

Bestimmung des Adsorptionsvermögens bei der Entfärbung von Ölen mittels Bleicherden.

Von Dipl.-Ing. ANDERS WIBERG.

Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Stockholm.

(Eingeg. 9. Aug. 1928.)

Von den im Handel vorkommenden Bleicherden sind die englischen Fullererden und die amerikanischen Floridaerden die ältesten, sie werden bereits gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts genannt. Später fand man in Bayern Tone, die sich nach einer chemischen Behandlung zur Entfärbung von Ölen als brauchbar erwiesen. Während und besonders nach Schluß des Krieges hat sich die deutsche Bleicherdindustrie schnell entwickelt und eine ganze Anzahl von Bleicherden in den Handel gebracht, die man, bei Auswahl eines Bleichmittels, auf ihre Verwendbarkeit im Laboratorium untersuchen muß. Die Eigenschaften, welche hauptsächlich in Frage kommen, sind das Entfärbungsvermögen, die Filtrierbarkeit und die Frage, wieviel Öl das Bleichmittel aufsaugt, d. h. die Menge Öl, welche in den Preßkuchen beim Filtrieren zurückbleibt.

Um das Adsorptionsvermögen einer Bleicherde zu bestimmen, untersucht man, wieviel Farbstoff diese aus einem Öl oder einer anderen Flüssigkeit aufzunehmen vermag. Für die Bestimmung der Farbenintensität der Flüssigkeit vor und nach der Entfärbung hat man eigentlich nur eine Methode, die kolorimetrische. Das gilt besonders, wenn man es mit einer Flüssigkeit zu tun hat, welche vor und nach der Adsorption den gleichen Farbton hat. So liegen jedoch die Verhältnisse bei der Mehrzahl der vegetabilischen Öle nicht, vielmehr hat man zwei verschiedene Farbstoffe zu unterscheiden, einen rötlichen von unbekannter Zusammensetzung und einen gelbgrünen, der nach C r o n e r ¹⁾ ein Chlorophyllfarbstoff ist. Verschiedene Adsorptionsmittel können aber verschiedenes Adsorptionsvermögen für die Farbstoffe besitzen. Daher kann z. B. ein Öl, welches ursprünglich rötlich war, nach der Entfärbung gelbgrün und in gewissen Fällen graugrün werden. Unter solchen Umständen ist natürlich die gewöhnliche kolorimetrische Methode wenig zuverlässig, nach der die Farbtiefe der ursprünglichen und der entfärbten Flüssigkeit dadurch verglichen wird, daß durch die Dicken der Flüssigkeitsschichten gemessen wird, die gleiche Farbintensität zeigen.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde daher ein besonderer Kolorimeter, das s. g. Lovibondsche Tintometer, angewandt²⁾. Zu diesem Instrument gehören Standardglasplättchen von verschiedenen Farbtönen: rötliche, gelbgrüne und bläuliche³⁾. Von jeder Farbe gibt es eine Anzahl nach einer gewissen Skala numerierter Gläser von verschiedener Dicke. Soll eine Farbenbestimmung durchgeführt werden, füllt man die Flüssigkeit in eine Küvette und setzt nebenbei Standardgläser hinein, bis die Farbe sich mit der Farbe der Flüssigkeit identisch zeigt. Als Resultate kann man dann z. B. folgende Werte erhalten: Küvettenlänge 5½ Zoll: von rotem Farbglass 3,5, von gelbgrünem 23,2 und von blauem 0,6. Der Vorteil

dieses Apparates ist der, daß man Adsorptionen verschiedener Farbstoffe getrennt bestimmen kann. Die Genauigkeit der Untersuchung ist aber dadurch beschränkt, daß die Farbenskala natürlich etwas unsicher ist. Außerdem können Farbennuancen auftreten, welche sich nicht vollkommen mit den obengenannten Farben decken.

Die Mängel des Lovibondschen Titometers sind auch von Neumann und Kober in einer nach der Abschließung dieser Untersuchung veröffentlichten Arbeit⁴⁾ betont worden. Ob die in deren Verfahren verwendete recht umständliche photographische Methode zuverlässiger ist, erscheint jedoch fraglich; wahrscheinlich gibt das Lovibondsche Tintometer in diesem Falle Resultate, die für die Praxis genügend genau sind.

Von besonderer Bedeutung für die Untersuchung des Adsorptionsvermögens eines Bleichmittels ist die Art des Versuchsöles. Sehr ansprechend erscheint die Verwendung eines reinen farblosen Öles (Paraffinöl), in welchem ein Farbstoff aufgelöst ist. Will man jedoch durch die Versuche feststellen, wie die Bleicherden sich in der Praxis verhalten, so ist dieses Verfahren nicht anwendbar, da die Öle neben den Farbstoffen noch andere Stoffe enthalten, die adsorbiert werden. In vegetabilischen Ölen kommen z. B. Schleim- und Eiweißstoffe vor, die ebenfalls von den Bleichmitteln mitadsorbiert werden und sogar die Farbstoffadsorption beeinflussen. Eine Farbenadsorptionskurve eines vegetabilischen Öles unterscheidet sich demnach von einer solchen Kurve, wo nur Farbstoffe zur Adsorption gelangten. Rohöl aus der Sojabohne wird sehr viel für Versuchszwecke benutzt, da dieses stark gefärbt und schwer entfärbbar ist. Das genannte Öl enthält aber, außer den vorher erwähnten Schleim- und Eiweißstoffen, erhebliche Mengen freier Fettsäuren, die selbst adsorbiert werden können und daher auf den Adsorptionsverlauf einwirken. Auch ist der Gehalt an freien Fettsäuren nicht konstant, sondern vermehrt sich beim Stehen, so daß man eine bestimmte Ölprobe nicht zu einer längeren Versuchsreihe anwenden kann. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden deshalb Öle in gerade demselben Zustande benutzt, wie sie bei fabrikmäßiger Raffination mit Adsorptionsmitteln behandelt werden. Für die Untersuchung eines Bleichmittels für Sojaöl wurde deshalb Sojaöl benutzt, aus dem die freien Fettsäuren durch Natronlauge entfernt worden waren, und für die für Kokosöl vorgesehenen Bleichmittel rohes Kokosöl. Da Wasser in Ölen, wie besonders festgestellt wurde, bei der Bestimmung des Adsorptionsvermögens einen großen Einfluß hat, wurde Wasser mittels Chlorcalcium entfernt⁵⁾. Im Zusammenhang hiermit will ich auf einen Versuchsfehler aufmerksam machen, der entsteht, wenn man bei vergleichenden Untersuchungen ein Öl anwendet, das schon mit einer geringen Menge Bleichmittel behandelt war. Hat man zwei verschiedene Bleichmittel und stellt ihre Adsorptionskurven mittels eines solchen Öles fest, das mit Natronlauge behandelt wurde, ein sogenanntes Überführungsöl, so können z. B. Kurven erhalten werden, wie sie Abb. 1 veranschaulicht (A und B). In der

¹⁾ Seifensieder-Ztg. 1925, S. 637.

²⁾ Lunge-Berl., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. 4., S. 477.

³⁾ Bei den von mir ausgeführten Untersuchungen wurde die bläuliche Farbenskala nicht angewendet. Diese dient besonders zur Farbenbestimmung von Mineralölen, aber auch für gewisse vegetabilische Öle kann sie mit Vorteil angewendet werden.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 337 [1927].

⁵⁾ Ein anderes Verfahren, um Wasser wegzunehmen, ist die Erhitzung des Öles vor der Adsorption auf 105°.

Praxis ist es gewöhnlich, daß das Überführungsöl einer sogenannten ersten Bleichung unterworfen wird, und zwar mit einer geringeren Menge Bleicherde. Dabei wird kein eigentlicher Bleicheffekt erreicht, sondern man wägt die Menge Bleicherde so ab, daß ein Zustand erreicht wird, der dem Umbiegungspunkt in der Adsorp-

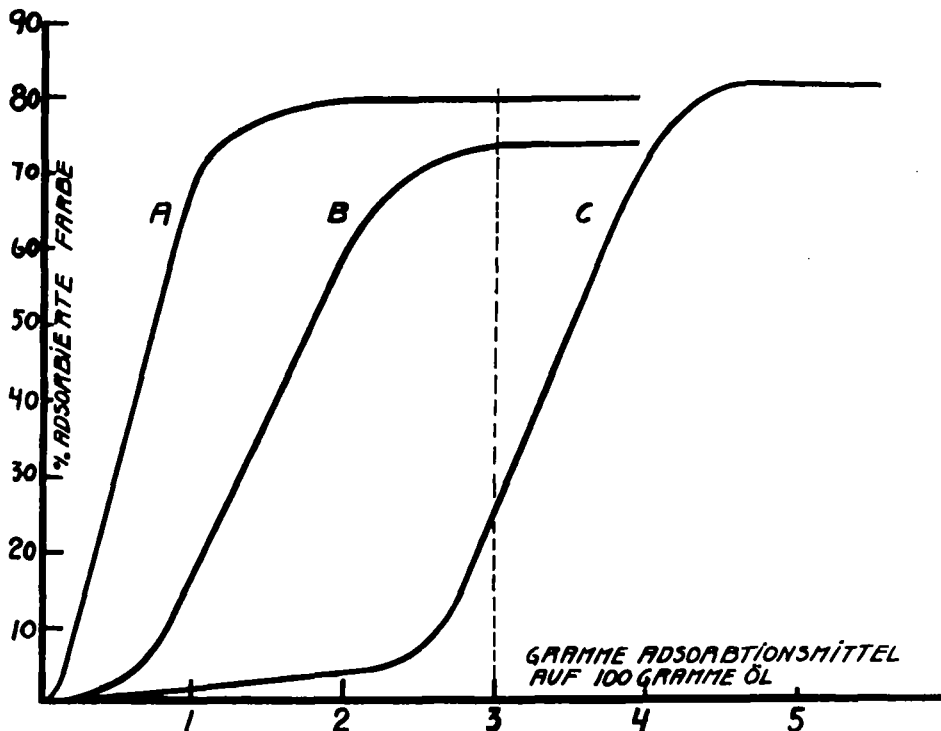


Abb. 1.

tionskurve entspricht, also (vgl. Abb. 1) 0,1% für Kurve A, 0,7% für Kurve B und 2,5% für Kurve C. Nimmt man dagegen ein wie oben beschriebenes „vor-

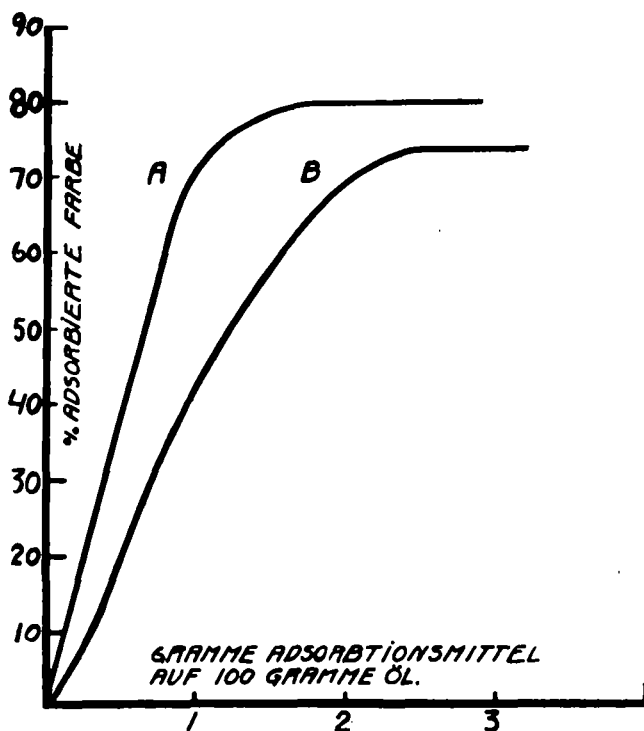


Abb. 2.

gebleichtes Öl“ als Versuchsöl, so erhält man Kurven wie in der Abb. 2. Wie man sieht, fällt das relative Adsorptionsvermögen der Bleichmittel A und B nach Abb. 1 und 2 verschieden aus, und Bleichmittel B er-

scheint besser, als es wirklich ist, z. B. Adsorption mit 1% Bleicherde: Abb. 1 $\frac{A}{B} = \frac{70}{17} = 4,12$, Abb. 2 $\frac{A}{B} = \frac{71}{40} = 1,77$.

Die Ursache zu dieser Änderung der Adsorptionskurven dürfte in dem für verschiedene Bleichmittel verschiedenen Adsorptionsvermögen gegen solche im Öl vorhandenen adsorbierbaren Stoffe liegen, die nicht Farbstoffe sind.

In der Literatur sind eine große Menge von Zahlenangaben für den relativen Bleicheffekt der im Handel vorkommenden Bleichmittel angegeben, die jedoch in den meisten Fällen irreführend sind. Die Bestimmung des Bleicheffektes wird nämlich gewöhnlich folgendermaßen ausgeführt: 100 g Öl werden mit 3,0 g Bleichmittel eine gewisse Zeit lang und bei einer bestimmten Temperatur behandelt. Dabei wird z. B. gefunden, daß diese 3,0 g 80%, 74% und 25% Farbstoff adsorbieren (vgl. Abb. 1). Auf Grund dieses Befundes sagt man dann, daß das Bleichmittel $\frac{80}{74} = 1,1$ mal so großen Bleicheffekt als B und $\frac{80}{25} = 3,2$ mal so großen als C besitzt. Führt man nun mit demselben Bleichmittel eine Reihe von Versuchen aus, wo wechselnde Mengen von Bleichmitteln

während derselben Zeit und bei derselben Temperatur einwirken dürfen, und zeichnet dabei die Adsorptionskurven auf, so können diese z. B. so aussehen, wie Abb. 1 angibt. Offenbar bekommt man dann ganz verschiedene Werte des relativen Bleicheffektes je nach der Menge von Bleichmitteln, die zum Vergleich herangezogen wird. Bei z. B. 5 g Bleichmittel auf 100 g Öl würde C nicht nur B, sondern sogar A überholen. Ferner ist auch die Wahl von drei Stunden als Einwirkungszeit willkürlich. Die Einwirkung soll offenbar dauern, bis das Adsorptionsgleichgewicht, zu dem man sich asymptotisch nähert, praktisch erreicht worden ist, wobei selbstverständlich eine passende Temperatur und eine hinlängliche Umrührungsgeschwindigkeit innegehalten werden müssen. Das einzig richtige ist jedoch, eine Reihe von Beobachtungen durchzuführen, so daß die Adsorptionskurven aufgezeichnet werden können. Aus der Form der Kurven kann man dann ersehen, welches Bleichmittel sich in dem vorliegenden Fall als Entfärbungsmittel am besten eignet. Dies ist auch in der schon zitierten wertvollen Arbeit von Neumann und Kober*) betont worden. Diese Verfasser kritisieren auch scharf die üblichen Vorschriften betreffend die Prüfung von Bleicherden. Die Arbeit von Neumann und Kober macht aber nicht die hier mitgeteilte systematische Untersuchung über den Einfluß von Temperatur, Zeit und Rührgeschwindigkeit überflüssig, aus welcher es hervorgeht, wie die Prüfung in einfacher und rationeller Weise ausgeführt werden kann.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Palmaer habe ich daher näher untersucht, wie Zeit, Temperatur und Rührgeschwindigkeit bei der Ausführung eines Adsorptionsversuches einwirken, und bin zu einer einfachen und be-

*) Ztschr. angew. Chem. 40, 337 [1927].

quemen Methode gelangt, welche einen rationellen Vergleich des Bleichvermögens verschiedener Bleichmittel ermöglicht. Die Untersuchung erfordert auch nur eine kurze Zeit, wenn man bei passender Temperatur arbeitet. In der Folge werde ich diese Methode beschreiben.

Zuvor möchte ich nur erwähnen, daß schon früher einige Adsorptionsversuche über die Einwirkung von Temperatur und Rührgeschwindigkeit in Wasserlösungen ausgeführt worden sind. Marc⁷⁾ und Arendt⁸⁾

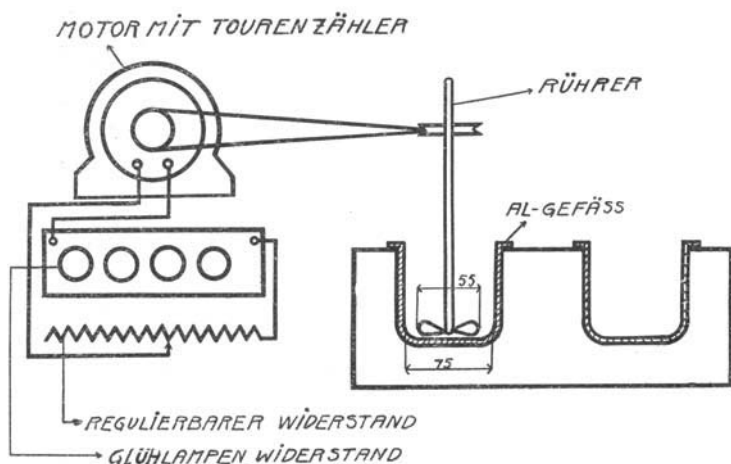


Abb. 3.

untersuchten die Einwirkung der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit bei Adsorption von Stärke, Gummi arabicum und Albumin in Wasserlösung. Als Adsorptionsmittel wurde meistens Strontiumcarbonat, aber auch Bariumcarbonat und Kohle benutzt. Es wurde festgestellt, daß das Adsorptionsgleichgewicht sehr schnell erreicht wurde. Von Stärke z. B. wurden 90% auf Strontiumcarbonat in 5 Sekunden bei einer Temperatur von 15° und 190 Umdrehungen pro Minute adsorbiert. Bei der Adsorption der Stärke auf Kohle war eine längere Zeit erforderlich, nämlich 2 Minuten bei 15° und 600 Umdrehungen pro Minute. Außerdem fand Arendt, daß die Temperatursteigerung auf die Adsorptionsgeschwindigkeit nur wenig einwirkt. Die Zunahme beträgt bei 10° Temperatursteigerung 10%. Die Verhältnisse werden sich natürlich anders gestalten, wenn man Flüssigkeiten vor sich hat, deren Viskosität mit der Temperatur wesentlich geändert wird, was ja bekanntlich bei den Ölen der Fall ist.

Beschreibung der Methode. Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: 100 g Öl wurden in ein zylindrisches, dünnwandiges Aluminiumgefäß von 75 mm innerem Durchmesser und 70 mm Höhe gegeben, dessen obere Kante ausgebogen war. Der Aluminiumbecher wurde in ein Wasserbad, Abb. 3, eingehängt, wobei die ausgebogene Kante auf dem Rande eines Loches im Deckel eines Wasserbades

ruhte. Ein mit Motor angetriebener Propellerrührer reichte bis nahezu auf den Boden des Bechers. Das abgewogene Öl im Becher wurde in dem Wasserbad, während der Rührer in Gang war, auf die Versuchstemperatur gebracht, und dann wurde Bleicherde zugegeben. Nach einer gewissen Zeit wurde das Rührwerk abgestellt, das Öl durch doppeltes Filtrierpapier filtriert und die Farbenintensität mit Hilfe des Tintometers von Lovibond gemessen. Der von Prof. Palmaer angegebene einfache Apparat ist in Abb. 3 abgebildet. Der Rührer ist aus Glas. Der Abstand zwischen den äußersten Enden der Flügel des Rührers war 55 mm. Die Breite der Flügel betrug 13 mm. Die Flügel standen in einem Winkel von 45° zum Boden des Bechers. Es ist ein großer Vorteil, das Adsorptionsgefäß im Wasserbad versenkt zu haben, denn dadurch wird verhindert, daß hinaufsteigender Wasserdampf sich im Adsorptionsgefäß kondensiert, was eine Veränderung der Bleichwirkung zur Folge haben würde. Außerdem kann man mit diesem Apparat, bei Verwendung eines größeren Wasserbades, mehrere Untersuchungen gleichzeitig ausführen. Aus den Versuchen ging hervor, daß 98°, die das Öl im Becher zeigte, eine günstige Versuchstemperatur ist. Diese Temperatur hält sich auch genügend konstant, so daß ein Thermometer nicht notwendig ist.

Von den für Sojaöl gebräuchlichen Bleichmitteln, welche untersucht wurden, sind als Repräsentant für amerikanische Fullererden Floridin und für die deutschen hochaktivierten Bleichmittel Tencil A. C. hier angeführt. Die hier wiedergegebenen Adsorptionskurven zeigen nur die Adsorption der roten Farbe, die gelbgrünen Farben sind mit Rücksicht auf Raumersparnis fortgelassen. Die Form der Adsorptionskurven für die gelbgrüne Farbe ist praktisch genommen identisch mit derjenigen der roten Farbe, nur die Gleichgewichtslage ist verschoben, so daß die Gleichgewichtslinie bisweilen

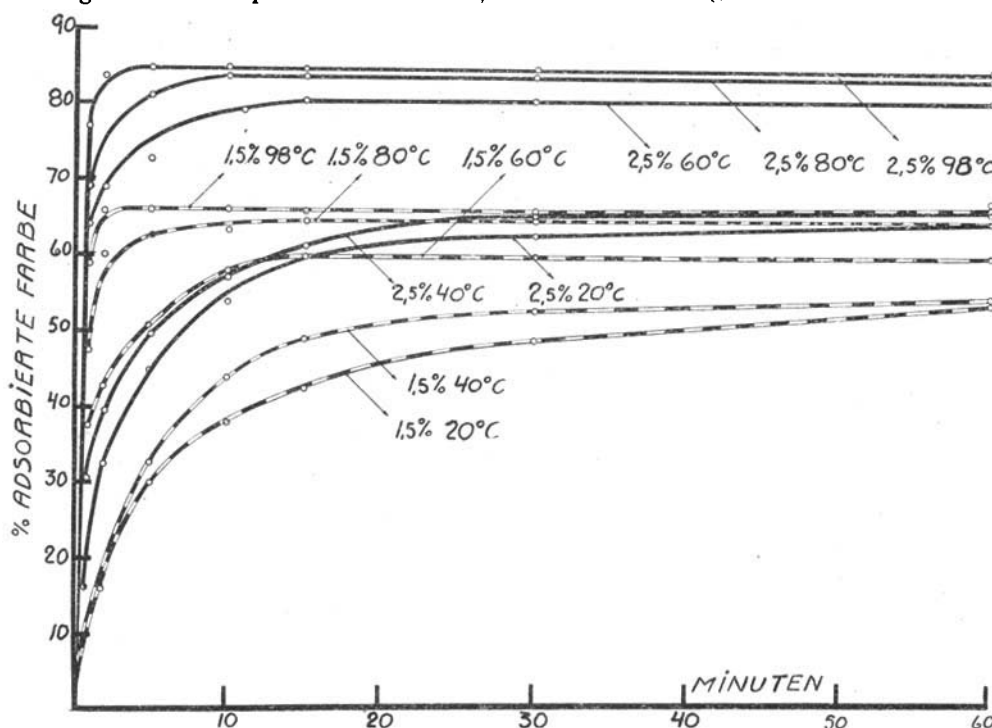


Abb. 4.

unter, bisweilen über der roten Farbe liegt. Es zeigt sich, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur rasch zunimmt. So wird z. B. beim Tencil A. C. (Abb. 4) das Adsorptionsgleichgewicht bei 20° noch nicht nach einer Stunde erreicht, bei 40° ist dies aber praktisch genommen nach 30 Minuten und bei 98° nach ungefähr 90 Sekunden der Fall. Das Floridin (Abb. 5) verhält sich sehr ähnlich, nur wird das Adsorptionsgleichgewicht merklich langsamer erreicht, bei 98° ge-

⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. 20, 515 [1914].

⁸⁾ Kolloidchem. Beih. 7, 212 [1915].

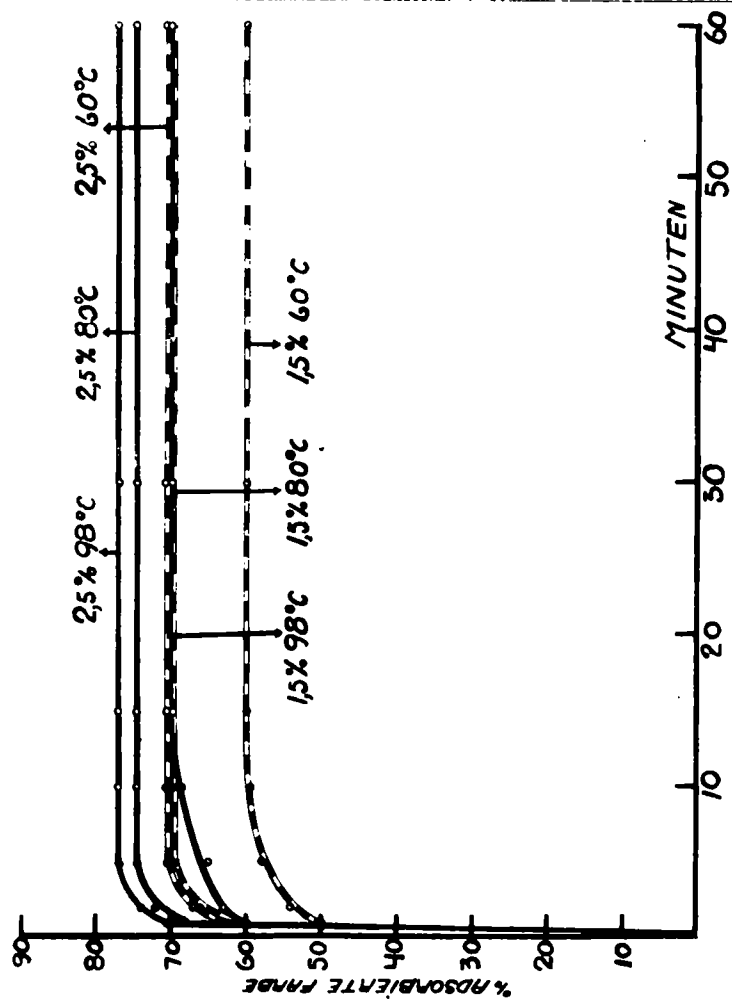


Abb. 6.

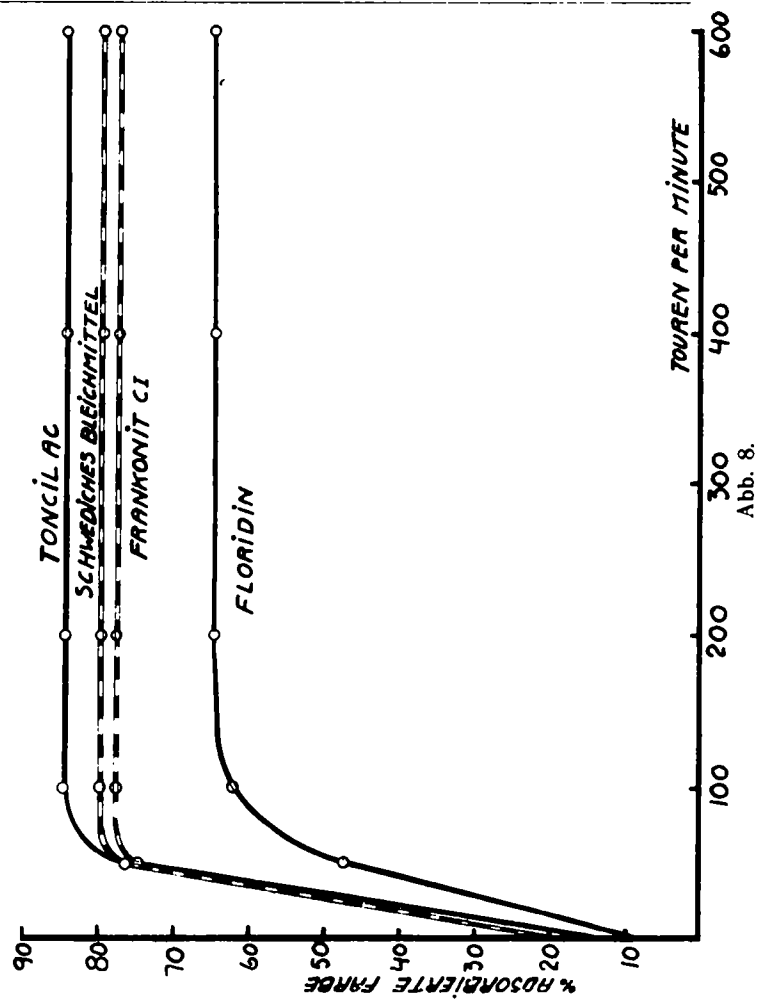


Abb. 8.

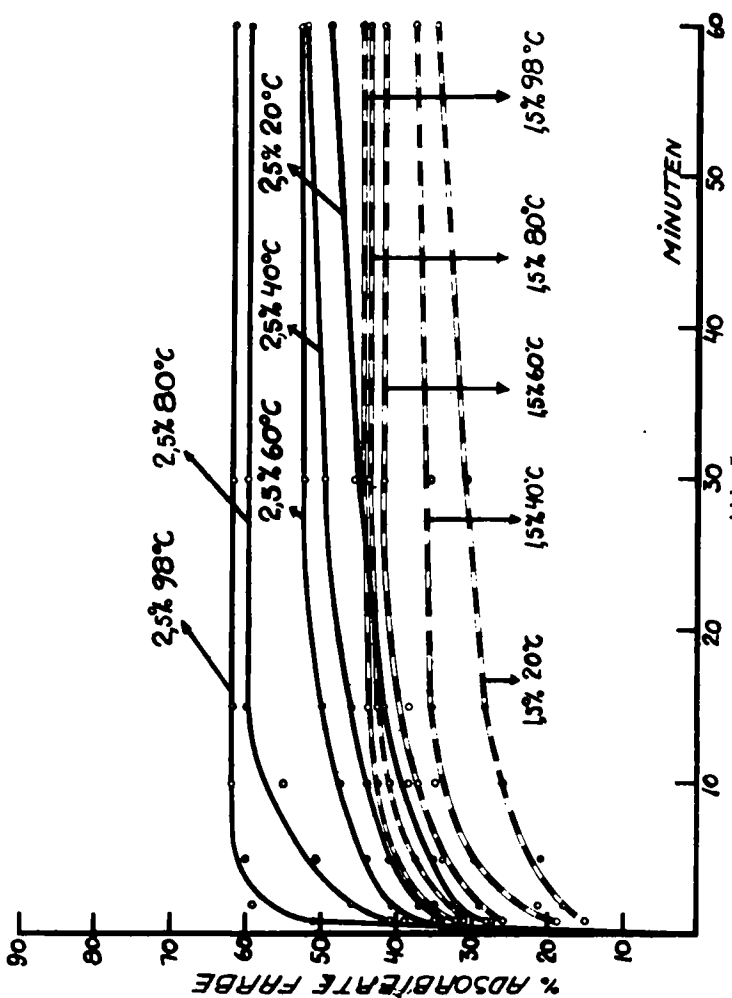


Abb. 5.

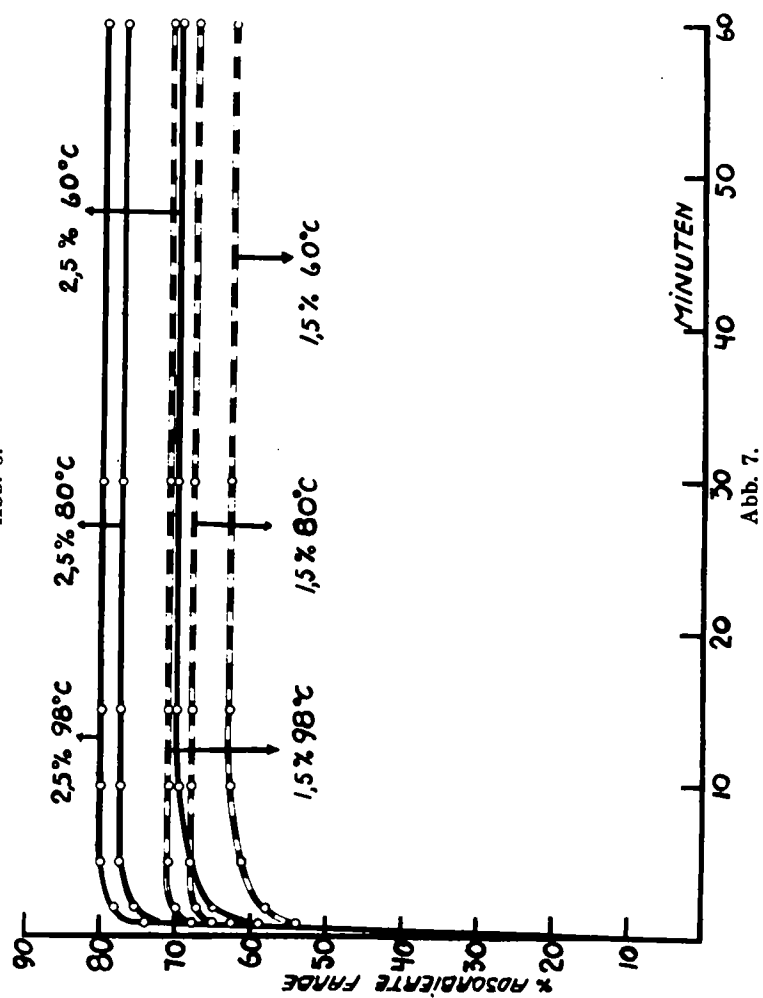


Abb. 7.

nügen etwa 5 Minuten. Der Propeller machte bei den in Abb. 4—7 veranschaulichten Versuchen 400 Umdrehungen in der Minute (über den Effekt der Rührgeschwindigkeit vgl. unten).

Von besonderem Interesse ist die Zunahme des Adsorptionsvermögens bei steigender Temperatur. Im allgemeinen nimmt ja das Adsorptionsvermögen mit steigender Temperatur ab. Bei Gasen ist dies immer der Fall, bei der Adsorption von gelösten Stoffen aus Flüssigkeiten kennt man jedoch auch früher einige Ausnahmen. So haben Pelet und Grand⁹⁾ gefunden, daß Kohle und Kieselsäure in der Wärme größere Mengen Methylenblau adsorbieren als aus kalter Lösung. In unserem Fall, also bei den Ölen, will ich die Zunahme im Adsorptionseffekt bei höherer Temperatur dem Umstände zuschreiben, daß die Schleim- und Eiweißstoffe in der Hitze koagulieren, wodurch das Bleichmittel in der Lage ist, mehr Farbstoffe zu adsorbieren. Besonders hervortretend ist die Adsorptionszunahme bei Temperaturen zwischen 60—80°.

Die Kurven in Abb. 6—7 zeigen das Resultat der Untersuchungen mit Kokosfett mit einem Schmp. von etwa 28°. Hierfür werden das deutsche Bleichmittel Frankonit C₁ (Abb. 6) und ein schwedisches (Abb. 7) benutzt.

Abb. 8 macht klar, wie sich der Adsorptionseffekt mit der Umdrehungsgeschwindigkeit ändert; die Ziffern auf der Abszisse bedeuten die Umdrehungen des Propellers pro Minute. Die Versuchszeit war 15 Minuten, die Temperatur 98°. Das Adsorptionsgleichgewicht war auch bei nur 100 Umdrehungen in der Minute meistens nach 15 Minuten erreicht. Bei Tonicil A. C. und Floridin wurde Sojaöl, bei Frankonit C₁ und dem schwedischen Bleichmittel dagegen Kokosfett verwendet. Es geht daraus hervor, daß eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit über 200 Umdrehungen pro Minute jedenfalls keinen praktischen Effekt hat.

⁹⁾ Kolloid-Ztschr. 2, 4, [1907].

In bezug auf andere Untersuchungen mag erwähnt werden, daß Eckart und Wirz Müller¹⁰⁾ in ihrer Arbeit „Die Bleicherde“ für Sojaöl eine Temperatur von 95° und eine Adsorptionszeit von 10—15 Minuten empfehlen. In dieser Arbeit wird aber keine bestimmte Rührgeschwindigkeit angegeben, was indessen nach dem Obigen notwendig ist.

Zusammenfassung.

Es wird betont, daß die in der Literatur geläufigen Angaben über den relativen Bleichungseffekt verschiedener für Öle verwendeten erdartigen Bleichmittel sehr irreführend sind.

Um einen rationellen Vergleich zu ermöglichen, muß vor allem dafür gesorgt werden, daß das Adsorptionsgleichgewicht praktisch erreicht wird. Es wird eine einfache und bequeme Apparatur bzw. Methode beschrieben, die zuverlässige Resultate ergibt. Beim Arbeiten bei 98° (in kochendem Wasserbade) stellte sich das Gleichgewicht in allen untersuchten Fällen, von denen hier Versuche mit Sojaöl und Kokosfett sowie vier verschiedenen Bleichmitteln erwähnt werden, in 15 Minuten ein, wenn die Rührgeschwindigkeit bei der hier erwähnten Apparatur 200 Umdrehungen pro Minute erreicht, wobei eine weitere Erhöhung der Rührgeschwindigkeit ohne praktische Bedeutung ist. Für andere Öle bzw. Bleichmittel kann eventuell längere Zeit erforderlich sein, was aber nach den oben gegebenen Vorschriften leicht ermittelt werden kann.

Eine höhere Temperatur als 98° zu verwenden, würde in den hier erwähnten Fällen ohne Bedeutung sein, da die Bestimmung, wie schon gesagt, bei dieser Temperatur nur 15 Minuten in Anspruch nimmt. Es mag auch betont werden, daß bei höherer Temperatur die Gefahr besteht, daß die vegetabilischen Öle nachdunkeln, wenn sie mit der Luft in Berührung kommen. [A. 172.]

¹⁰⁾ Verlag Serger & Hempel, Braunschweig.

Die Detailwiedergabe im Aufsichtsbild.

Von Dr. FELIX FORMSTECHER, Dresden.

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Mimosa A.-G., Dresden.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Photochemie und Photographie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 2. Juni 1928 zu Dresden.

(Eingeg. 5. Juni 1928.)

Weshalb hat die seit den letzten 30 Jahren so hochentwickelte Sensitometrie so wenig Fühlung mit der Praxis des Fachphotographen? Daß die künstlerische Photographie bei der Wahl ihrer Materialien und der Wege zur Verarbeitung dieser Rohstoffe eine zweckmäßige Lösung der ihr gestellten Aufgabe gefunden hat, das verdankt sie dem richtigen Gefühl, von dem sich die Künstler unbewußt leiten ließen. Sie gaben sich keine Mühe, die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Wegs zu erforschen, und sie hätten auch in der sensitometrischen Literatur bis auf E. Goldbergs grundlegendes Werk „Der Aufbau des photographischen Bildes“ 1922 wenig gefunden, womit sie sich auf Grund ihrer Erfahrungen hätten einverstanden erklären können. Denn die klassische Sensitometrie, die wir im wesentlichen Hurter und Driffield verdanken, diskutiert ja ausschließlich die photometrisch gemessenen Helligkeiten des Objektes und des Bildes; die strengen Schüler Hurters und Driffields ignorieren noch heute alle psychologischen Faktoren, obwohl diese doch zweifellos mindestens ebenso wichtig sind wie die physikalischen. Und L. A. Jones, dem wohl bedeutendsten

modernen Forscher auf dem Gebiet der klassischen Sensitometrie, der 1920 die objektive Phase der Tonwiedergabe in durchaus erschöpfender Weise behandelt hat, ist, wie er selbst und seine Mitarbeiter wohl jetzt erkannt haben, die Behandlung der subjektiven Phase damals kaum gelungen.

Um das photometrisch gewonnene, reichlich vorhandene Zahlenmaterial auch nutzbringend verwenden zu können, müßte zunächst einmal die Frage gelöst sein, welches die ideale Form der charakteristischen Kurve im Aufsichtsbild ist. Denn die Aufsichtsbilder (es handelt sich im wesentlichen um Papierbilder) sind es, die als fertige Erzeugnisse der photographischen Kunst in die Welt hinausgehen. Nur von ihnen soll hier die Rede sein, nicht von den Durchsichtsbildern, die ja auch durch ihre Verwendung in der Projektion und als Fensterbilder eine stets zunehmende Beliebtheit gewonnen haben.

Auf Grund des Weber-Fechnerschen Fundamentalgesetzes der Psychophysik wissen wir, daß der Unterschied von je zwei Empfindungen als gleich merklich geschätzt wird, wenn das Verhältnis der Reize das gleiche ist, mit anderen Worten, wenn zwischen den