

sammengesetzt sein? Die Beantwortung der Frage hängt davon ab, mit welcher Geschwindigkeit sich die natürliche Alterung vollzieht. Kennen wir diese Geschwindigkeit, dann können wir den Katalysator wählen, der uns die Geschwindigkeit der natürlichen Alterung im Kurzversuch wiedergibt. Mit anderen Worten: Es muß der Katalysator so abgestimmt werden, daß die Alterungskonstante t_{ga} denselben numerischen Wert hat, wie die Konstante der natürlichen Alterung. Es gibt nun in der Literatur nur sehr wenig Material, aus dem man die Konstante der natürlichen Alterung ermitteln kann. Ich konnte glücklicherweise eine Reihe von Ölanalysen auswerten (es waren etwa 200 verschiedene Öle) und stellte dabei fest, daß die Isolieröle im Mittel etwa pro Jahr nur 0,13 Einheiten in der Verseifungszahl zunehmen. Scheidet man die Öle noch aus, die eine abnorm hohe jährliche Zunahme der Verseifungszahl aufweisen, so sinkt der Wert der Geschwindigkeit auf etwa 0,10. Ich glaube, daß hier zum erstenmal die Erkenntnis ausgesprochen wird, welche Bedeutung dieser Zahlenwert für die natürliche Alterung hat.

Es ist nun ein leichtes, denjenigen Katalysator auszuwählen, der für gute Öle im Kurzversuch einen Wert für die Alterungskonstante liefert, der mit dem der natürlichen Alterungskonstanten übereinstimmt. In dem oben angeführten Beispiel besteht der Katalysator aus Silicagel mit Eisenoxyd im Verhältnis 1 Mol SiO_2 : $\frac{1}{100}$ Mol Fe_2O_3 . Hält man ferner das Verhältnis von Katalysator zu Öl wie 60 g : 15,5 g ein, so ist mit großer Wahrscheinlichkeit die gemessene künstliche Alterung gleich der natürlichen.

Es liegt vorläufig kein Grund vor, anzunehmen, daß die natürliche Alterung der Isolieröle nach einer anderen Funktion verläuft als der einer Geraden. Von Fr. Frank⁸⁾ wurden nämlich neuerdings Kurven veröffentlicht, die ebenfalls die Zunahme der Alterungsprodukte messen. Als Methode dient die deutsche Methode der Verteerungszahl. Frank hat Öle bis 600 h „verteert“ und findet, daß die Verteerungszahlkurven fast gerade Linien sind. Man kann nun aus den obigen Gleichungen ableiten, daß die Summe der Veränderungsprodukte eines Isolieröls nicht sehr groß werden kann. Sie beträgt während der normalen Lebensdauer eines Isolieröls schätzungsweise bis zu 5% der gesamten Ölmenge. Die Menge des noch nicht veränderten Öls ist also so groß, daß man sie als konstant ansehen kann. Daraus folgt dann aber, daß zu Beginn der Alterung die Alterungsgeschwindigkeit konstant und die Alterungskurven gerade Linien sein müssen, also gerade das, was Frank und ich gefunden haben. Ich habe auch Versuche gemacht, die Öle stärker zu altern, d. h. etwa 25% bis 40% des Öls in Alterungsprodukte überzuführen. In diesen Fällen zeigte sich zwar, daß zu Be-

⁸⁾ Fr. Frank, Elektrizitätswirtschaft 1930, Nr. 512, S. 349. Jahrbuch von den Kohlen und Mineralölen 1930, 169.

ginn des Versuchs die Alterungskurve ebenfalls eine gerade Linie war. Die resultierende Kurve ist aber eine logarithmische Kurve von der allgemeinen Formel $A = C \cdot e^x$. Für praktische Zwecke kommt diese starke Alterung nicht in Betracht. Niemand wird ein Öl verwenden wollen, das eine Verseifungszahl von 40 erreicht hat.

Es fragt sich nun, ob nicht doch, trotz der von einander abweichenden Versuchsbedingungen, die verschiedenen stark gealterten Öle etwas Gemeinsames haben, das durch direkte Beobachtung gestattet, etwas über den Alterungszustand auszusagen.

Die oben besprochene Methode liefert uns das quantitative Resultat. Das Aussehen der künstlich oder natürlich gealterten Ölproben im filtrierten Licht der Quecksilberlampe gibt uns nun die Möglichkeit, einige qualitative Aussagen über den Alterungszustand der zu untersuchenden Ölprobe zu machen⁹⁾. Altert man z. B. ein Öl nach der oben beschriebenen Methode, so kann man das gealterte Öl nach beendeter Analyse durch Extraktion mit Aceton-Benzol wiedergewinnen. Bringt man diese isolierte Ölprobe in das Licht einer Analysenlampe, so findet man, daß die ursprüngliche Fluorescenz völlig verlorengegangen ist. Das gleiche findet man auch bei Ölen, die etwa 300—400 h lang verteert sind.

Es ist sehr schwer, die trüben Fluorescenzfarben genau zu beschreiben oder sie gar quantitativ zu messen. Aber jeder, der einige Male solche fluorescierenden Ölproben gesehen hat, lernt bald abschätzen, welche Fluorescenzfarben den gealterten Proben zukommen. Ich habe nun gefunden, daß in Praxis stark gealterte Öle dieselben trüben Fluorescenzfarben aufwiesen wie die während 100 min auf Silicagel-Eisenoxyd gealterten Proben.

Aus all diesen Erscheinungsformen der natürlich und künstlich gealterten Öle,

wie maximale Verseifungszahl etwa 2,0,
gleiche Alterungsgeschwindigkeit von etwa 0,10,
gleiches Aussehen im filtrierten Licht der Quecksilberlampe,

kann man auf einen gleichen Verlauf der Alterung trotz voneinander verschiedener Versuchsbedingungen schließen. Zweifellos gestatten die oben angeführten Gedankengänge ein tieferes Eindringen in den komplizierten Chemismus der Ölalterung. Die weitere Verfolgung der entwickelten Gedankengänge verspricht eine erweiterte Erkenntnis und hat schon zu bemerkenswerten Resultaten geführt, über die aber erst später berichtet werden soll.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinen Mitarbeitern Dr. Rolf Schmidt und Frau Dora Schweiger für ihre tätige Mitarbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[A. 32.]

⁹⁾ Vgl. dazu auch Fr. Frank, Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen, Sonderheft 2, Isolieröle, Berlin 1930.

Einfluß des Glühverlustes auf das Adsorptionsvermögen von Bleicherden.

Von Dr. O. ECKART,

Bayr. A.-G. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate, Heusfeld.

(Eingeg. 1. April 1931.)

In der Arbeit Untersuchungen über Entfärbung und Entschwefelung von Mineralölen durch Silicagel und Bleicherden kommt W. Wildi¹⁾ bei vergleichenden Beobachtungen der aktivierten Bleicherden mit deutschen Bleichtönen und Fullererden zu dem Ergebnis, daß

¹⁾ Dissertation Zürich 1929.

das Adsorptionsvermögen der Bleicherden um so schlechter ist, je größer ihr Glühverlust ist. Wildi nimmt an, daß das Wasser, welches beim Glühen entweicht, bei den schlechten Adsorbentien zur Hauptsache chemisch gebundenes Wasser ist, während daß ausgetriebene Wasser der vier untersuchten Edelerden im wesent-

lichen Adsorptionswasser ist. Die Auffassung Wildis deckt sich nicht mit dem bis jetzt erkannten Wesen der Bleicherden. Sie kann im Gegenteil zu recht irreführenden Vorstellungen Anlaß geben. Ich möchte daher kurz an Hand einiger Untersuchungen das Verhältnis des Glühverlustes zum Adsorptionsvermögen besprechen.

Bei den von Wildi untersuchten Bleicherden Lunit, Zettlitzer Kaolin, Westerwälder Rohtone und Bunzlauer Erde haben wir es nach den Ergebnissen von Neumann und Kober²⁾ und meinen Mitteilungen³⁾ mit Körpern zu tun, welche im wesentlichen zur Gruppe der gewöhnlichen Tone gehören. Sie haben im Vergleich zu den Bleicherden kaum Gelstruktur. Die Hauptwasserabgabe erfolgt bei diesen Tonen zwischen 450 bis 550°. Als Bleicherden müssen sie daher zwangsläufig versagen, ohne Rücksicht darauf, ob der Glühverlust groß oder klein ist.

Die wirklichen Bleicherden, ganz gleichgültig, ob es sich um Rohtone oder chemisch aufbereitete Edelerden handelt, geben den Wassergehalt beim Glühen auf verschiedene Temperaturen allmählich ab. Die Entwässerungskurve zeigt einen steilen, fast geradlinigen Verlauf. Bei meinen Untersuchungen der Rohtone wie der Edelerden konnte ich die Beobachtung machen, daß sie um so bessere Bleicherden waren, je geradliniger die Entwässerungskurve verlief.

Daß die Annahme Wildis nicht zutrifft, zeigt die Prüfung einer Reihe Edelerden aus den verschiedenen Grubenbezirken auf Bleichkraft und Glühverlust. Um ein klares Bild zu erhalten, habe ich nur chemisch aktivierte Erden zu den Untersuchungen gewählt, weil der Glühverlust der Rohtone durch organische Verunreinigungen und leicht zersetzbare Carbonate recht verschiedene Werte aufweist. Die Prüfung der Entfärbungskraft wurde bei Pflanzen- und Mineralölen durchgeführt. Da bei beiden Ölen kein wesentlicher Unterschied festzustellen war, wurde in der nachfolgenden Tabelle nur eine Versuchsreihe angegeben. Die Messung der Bleichwirkung wurde mittels des Colorimeters vorgenommen. Die Edelerde IV diente als Vergleichserde, ihre entfärbende Wirkung wurde mit 100 angenommen.

Nr. der Erde	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Glühverlust . .	6,24%	7,06%	6,6%	7,32%	7,24%	5,8%	7,0%	6,9%	4,8%
Entfärbungswirkung . .	106	112	98	100	108	78	98	112	58

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, daß diejenigen Bleicherden, welche den für aktivierte Edelerden normalen Glühverlust von 6,2 bis 7,3% aufweisen, in der Wirkung im Verhältnis in sehr engen Grenzen schwanken. Nur die beiden Edelerden, welche einen Glühverlust unter 6% besitzen, stehen an Bleichkraft zurück. Wird nun durch Aufschluß mit einem starken Überschuß von Mineralsäure der Glühverlust der Edelerde verringert, so tritt eine Verringerung der Adsorptionswirkung ein. Die beiden nachfolgenden Versuche mögen das zeigen. Eine rohe Bleicherde wurde einmal mit der üblichen normalen Säure aufgeschlossen und dieselbe Roherde dann in einem zweiten Versuch mit einem Säureüberschuß von 25% behandelt. Nach dem Aufschluß wurden wiederum Glühverlust und Entfärbungswirkung bestimmt.

Versuch I. Normalaufschluß. Glühverlust 6,65%, Entfärbungswirkung 100.

Versuch II. Aufschluß mit einem Überschuß von 25% Säure. Glühverlust 5,38%, Entfärbungswirkung 80.

Durch die erhöhte Einwirkung der Säure wird schon ein Teil des Gels angegriffen und zerstört, daher auch die geringere Wirkung der mit mehr Säure aufgeschlossenen Bleicherde. Die Analysen der beiden Bleicherden bestätigen meine Annahme.

Analyse der Bleicherde aus Versuch I: 72,46% SiO₂, 12,82% Al₂O₃, 5,82% Fe₂O₃, 0,8% CaO, 1,44% MgO, 6,65% Glühverlust.

Analyse der Bleicherde aus Versuch II: 78,04% SiO₂, 9,4% Al₂O₃, 4,01% Fe₂O₃, 0,5% CaO, 1,22% MgO, 5,38% Glühverlust.

Wird der Aufschluß durch noch mehr Säure und vor allem durch Verlängerung der Säureeinwirkung weitergetrieben, so vermindert sich der Glühverlust noch mehr, und damit sinkt die Bleichkraft noch weiter.

Die Versuche zeigen, daß mit der Verminderung des Glühverlustes keine Erhöhung der Bleichkraft eintritt. Fällt der Glühverlust bei aktivierten Bleicherden unter eine bestimmte Größe, so tritt eine Verminderung der Adsorptionskraft ein. Weiter ist ersichtlich, daß das von Bleicherden ausgetriebene Wasser kein Adsorptionswasser ist. Das im Glühprozeß ausgetriebene Wasser ist als Konstitutionswasser anzusehen. Wäre der Glühverlust Adsorptionswasser, so dürfte durch erhöhte Säureeinwirkung eine Verminderung desselben nicht eintreten. Die Verminderung des Wassergehaltes kann nur dadurch zustande kommen, daß durch den erhöhten Säureangriff das wasserhaltige Hydrosilikat erheblich stärker abgebaut wird. Die Analyse des mit mehr Säure behandelten Tones bestätigt meine Annahme. Mit der Zerstörung des wasserhaltigen Gels in der Bleicherde sinkt die Entfärbungskraft. Gestützt wird meine Auffassung noch durch die Tatsache, daß Rohtone vor dem Aufschluß bei 400° stark entwässert, durch Mineralsäure erheblich stärker angegriffen werden und schlechtere Bleicherden liefern.

Demnach kommt dem Glühverlust der Bleicherden nur insofern ein Einfluß auf das Adsorptionsvermögen zu, als durch Bestimmung der Entwässerungskurve bei verschiedenen Temperaturen festgestellt werden kann, ob ein Ton mit den Eigenschaften einer Bleicherde oder ein gewöhnlicher Ton vorliegt. Die Bleicherden haben Gelstruktur mit einem bestimmten Glühverlust. Wird der Wassergehalt des Gels durch Erhitzen vermindert, so tritt eine Zerstörung des Gels ein, und damit wird gleichzeitig das Adsorptionsvermögen verringert. Bei langandauernder Einwirkung starker Mineralsäure kann ebenfalls Bleicherde zerstört werden. Die Zerstörung äußert sich hier ebenfalls in der Abnahme des Glühverlustes. Die Säure löst die Basenbestandteile des Tonmoleküls auf, es bleibt ein kieselsäurereiches Gerippe zurück, welches kein Entfärbungsvermögen mehr besitzt. Mit der Verringerung der Basenbestandteile ist eine Abnahme des Glühverlustes verbunden. Ein bestimmtes Verhältnis zwischen Adsorptionsvermögen und Glühverlust, welches sich zahlenmäßig ausdrücken läßt, besteht nicht. Man kann annehmen, daß Bleicherden mit geringem Glühverlust geringes Adsorptionsvermögen besitzen. Das beim Glühen der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Bleicherde entweichende Wasser ist Konstitutionswasser und nicht Adsorptionswasser.

[A. 45.]

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 337 [1927].

³⁾ Ebenda 42, 939 [1929].