

Die Aktivierung der rohen Bleicherde.

Von Dr. OTTO ECKART, Moosburg.

(Eingeg. 23. Oktober 1934.)

Vorstand des Zentrallaboratoriums der Ver. Bleicherdefabriken A.-G.

In der Arbeit „Röntgenographische und kolloid-chemische Untersuchungen über Ton“¹⁾ befassen sich Hofmann, Endell und Wilm auch mit dem Problem der Aktivierung der Bleicherden. Die Autoren nehmen an, daß durch die Einwirkung der Salzsäure die austauschfähig gebundenen Basen durch Wasserstoff ersetzt werden. Die Bleichwirkung sei eindeutig durch die Menge der austauschfähig gebundenen Wasserstoffionen bezüglich der ähnlich wirkenden Aluminiumionen bedingt. Der Adsorptionsvorgang kann dann auf eine einfache chemische Reaktion der adsorbierenden Oberfläche mit dem zu adsorbierenden Stoff zurückgeführt werden.

Den Beweis für diese Annahme ersehen die Autoren in Bleichversuchen mit elektrodialysierten Bleicherden und einer Handelsbleicherde (Clarit). Allerdings ist bei der Beweisführung nicht angegeben, an wieviel Ölen die Versuche durchgeführt wurden. Vergewahrtigt man sich den Gang der technischen Aktivierung, so ist ohne weiteres einzusehen, daß bei einer technischen Bleicherde mit praktisch der gleichen Bleichkraft die Summe der H+Al-Ionen innerhalb recht weiter Grenzen schwanken kann. Bekanntlich haben alle aktivierten Bleicherden einen gewissen Säuregehalt. Es wäre daher notwendig gewesen, mehrere Bleicherden zur Beweisführung heranzuziehen.

Die Aktivierung im Großbetrieb wird in der Regel durch Kochen der Roherde in einer 10%igen Salzsäure, nicht wie die Autoren annehmen, in konzentrierter Salzsäure, durchgeführt. Nur bei der Erzeugung eines Spezialproduktes bedient man sich einer konzentrierten Säure. Während des Aufschlusses wird in erster Linie Al_2O_3 , dann Fe_2O_3 , schließlich CaO und MgO in Lösung gebracht. In 10 cm³ einer technischen Ablauge sind z. B. enthalten:

1,021 g Cl	0,061 g CaO
0,370 g Al_2O_3	0,035 g MgO
0,079 g Fe_2O_3	0,002 g SiO_2

Die gelösten Salze werden in einem Waschprozeß ausgelaut. Bei der technischen Großfabrikation gelingt die restlose Entfernung der Salze nicht. Man versucht daher die Erden auf einen möglichst niederen, gleichen Säuregehalt zu waschen. Die bestehenden Schwankungen werden bei der nachherigen Trocknung verringert oder vergrößert. Der Säuregehalt setzt sich in erster Linie aus HCl und Resten zurückgebliebenen Aluminium- und Eisenchlorids zusammen.

¹⁾ Diese Ztschr. 47, 543 [1934].

Die folgenden Versuche mit den graphischen Darstellungen mögen dazu beitragen, meine Behauptungen zu stützen. Es wurden 4 Bleicherden gewählt, wovon je 2 ungefähr das gleiche Säureabspaltungsvermögen gegenüber einer Normalacetatlösung besaßen. Die Errechnung der H- und Al-Ionen wurde unterlassen, da nicht festgestellt werden kann, ob sie von der Tonsäure oder vom Säuregehalt stammen. Der gefundene Wert bei technischen Bleicherden kann nie ein Maßstab für die Menge der mit Wasserstoff- evtl. auch mit Aluminium-Ionen belegten Tonteilen sein. Die folgende Tabelle gibt an, wieviel cm³ n/10 Essigsäure 50 g Bleicherde bei einstündiger Kochung am Rückflußkühler und nachheriger sofortiger Filtration aus 125 bzw. 250 cm³ normaler Natriumacetatlösung in Freiheit setzten.

Bleicherde	cm ³ n/10 Essigsäure von 50 g Erde abgespalten		g CaO im Filtrat von 250 cm ³ n-Natriumacetatlösung
	a) aus 125 cm ³ n-Natriumacetatlösung	b) aus 250 cm ³ n-Natriumacetatlösung	
I	267,5	308,7	0,03
II	296,2	313,7	0,076
III	202,0	217,5	0,248
IV	215,0	248,7	0,315

Der CaO-Gehalt in Bleicherde I und II liegt in Form von $CaCl_2$ vor. Der CaO-Gehalt von Bleicherde III und IV liegt in Form von $CaCO_3$ und $CaSO_4$ vor.

Diese 4 Bleicherden wurden an 3 Ölen auf ihre Entfärbungskraft geprüft. Die Bleichungen wurden im Colorimeter gemessen und die Aufhellungen in Millimeter Schichthöhen angegeben. Bei Sojaöl und Leinöl wurde die 3%ige Bleichung der Erde I, bei Mineralöl die 5%ige Bleichung der Erde I mit 60 mm angenommen.

Aus den Kurvenbildern ist zu ersehen, daß sich die Erden je nach der Art des Öles recht verschieden verhalten. Nach dem Verhalten gegenüber der Natriumacetatlösung wäre zu erwarten gewesen, daß Erde II besser bleicht als Erde I. Tatsächlich aber entfaltet bei Sojaöl 1 Erde II bei 4% nur 81% der Wirkung der Erde I. Bei Sojaöl 2, das leichter zu bleichen ist als Sojaöl 1, ist bei 0,5% Erde I schlechter als Erde II. Bei 0,7% sind beide Erden gleich. Schließlich erreicht die anfangs bessere Erde II bei 3% nur mehr 83% der Wirkung der Erde I. Bei Leinöl hat Erde II praktisch dieselbe Wirkung wie die Erde I, und bei Mineralöl bei 7% erreicht die Erde II 88% der Wirkung der Erde I.

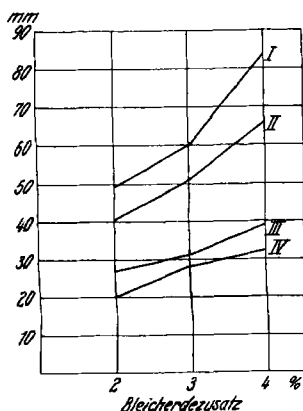


Abb. 1.
Sojaöl 1 neutral S.Z. 0,056

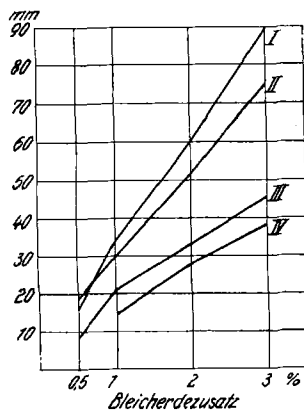


Abb. 2.
Sojaöl 2 neutral S.Z. 0,056

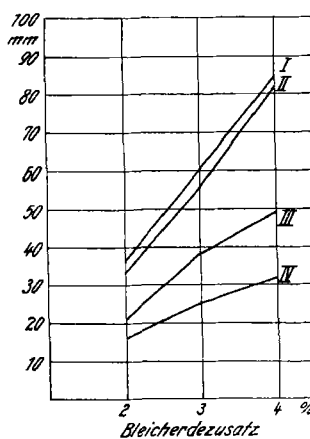


Abb. 3.
Leinöl roh S.Z. 3,36

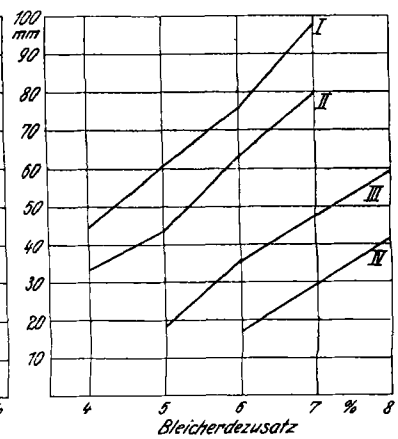


Abb. 4.
Mineralöl mit konz. Schwefelsäure vorbehandelt. S.Z. 0,56

Vergleicht man Erde III und IV, so wäre hier ebenfalls zu erwarten gewesen, daß Erde IV besser bleicht als Erde III. Der Versuch ergibt das Gegenteil. Bei den höchsten Prozentsätzen bei den Sojaölen erreicht die Erde IV nur 77 bzw. 80% der Wirkung der Erde III. Bei Leinöl liegen die Verhältnisse noch schlechter. Hier kommt die Erde IV nur auf 66% der Wirkung der Erde III. Schließlich bei Mineralöl bei 7% Bleicherdezusatz erreicht die Erde IV 80% der Wirkung der Erde III.

Wäre die Annahme von *Hofmann*, *Endell* und *Wilm* richtig, so müßte erwartet werden, daß wenigstens bei allen Ölen die Wirkung der Bleicherden annähernd gleich ist. Es ist doch nicht einzusehen, wenn die Bleichwirkung darauf beruht, daß die mit H-, evtl. auch mit Al-Ionen belegten Tonteilchen, die Tonsäure, die immer irgendwie basisch reagierenden Farbstoffe durch Bildung einer chemischen Verbindung aus den zu bleichenden Ölen adsorbieren, daß dieser Vorgang stets anders verlaufen soll. Das verschiedene Verhalten der einzelnen Erden hat seinen Grund darin, daß die Oberfläche verschieden ausgebildet ist. Durch die Annahme der Bindung der Farbstoffe an eine Tonsäure wäre auch nicht die Tatsache zu erklären, daß bei einzelnen Ölen eine Naturerde bisweilen besser wirkt als eine chemisch aufgeschlossene Bleicherde. In diesen Fällen spielt doch bestimmt die Oberfläche der Bleicherde und der Verteilungsgrad des Farbstoffes im Öl eine entscheidende Rolle. Bereits früher²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß mit Salzsäure aktivierten Bleicherden eine sehr gut entsäuernde Wirkung bei sauren Mineralölen zukommt. In Verfolgung dieser Beobachtung wurde nun erkannt, daß durch weitere Ausbildung der Oberfläche sich die entsäuernde Wirkung steigern läßt. Eine chemische Verbindung der Tonsäure mit den sauren Bestandteilen des Mineralöls ist wohl nicht anzunehmen. Versucht man nun mit einer nach dem D. R. P. 597 716 von *P. Vageler* und *K. Endell* durch Elektrodialyse hergestellten Bleicherde ein saures Mineralöl zu bleichen, so erhält man günstigenfalls die Wirkung einer Roherde, aber nicht die einer aktivierten Bleicherde. Das ist ein neuer Beweis dafür, daß die Annahme der Autoren der Korrektur bedarf.

Richtig ist, daß der saure Charakter der Bleicherden bei manchen schleimhaltigen Ölen günstig auf den Entfärbungsvorgang einwirkt. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte aber darin zu suchen sein, daß durch den Säuregehalt der Bleicherden die Schleimstoffe, welche in vielen Fällen auch Träger der Farbstoffe sind, ausgeflockt werden. Bekanntlich lassen sich manche fetten Öle durch Entschleimung beträchtlich aufhellen.

²⁾ Diese Ztschr. 38, 886 [1925].

Nach dem heutigen Stand der Dinge ist immer noch die beste Erklärung für den Aktivierungsvorgang von Rohbleicherden die Annahme der Vergrößerung der Oberfläche und das Bestehenbleiben nicht abgesättigter Valenzkräfte. Stützen läßt sich die Annahme der Vergrößerung der Oberfläche durch die Tatsache, daß bei dem Aktivierungsprozeß stets eine bestimmte Menge Ausgangsmaterial in Lösung gebracht werden muß, um die höchste Aktivität zu erreichen. Das Schüttgewicht der aufgeschlossenen Erden ist um die Hälfte geringer als das der Roherden. Ferner vermag die Roherde bei einem Wassergehalt von 45–47% Wasser, die aktivierte Bleicherde noch bei einem Gehalt von 65–69% Wasser einen formbeständigen, festen Kuchen zu bilden. Errechnet man nach *Krczil*³⁾ die Porosität, so erhält man für Roherde 57–59% Poren im Kubikmeter und bei aktivierten Bleicherden 79–80% Poren im Kubikmeter. *Wildi*⁴⁾ kommt auf Grund seiner Studien zur Auffassung, daß die Bleicherden großporige Adsorbenzien sind, die sich besonders zur Adsorption von Kolloiden eignen. Eigene Studien über die Herstellung von künstlichen Bleichstoffen haben mich ebenfalls davon überzeugt, daß die Annahme *Wildis* den vorliegenden Verhältnissen sehr nahe kommt.

Wäre nur die Entfernung der austauschfähig gebundenen Basen, in erster Linie CaO und MgO, notwendig, so müßte sich die Aktivierung der Bleicherden praktisch mit jeder Säure ermöglichen lassen, welche die beiden Basen in Lösung bringt. Versuche haben aber erwiesen, daß das nicht der Fall ist⁵⁾.

Zusammenfassung.

Die Beweisführung für die Annahme von *Hofmann*, *Endell* und *Wilm* über die Aktivierung von Rohbleicherden ist unvollkommen.

Durch Ersatz der austauschfähigen Basen durch Wasserstoff und Bildung der Tonsäure allein gelingt die Aktivierung nicht.

Bei der Aktivierung von Bleicherden wird in erster Linie Aluminiumoxyd in Lösung gebracht. Die Oberfläche des Tones wird dabei wesentlich vergrößert.

An Hand von Versuchen wird bewiesen, daß das Verhalten der aktivierten Bleicherden bei den einzelnen Ölen der Deutung von *Hofmann*, *Endell* und *Wilm* widerspricht.
[A. 127.]

³⁾ Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe; Leipzig 1931, S. 93.

⁴⁾ Untersuchung über Entfärbung und Entschwefelung von Mineralölen durch Silica-Gel und Bleicherden; Dissertation, Zürich 1929.

⁵⁾ *Eckart*, „Die Bleicherde“, Braunschweig 1929, S. 57.

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen.

Von HEINRICH WEWERS,

Chem. Laboratorium Prof. Dr. Schmidt & Wewers, Hamburg.

Vor einiger Zeit haben wir durch Versuche festgestellt, daß bei einer Einwaage von 2 g Blutmehl die Verdaulichkeit unter den sonst üblichen Bedingungen nur zu 60–70% des Gesamt-Proteins ermittelt wird, außerdem stimmten die Kontrollversuche unter sich sehr schlecht überein. Die Resultate lagen alle viel zu niedrig; *Kellner* gibt die Verdaulichkeit des Proteins eines guten Blutmeihls mit 80–95% an. Angeregt durch viele Analysendifferenzen bei der Bestimmung des verdaulichen

Proteins im Blutmehl haben wir uns mit der Klärung dieser Angelegenheit unter Zuhilfenahme der zugänglichen Literatur durch Ausführung vieler Untersuchungen befaßt. Offenbar sind die zu niedrig erhaltenen Verdaulichkeitswerte — die Literatur bestätigt dieses — darauf zurückzuführen, daß sich eine zu große Menge Peptone gebildet hat, die ja bekanntlich stark hemmend auf den Verdauungsprozeß einwirkt. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, haben wir die