	—(37)	— (72,3)	75	73,0	66,5
650	—(40)	— —	—	—	—
700	—(41)	— (69)	72	71	63,5
750	—(34)	— —	—	—	—
800	—(34)	— (63)	72	70	63,7
900	—(25)	— (52)	56,5	53	33
950	— —	— —	33	19	—

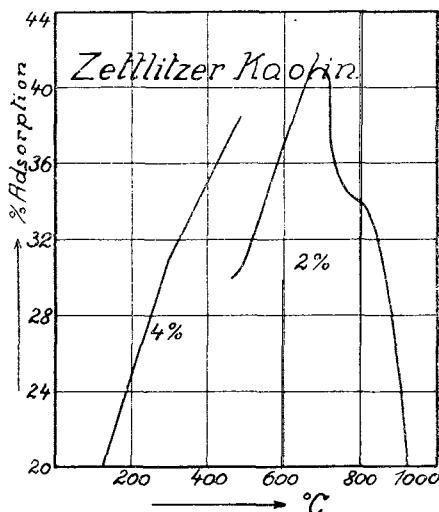


Fig. 13.

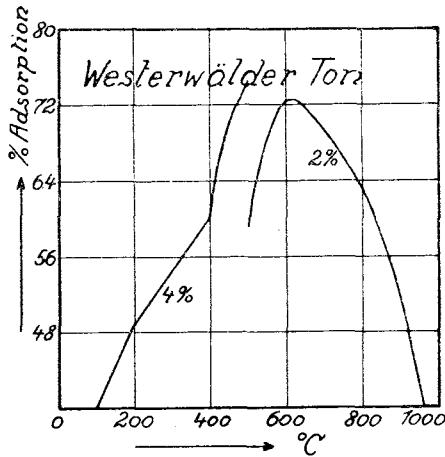


Fig. 14.

drei Bleichtone auffällige Unstetigkeiten auf. Die Aktivität steigt im allgemeinen bis 300° rapid an²³⁾, bleibt dann bis 400° (bei Bunzlauer Erde sogar bis 500°) konstant, dann folgt der Anstieg zum Maximum. Über 700° sinkt die Aktivität etwas, bleibt aber immer noch höher (ausgenommen Bunzlauer Erde) wie der Wert bei 400° . Bei 900° wird etwa die Wirksamkeit des Ausgangsproduktes wieder erreicht.

Sucht man nun nach Beziehungen zwischen dem

²³⁾ Bei der Bunzlauer Erde scheint beim Darren des Rohtons eine Temperatur von 200° erreicht oder überschritten zu sein, daher die schlechte Anfangsaktivität bis 300° .

Verlauf der Bleichwirkung und den chemischen Veränderungen, so ist zunächst festzustellen, daß die beträchtliche Aktivierung bis zu 400° nicht mit einem chemisch erfaßbaren Vorgange zusammenhängen kann. Die vermutliche Ursache wird später erläutert. Dagegen entspricht der Anstieg der Aktivität zwischen 450 und 600° der Erscheinung, die wir als Zerfall des Tonmoleküls ansprechen. Zwischen 800 und 900° sinkt dann mit der Abnahme der Löslichkeit der Tonerde auch

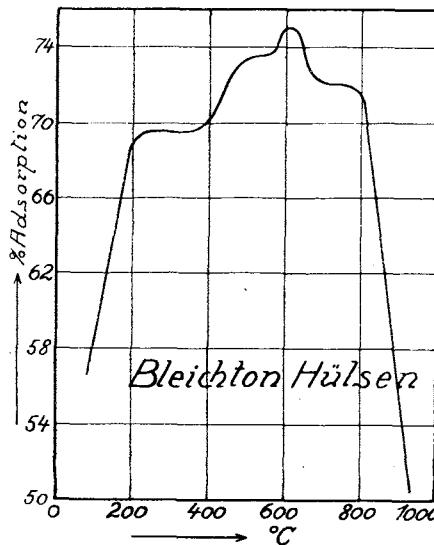


Fig. 15.

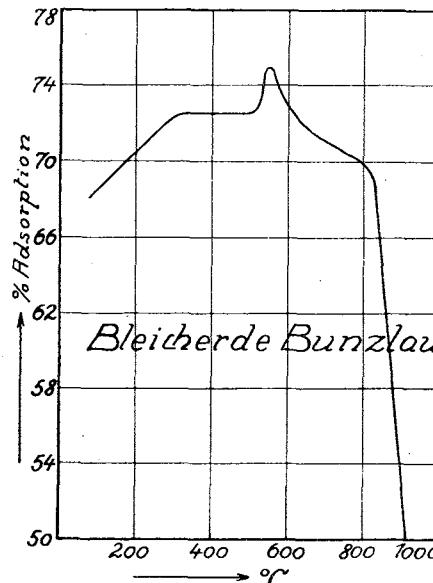


Fig. 16.

wieder die Aktivität. Für das Maximum der Aktivität liefert die Löslichkeit allerdings kein Analogon.

Ganz allgemein deckt sich also bei Bleicherden von Toncharakter der Verlauf der Aktivität (gemessen am Pflanzenöl) im Temperaturbereich von 450 – 950° weitgehend mit den chemischen Veränderungen, die ihren Ausdruck in der Löslichkeit der Tonerde finden. Der Lunit weist nicht nur nach seiner Entwässerungskurve Toncharakter auf, sondern auch die Kurve seiner Aktivierbarkeit reiht ihn vollständig in die deutschen Bleichtone ein; die Behauptung Decker's, daß der Lunit wesensgleich mit der Fullererde sei, entspricht demnach nicht den Tatsachen.

Zum Vergleich mit den Bleichtönen wurden nun auch die Aktivierungskurven der amerikanischen Fullererde Floridin XXF, der Fullererde Merck und schließlich der Bayrischen Edelerde Terrana aufgenommen. Die Zahlenwerte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

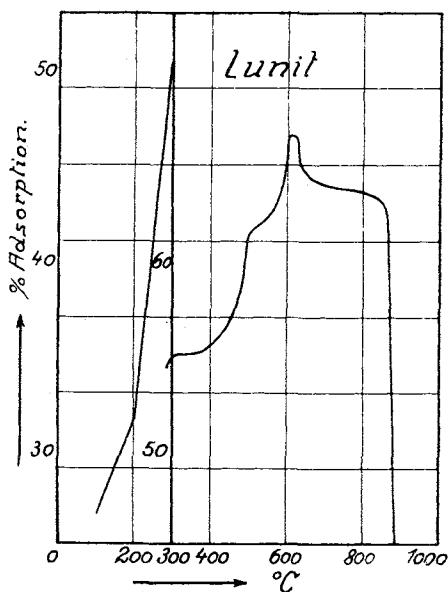


Fig. 17.

Genau wie das chemische Verhalten der Fullererde ein durchaus anderes war wie das der Tone, so ist auch der Verlauf ihrer Aktivierung ein ganz anderer. Beim Floridin ist das Maximum bei 600° überhaupt nicht vorhanden, dagegen wird die stärkste Aktivierung schon

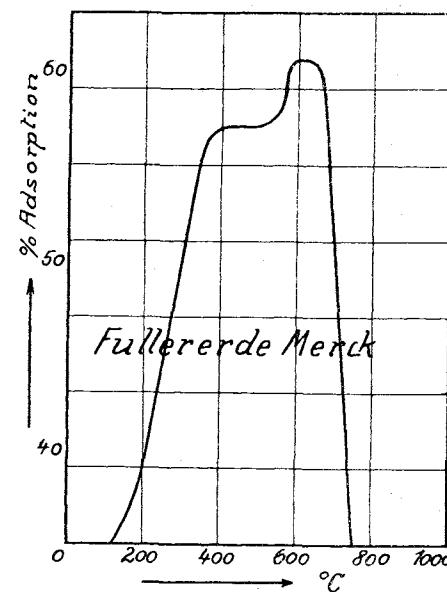


Fig. 19.

Erh. Temp. Grad	Floridin XXF	Fullererde Merck	Edelerde Terrana
	Adsorption Proz.	Adsorption Proz.	Adsorption Proz.
100	72,0	34,5	72
200	75,5	39	79,7
300	76,3	50	79,7
400	75,3	57	77,8
450	73,7	—	—
500	73,3	57	75,7
550	69,5	—	—
600	69,7	60,5	75,1
700	69,7	49	70,5
800	15	12	30,0
900	7	—	—

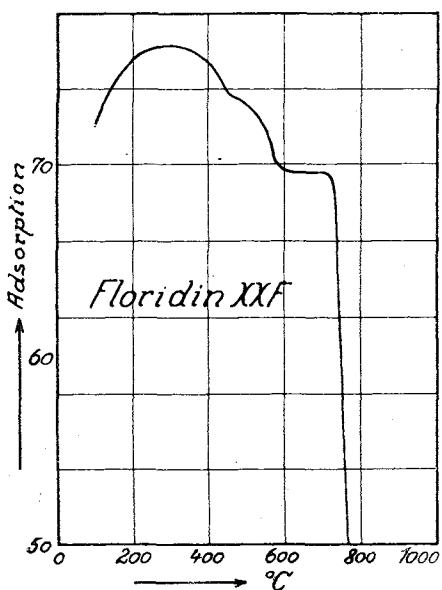


Fig. 18.

Die entsprechenden Kurvenbilder sind in den Fig. 18—20 veranschaulicht.

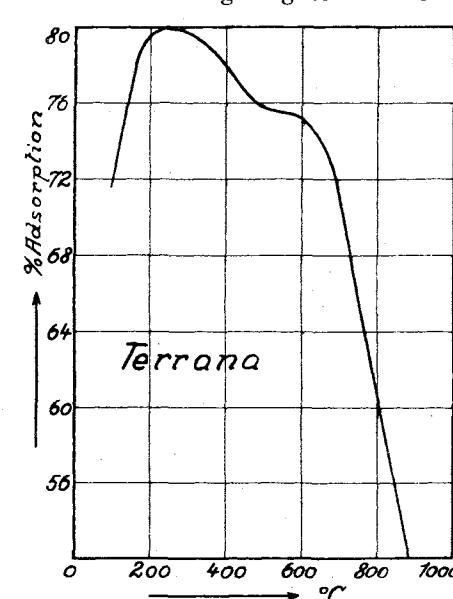


Fig. 20.

²⁴⁾ Vgl. Echart, Ztschr. angew. Chem. 39, 332 [1926].

ansatz. Die folgende Tabelle und die dazu gehörigen Kurven 21—23 verdeutlichen die Ergebnisse.

	Lunit	Bleichton Hülsen	Fullererde Merck	Terrana
Erh. Temp. Grad	Adsorption Proz.	Adsorption Proz.	Adsorption Proz.	Adsorption Proz.
100	79	74,5	73	82
200	82	—	72,5	78
300	82	—	68	78
400	83	77,5	58,5	77,5
500	72	68	58	76,5
600	74	70	63	—
700	65,3	—	55	—
800	62,5	—	18	—
900	33	—	—	—

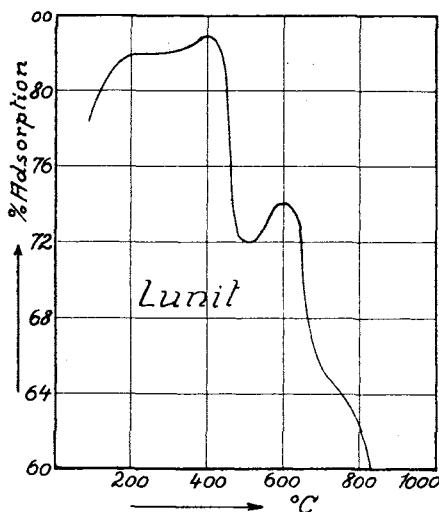


Fig. 21.

Der Verlauf der Kurven zeigt, daß die Tone bis 400 ° einen kleinen Anstieg ihrer Aktivität gegen Farbstofflösungen erfahren, während die Fullererde schon durch Erhitzen über 200 °, ebenso die bayrische Edelerde Terrana in ihrer Adsorptionsfähigkeit beträchtlich geschädigt wird. Fullererden werden schon bei 800 ° inaktiv, während Tone erst über 900 ° völlig inaktiv werden.

III. Theoretische Vorstellungen über die Bleichwirkungen.

Im Verlaufe der Arbeit sind ein Fülle von Erscheinungen zutage getreten, für die eine Deutung versucht werden soll.

Daß die Wirkung der Bleicherden ein rein physikalischer Vorgang ist, steht wohl allgemein fest. Durch unsere Aufnahme der Adsorptionskurven mit verschiedenen Erden an Pflanzenölen und Farbstofflösungen wird erwiesen, daß der Bleichprozeß sich in den Rahmen der bekannten Adsorptionserscheinungen einfügt. Damit sind aber noch nicht alle Erscheinungen erklärt. Es sei nur an die auffällige Tatsache erinnert, daß bei einem Rohton durch Erhitzen auf 600 ° die Aktivität gegenüber Sojaöl gesteigert wird, während sie für Farbstofflösungen abnimmt. Für eine Erklärung darf also nicht nur die Natur der Bleicherde (des Adsorbenden), sondern es muß auch die des Öles (des Adsorptivs) in Betracht gezogen werden.

In bezug auf das Adsorptiv müssen wir annehmen, daß sich in einem rohen Pflanzenöl die färbenden Bestandteile in einem anderen Lösungszustande befinden als in einem Paraffinöl. Während letzteres den Farbstoff in kristalloider, also kleinmolekularer (im physika-

lischen Sinne) Aufteilung enthält, so ist ein rohes Pflanzenöl reich an kolloiden Schleim- und Eiweißkörpern (rohes Sojaöl enthält bis 1,2% Eiweiß), die bei der Bleichung mit ausgeflockt werden. Die Schleimstoffe sind vielleicht selbst Träger der Farbe, oder sie dienen den Farbstoffen als Schutzkolloide. Man muß also wohl das Adsorptiv des Pflanzenöls als ein großmolekulares Gebilde ansehen.

Rohton, Fullererde und Edelerde verdanken ihre Wirksamkeit zweifellos der besonderen Struktur ihrer Oberfläche; wir müssen uns die einzelnen Partikelchen als (wasserarme) Gele verschiedener Größe vorstellen; je aktiver die Erde ist, um so größer der Dispersitätsgrad der Partikelchen, um so größer auch ihre Oberfläche.

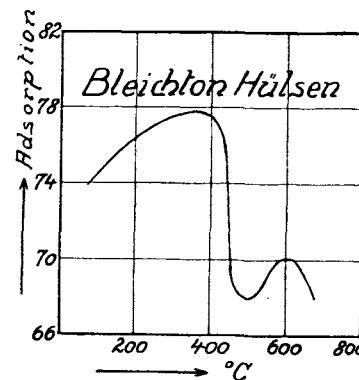


Fig. 22.

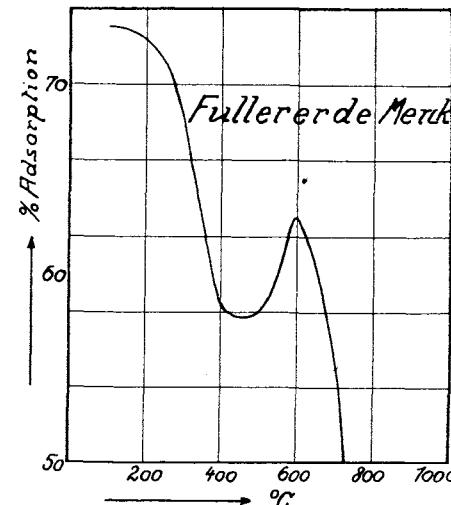


Fig. 23.

Vermutlich treten bei den Adsorptionen in Farbstofflösungen und Pflanzenölen dieselben Erscheinungen auf, die Zsigmondy²⁵⁾ bei dem Verhalten getrockneten Kieselsäuregels gegen kristalloid gelöste Farbstoffe und Sole verschiedener Kolloide beobachtet hat: das Kieselsäuregel färbte sich mit diffundierenden Farbstoffen an, dagegen war Kolloidteilchen der Eintritt in das Gelgerüst verwehrt, wobei sich die Oberfläche mit einer halbfesten Kolloidschicht bedeckte. Wir nehmen also in unserem Falle bei den Farbstoffen außer einer Hülleadsorption noch eine Capillaradsorption an, so daß die Farbstoffe also eine viel größere wirksamere Oberfläche vorfinden, als das Adsorptiv des Pflanzenöls.

Bezüglich des Adsorbenden müssen wir annehmen, daß die aufbereiteten Erden zum größten Teil aus solchen Gelen der geschilderten Eigenschaft bestehen, wäh-

²⁵⁾ Kolloidchemie 1918, S. 236.

rend die Töne neben diesen Gelen noch viel unwirksame Bestandteile enthalten. Im Rohzustande weisen die Bleicherden eine zusammenhängende Oberfläche auf, wirksam für Farbstoff und Pflanzenkolloid; das von feinen Kapillaren durchsetzte Innere ist allein wirksam für Farbstoffe und deshalb für ihre Adsorption von großer Bedeutung.

Da bei den Tonen beim Erhitzen auf 300—400° ein konstitutioneller Eingriff nicht nachweisbar ist, so ist die Steigerung der Aktivität offenbar nur darauf zurückzuführen, daß die Partikelchen teilweise von adsorbiertem Wasser befreit werden, wodurch die Oberfläche befähigt wird, andere Adsorptive aufzunehmen. Bei den Tonen findet sich diese Steigerung sowohl bei Pflanzenöl wie bei Farbstofflösungen; bei Fullererden und Edelerden nur bei Pflanzenölen.

Weiter muß man annehmen, daß zwischen 400 und 500°, bevor noch der Zerfall des Moleküls stattfindet, die ursprüngliche Feinstruktur der Partikelchen unter Erweiterung der Kapillaren zerstört wird. Diese Verkleinerung der Oberfläche veranlaßt bei den Farbstoffadsorptionen den steilen Abfall der Adsorptionskurve. Bei der Adsorption im Pflanzenöl äußert sich dies als kleiner Anstieg. Wenn nun bei 600° der Zerfall des Tonmoleküls erfolgt und die Hauptmenge des Wassers ausgetrieben ist, ist von dem ursprünglichen Gebilde nur noch das Gerüst, d. h. ein Hohlraumsystem vorhanden, dessen Oberfläche zwar, absolut genommen, kleiner ist als das des Ausgangsproduktes, dafür aber durch Erweiterung der Kapillaren für die Adsorption der Pflanzenkolloide günstiger geworden ist.

Diese Erscheinungen treten nur bei den Tonen auf, weil diese beim Erhitzen besonderen chemischen Veränderungen ausgesetzt sind. Bei den Fullerden treten diese Erscheinungen nicht auf, dementsprechend ist auch der Verlauf der Aktivität ein anderer. [A. 287.]

Analytisch technische Untersuchungen.

Die Anwendbarkeit potentiometrischer Titrierungen in der technischen Analyse¹⁾

von FRIEDRICH L. HAHN, Frankfurt a. M.

Versuche von A. Krutsch, Helene Dégusine,
G. Weiler und E. Hartleb.

(Eingeg. 20. Sept. 1926)

Bei jeder maßanalytischen Bestimmung ändert sich in der titrierten Lösung die Konzentration an Stoff und Reagens stetig aber sehr ungleichmäßig, nämlich derart, daß die durch gleich große Reagenszusätze verursachte Konzentrationsänderung in der nächsten Umgebung des Endpunktes unvergleichbar viel größer ist, als vorher und nachher. Sie wird bei gewöhnlichen Titrationen unmittelbar oder nach Zusatz eines Indicators an einer in der Lösung eintretenden sichtbaren Veränderung erkannt, wie Umfärbung, Trübung oder Klärung; wo dies nicht möglich ist, wird sie durch Tüpfeln festgestellt. Eine ganze Reihe von Reaktionen aber, die an sich für maßanalytische Verfahren durchaus geeignet wären, müssen ungenutzt bleiben, weil es keinen brauchbaren chemischen Indicator für die Konzentrationsänderung der beteiligten Stoffe gibt. Es ist nun in zahlreichen Fällen möglich, Konzentrationsänderungen dadurch zu bestimmen, daß man eine Elektrode aus geeignetem Material in die Lösung eintaucht

und die Änderung des Potentials dieser Elektrode gegen die Lösung ermittelt. Die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Verfahrens, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll²⁾, stehen seit langem fest, viele auf andere Weise kaum zu lösende Aufgaben können damit rasch und sicher bewältigt werden. Selbst dort aber, wo eine optische Endpunktsbestimmung möglich ist, besitzen die potentiometrischen Verfahren noch einen Vorteil, der in einzelnen Fällen von sehr großem Wert sein kann,

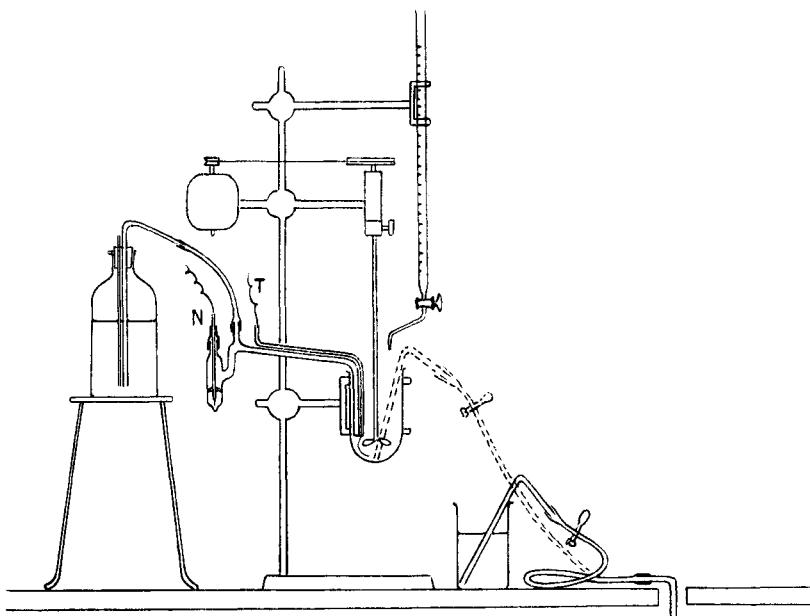


Fig. 1. Titriereinrichtung.

Das Heberohr zum Ausspülen des Titriertiegels führt unmittelbar in die Abwasserleitung, oder, wenn die Lösungen wertvolle Stoffe enthalten (AgCl, CCl_4 mit Jod), in eine Sammelflasche mit Absetzvorrichtung.

z. B. bei gerichtlichen Untersuchungen: die Festlegung des Endpunktes bleibt nicht der immer etwas subjektiven Abschätzung des eingetretenen „Umschlags“ überlassen, sondern der Endpunkt wird aus einer Reihe zusammengehöriger Zahlen ermittelt, deren Meßgenauigkeit ziffernmäßig angebar ist.

Wenn trotz aller dieser unverkennbaren Vorteile die potentiometrischen Titrierungen sich bisher nur an vereinzelten Stellen in technischen Laboratorien einführen konnten, so liegt dies wohl vornehmlich daran, daß die zu ihrer Ausführung erforderliche Apparatur zwar aus den üblichen Mitteln eines wissenschaftlichen Laboratoriums zusammengestellt und von jedem in physikalischen Messungen nicht ganz Unerfahrenen leicht bedient werden konnte, daß man sie aber nicht unbesorgt der Luft eines chemischen Laboratoriums und der Bedienung durch technische Hilfskräfte aussetzen durfte. Dieser Mangel ist jetzt dadurch behoben worden, daß die Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. auf meine Anregung hin sich zum Bau einer äußerst handlichen und zweckmäßigen Anordnung entschlossen hat. Es sei daher im folgenden der Gang einer potentiometrischen Bestimmung, die Anordnung der neuen Apparatur und einige neu ausgearbeitete Analysenverfahren kurz geschildert.

Fig. 1 zeigt die Titrieraufordnung. Da Titriertiegel, Rührer und Elektroden am besten fest in der einmal erprobten günstigen Lage zueinander gelassen werden, wird der Titriertiegel nach Beendigung einer Bestimmung nicht durch Aus-

¹⁾ Sie sind ausgezeichnet dargestellt in: E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, bei Th. Steinkopff in Dresden.

²⁾ Nach einem Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel.