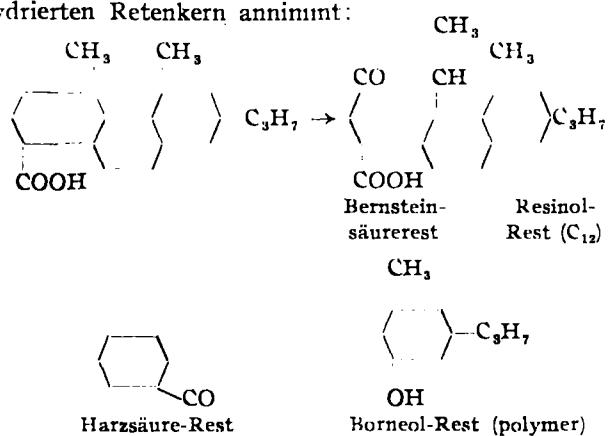


dabei gefunden, daß von dem ätherlöslichen Teil „ein blaßgelber, stark nach Pfefferminz und Rosmarin riechender Körper wasser dampfflüssig ist“, der später (1860) von *Berthelot* und *Buignet*<sup>13)</sup> als d-Borneol identifiziert wurde. *Baudrimont*<sup>14)</sup> gelang 1865 die Auffindung und Bestimmung des organisch im Bernstein gebundenen Schwefels, der heute ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal gegenüber anderen Harzen, insbesondere Kopalen, ist. *Helm*<sup>15)</sup> fand, daß der Schwefelgehalt mit zunehmender Verwitterung des Bernsteins abnimmt und gibt darüber folgende Zahlen:

	Es enthielten:	C	H	O	S
		%	%	%	%
Der klare Kern .....	78,63	10,48	10,47	0,42	
Die innere rote Verwitterungsschicht .....	74,36	9,94	15,34	0,36	
Die äußere braune Verwitterungsschicht .....	66,91	9,16	23,67	0,26	

Darüber hinaus ist durch die Arbeiten *Tschirch* und seiner Schüler<sup>16)</sup> festgestellt, daß man es bei dem löslichen Anteil des Succinits (30%) mit einem komplizierten Gemisch oxydierter und polymerisierter Harzsäuren und Harzalkohole zu tun hat, für die als Formel ohne zwingende Beweise der Abietinsäuretypus angenommen wird. Den unlöslichen Anteil sprechen sie als das Gemenge eines Resens (65%) mit einem Bernsteinsäureharzester (5%) an. Die Entstehung des Borneols und der Bernsteinsäure, die *Tschirch* bei der Kalischmelze aller Koniferenharze erhalten hat, will *Tschirch* durch oxidative Ringspaltung nach folgendem Schema erklären; wobei er für diese einen hydrierten Retenkern annimmt:



Im Gegensatz zu diesen formelfreudigen Pionierarbeiten ist man heute wesentlich zurückhaltender geworden. *L. Schmid* und *A. Erdös*<sup>17)</sup> berichteten inzwischen über ihre Versuche, das im Succinit vorliegende Harzgemisch zu entwirren. Durch Extraktion mit Alkohol und wochenlanges Verseifen des unlöslichen Harzanteils mit alkoholischer Lauge (10%ig) konnten sie den Succinit ganz zu löslichen Harzen abbauen, die durch fraktioniertes Lösen und Umfällen aus anderen Lösungsmitteln weiter gereinigt wurden. Die so gewonnenen einzelnen Fraktionen wurden im wesentlichen als hochschmelzende Harzsäuren, Oxy säuren und Harzalkohole charakterisiert. Dabei wurde von der Aufstellung bestimmter Formelbilder abgesehen. Die Befunde *Tschirch* konnten nur zum Teil bestätigt werden<sup>18)</sup>. Wissenschaftlich besonders wertvoll ist an dieser Arbeit, daß es gelang, aus den Abbauprodukten des unlöslichen Succinanteils durch Dehydrierung Pimanthren (1,7-Dimethylphenanthren) zu gewinnen, das erstmalig aus den Dehydrierungsprodukten der Dextropimarsäure und der Agathendisäure von *Ruzicka* isoliert worden ist<sup>19)</sup>.

Die durch solchen Abbau gewinnbaren Harze sind kein Bernstein mehr. Da aber gerade der Bernstein und vor allem seine unlöslichen und schwer verseifbaren Anteile besonders wertvolle Eigenschaften haben, die im Preßbernstein nur ungenügend ausgenutzt werden wegen seiner schwierigen Herstellung und Verarbeitung, scheint es aussichtsreich, zu versuchen, aus dem Bernstein als Rohstoff einen leicht verarbeitbaren Kunststoff herzustellen, der die guten Eigenschaften des Bernsteins, wie hohe Warmfestigkeit, vorzügliche Isolierfähigkeit usw. mit den guten Eigenschaften vereinigt, die von anderen Kunststoffen her bekannt sind.

[A. 24.]

<sup>13)</sup> Liebigs Ann. Chem. 1860, S. 244.<sup>14)</sup> Compt. R. 58, 78.<sup>15)</sup> Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. (3) 13, 496--503.<sup>16)</sup> Ebenda 232, 660--668 [1894]; 253, 290; Helv. chim. Acta 6, 214 [1929].<sup>17)</sup> Liebigs Ann. Chem. 503, 269 [1933].<sup>18)</sup> Eigene Arbeiten in dieser Richtung haben es wahrscheinlich gemacht, daß das vorliegende „Gemisch“ viel einheitlicher ist, als es bisher scheint. Kolloidchemische Aggregationen und Desaggregationen beeinflussen Löslichkeit, Schmelzpunkt usw. und führen zu Täuschungen.<sup>19)</sup> Liebigs Ann. Chem. 469, 147, 168 [1929]; Helv. chim. Acta 14, 203 [1931].

## Mitteilung über die Aktivierung der rohen Bleicherde.

Von Priv.-Doz. Dr. ULRICH HOFMANN und Prof. Dr. K. ENDELL.

(Eingeg. 12. Februar 1935.)

In einem vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz<sup>1)</sup> nimmt *O. Eckart* Stellung zu der von uns gemeinsam mit *D. Wilm* in unserem Vortrag auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln<sup>2)</sup> geäußerten Ansicht, daß die Aktivierung der rohen Bleicherde durch die Entfernung der austauschfähig gebundenen Basen, hauptsächlich Ca- und Mg-Ionen neben wenig K- und Na-Ionen (die im folgenden nicht weiter genannt werden sollen), bewirkt werde, und daß die Bleichwirkung durch die Menge der an ihrer Stelle austauschfähig gebundenen H- und Al-Ionen eindeutig bedingt sei. *Eckart* weist demgegenüber besonders auf folgende Beobachtungen hin:

1. Bei der Aktivierung durch Kochen mit Salzsäure wird mengenmäßig wesentlich mehr  $Al_2O_3$  aus der Bleicherde herausgelöst als  $CaO$  und  $MgO$ . Die Oberfläche des Tonos wird dabei wesentlich vergrößert.

2. äußert *Eckart* Bedenken dahingehend, daß die Menge der austauschfähig gebundenen H- und Al-Ionen bei tech-

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 47, 821 [1934].<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 47, 539 [1934].

nischen Bleicherden infolge des Gehaltes an nicht auswaschbarer Säure nicht bestimmbar sei. Bei einem von ihm ausgeführten Vergleich verschiedener Bleicherden ergab dementsprechend die bei der Behandlung mit Natriumacetatlösung frei gemachte Menge Essigsäure (aus der die Menge austauschfähig gebundener H- und Al-Ionen bestimmt wird) eine etwas andere Reihenfolge als die Bleichwirkung gegenüber mehreren Ölen. Auch war die Reihenfolge der Bleichwirkung bei verschiedenen Ölen etwas verschieden.

3. Bei dem Versuch, mit einer durch Elektrodialyse aktivierte Bleicherde ein saures Mineralöl zu bleichen, wurde nur die Wirkung einer Roherde erreicht, nicht aber die einer mit HCl aktivierte Bleicherde.

Zu diesen Bedenken möchten wir folgendes mitteilen:

Unserer Veröffentlichung in dieser Zeitschrift lag das Manuskript des Vortrages auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zugrunde, der eine Übersicht über unsere röntgenographischen und kolloidchemischen Untersuchungen über Ton gab, in deren Rahmen wir nur eine kurze Mitteilung über *Vagelers*

und unsere Untersuchungen über Bleicherde brachten. Wir werden hier, soweit es zur Klarstellung nötig ist, die dieser Mitteilung zugrunde liegenden Untersuchungen beschreiben.

Durch röntgenographische Untersuchungen an bis jetzt 54 Bleicherden und Fullerden haben wir bei fast allen festgestellt, daß sie neben Verunreinigungen wie Quarz usw. aus einem Tonmineral des Montmorillonittyps bestehen<sup>3)</sup>. Nur bei dreien wurden statt dessen die Interferenzen eines noch unbekannten Tonminerals gefunden. Die wesentliche Substanz der hier in Frage kommenden Bleicherden besteht also aus Montmorillonitkristallen.

Insbesondere zeigen im Handel gut bekannte, mit HCl aktivierte Bleicherden wie Clarit und Terrana<sup>4)</sup> (vgl. Abb. 2) bis auf Spuren von Quarz das reine Röntgenbild des Montmorillonits (Abb. 1).



Abb. 1. Montmorillonit von Montmorillon (Frankreich)

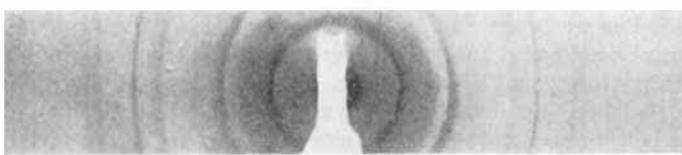


Abb. 2. Clarit



Abb. 3. Reiner Bayerischer Bleichton

Die Summe der austauschfähig gebundenen Ca, Mg... Ionen (S-Wert) liegt bei diesen Stoffen, soweit sie nicht mit HCl aktiviert waren, bei 30 bis 60 m Äq/100 g Ton. Je reiner ein Ton die Montmorillonitinterferenz zeigt, um so höher ist der S-Wert, und um so geeigneter ist er als Ausgangsmaterial zur Bleicherdeaktivierung.

Nach diesen Gesichtspunkten wählten wir zu unserer Untersuchung einen sehr reinen, nicht vorher behandelten Bleichton aus Bayern aus (vgl. Abb. 3). Die analytische Zusammensetzung im lufttrockenen Zustand betrug:

53,0% SiO<sub>2</sub>, 19,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,9% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,7% CaO, 3,5% MgO, 0,4% K<sub>2</sub>O, 0,2% Na<sub>2</sub>O, 0,3% C, 17,0% H<sub>2</sub>O.

Inzwischen haben wir die Untersuchung eines zweiten noch reineren Bleichtones in Angriff genommen, die bisher alle Ergebnisse bestätigt hat.

Die Bleichwirkung wurde hauptsächlich bestimmt an Sojaöl, das durch Neutralisieren zur Bleichung vorbereitet worden war, SZ = 0,1, in Vergleichsversuchen auch an nicht entsäuertem Sojaöl SZ = 0,9, sowie an saurem Leinöl. Wir haben in erster Linie Sojaöl angewendet, weil es ein technisch wichtiges Öl ist, bei früheren Untersuchungen oft verwandt

<sup>3)</sup> Wir sprechen hier vom Montmorillonittyp, weil bei den einzelnen Vorkommen, die alle dieselben Röntgeninterferenzen und die charakteristische innerkristalline eindimensionale Quellung zeigen, geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung auftreten, z. B. dadurch, daß Al durch Fe ersetzt ist. Vgl. über Gitterstruktur und Quellung bei U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 86, 340 [1933].

<sup>4)</sup> „Clarit“ v. d. Bayr. A.-G. f. chem. u. landw.-chem. Fabrikate, Heufeld i. Obb. — „Terrana Spezial“.

wurde<sup>5)</sup> und sich zudem als schwer zu bleichendes Öl empfiehlt<sup>6)</sup>.

Die Bleichwirkung soll in den hier aufgeführten Versuchen wie in unserem Vortrag in Prozenten der Bleichwirkung des Clarits<sup>7)</sup>, einer gut aktivierte technischen Bleicherde, angegeben werden. Sie wurde bestimmt durch Vergleich der Schichthöhen der gebleichten und rohen Öle im Dubosc-Colorimeter unter Verdünnen mit Xylool bis auf ungefähr gleiche Farbstärken und berechnet nach:

$100 \times (\text{Schichthöhe des mit der zu untersuchenden Bleicherde gebleichten Öls} - \text{Schichthöhe des rohen Öls}) : (\text{Schichthöhe des mit Clarit gebleichten Öls} - \text{Schichthöhe des rohen Öls})$ .

Angewendet wurden meist 5 g Bleicherde auf 100 g Öl.

Die analytischen Verfahren der Bestimmung der austauschfähigen Basen sind anderenorts ausführlich beschrieben, so daß wir hier wie in unserem Vortrag auf die Literatur verweisen<sup>8)</sup>.

Zu Eckarts Mitteilungen (s. o.) sei ausgeführt:

Zu 1: Die mit HCl oder durch Elektrodialyse aktivierte Bleicherden zeigen das Röntgenbild des Montmorillonits (vgl. Abb. 2, Clarit). Die kristalline Struktur ist aber im wesentlichen erhalten geblieben.

Der Vorgang bei der Aktivierung der Bleicherden ist danach nach unserer Vorstellung folgender:

Durch die Behandlung mit Salzsäure werden ebenso wie durch die Elektrodialyse die an der Oberfläche der Montmorillonitkristalle austauschfähig gebundenen Basen (Ca und Mg) durch Wasserstoff ersetzt, zugleich wird aber auch Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd aus dem Gitter des Montmorillonits herausgelöst.

Dieses Aluminiumhydroxyd ersetzt zum Teil wieder den an die Kristalloberfläche gebundenen Wasserstoff. Beide Reaktionen verlaufen nicht vollständig, sondern bis zu einem Gleichgewicht, das bei der Salzsäurebehandlung in erster Linie von der Menge der Säure und Dauer der Einwirkung<sup>9)</sup>, bei der Elektrodialyse von der Stromstärke und Dauer der Einwirkung abhängig ist.

Tabelle 1.

1	2	3 4 5			6	
		freie Säure in mÄq/ 100 g	H + Al	S- Wert		
		Ca + Mg + K + Na	S + H	+ Al	%	%
Roherde .....	—	4	56	60	—	32
Durch 12 h Elektrodialyse aktivierte Erde .....	—	21	23	17	61	85
Durch 3 h Kochen mit 10%iger HCl aktivierte Erde ..	0,6	25	27	13	65	98
Clarit .....	0,6	33	28	10	71	99
Terrana .....	0,5	33	32	4	69	98
						100

In Spalte 3 und 4 ist die Menge der austauschfähig gebundenen Kationen (in mÄq je 100 g Trockensubstanz)

<sup>5)</sup> Vgl. Neumann u. Kober, diese Ztschr. 40, 348 [1927].

<sup>6)</sup> Vgl. Eckart u. Witzmüller, „Die Bleicherde“ II, Braunschweig 1929, S. 37.

<sup>7)</sup> Verwendet wurde Clarit v. d. Bayr. A.-G. f. chem. u. landw.-chem. Fabrikate, Heufeld i. Obb.

<sup>8)</sup> Vgl. Ber. dtsh. keram. Ges. 18, 377 [1932], sowie vor allem F. Alten, „Landwirtsch. Versuchsstat.“ Bd. 115, Heft 3—6 [1933].

<sup>9)</sup> Bei verschiedenen Säuren auch von der Stärke der Säure. Hierin kann die von Eckart betonte schlechte Wirkung von Weinsäure u. a. beruhen, vgl. auch O. Eckart u. A. Witzmüller, Die Bleicherde, Braunschweig 1929, S. 57.

angegeben, wie sie in unserer Roherde vor und nach einer 12stündigen Aktivierung durch Elektrodialyse gefunden wurde. Schon die Zunahme der Menge der austauschfähig gebundenen Al-Ionen zeigt deutlich, daß durch die Elektrodialyse vorher im Gitter nicht austauschfähig gebundenes Al aus dem Gitter heraus und an die Oberfläche gebracht wurde. Dabei war eine wesentlich größere Menge Aluminium in Lösung gegangen und durch die Elektrodialyse entfernt worden, nämlich auf 100 g Trockensubstanz:

2,6 g ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gegenüber 0,6 g CaO und 0,8 g MgO.

Die verhältnismäßig kleine Menge des herausgelösten CaO und MgO darf dabei nicht stören, denn die Menge austauschfähig gebundener Ca- und Mg-Ionen ist entsprechend der begrenzten Oberfläche der Montmorillonitkristalle nicht groß. 56 m Åq pro 100 g entsprechen etwa 1,5 g CaO + MgO.

Dagegen steht an Al, das aus dem Gitter herausgelöst wird, eine viel größere Menge zur Verfügung, entsprechend der oben angegebenen analytischen Zusammensetzung.

Hieraus erklärt sich also die von *Eckart* mit Recht hervorgehobene Beobachtung, daß mehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  während des Aufschlusses in Lösung geht als CaO und MgO. Diese Tatsache steht danach nicht im Widerspruch damit, daß die aktivierte Erde mehr H- und Al-Ionen und weniger Ca- und Mg-Ionen als austauschfähige Kationen enthält als die inaktivierte.

*Eckart* hat schon in seinen früheren Mitteilungen betont, daß durch die Aktivierung eine Vergrößerung der Oberfläche bewirkt wird. Wir möchten dies durchaus bestätigen, weil dadurch, daß Aluminium aus dem Montmorillonitkristall herausgelöst wird, eine Auflockerung der Kristalle, wahrscheinlich auch eine Zerteilung erfolgen muß, was weiter eine Vergrößerung der Oberfläche bewirken muß. — Wie die Röntgenbilder der aktivierten Erde beweisen, geht die Aufteilung aber nicht so weit, daß sie zu einer entscheidenden Änderung des Röntgenbildes führt. Eine Aufteilung bis in das röntgenoptisch an der Halbwertsbreite der Interferenzen meßbare Gebiet (etwa 500 Å) konnte nicht gefunden werden. — Als übergeordneten Vorgang betrachten wir aber den Ersatz der an der Gitteroberfläche austauschfähig gebundenen Ca- und Mg-Ionen durch H- und aus dem Gitter herausgelöste Al-Ionen.

**Zu 2.** Der Absolutwert der H + Al-Bestimmung durch Titration der aus Natriumacetatlösung freigesetzten Säure ist nicht sehr genau, da die Extrapolation nach der Vageler-Gleichung nicht sehr sicher ist. Die Relativwerte an ein und demselben reinen Material sind aber zuverlässig. Die Anwesenheit freier Säure oder saurer Salze stört die Bestimmung nicht entscheidend; denn diese freie Säure

kann durch Auskochen mit dest. Wasser<sup>10)</sup> oder durch Ausschütteln bestimmt und in Abzug gebracht werden. Wir fanden bei Clarit und Terrana (vgl. Tab. 1) dabei so kleine Werte gegenüber der Menge der austauschfähig gebundenen H + Al-Ionen, daß auch nicht anzunehmen ist, daß störende Säuremengen von den Bleicherden bei der Bestimmung zurückgehalten werden. Elektrodialysierte Erden enthalten bei Anwendung eines Anodendiaphragmas keine freie Säure. Weiter ist möglich, daß Erden beträchtliche Mengen Humus enthalten, der nicht bleichend wirkt, aber aus Natriumacetat Essigsäure in Freiheit setzt. Bei den von uns verwendeten Bleicherden ist dies aber infolge des geringen C-Gehaltes — vgl. die Analyse — nicht zu befürchten.

Für die Richtigkeit der oben angegebenen H + Al-Werte spricht weiter, daß bei nur wenig ansteigendem Gesamtwert der austauschfähigen Kationen (T-Wert) im Verlauf der Aktivierung der S-Wert, bei dessen Bestimmung lösliche Salze nicht stören, der Zunahme der H + Al-Ionen entsprechend abnimmt.

Daran, daß die austauschfähig gebundenen Ca-, Mg-, K-, Na-Ionen durch die Elektrodialyse wie durch die HCl-Behandlung durch H- und Al-Ionen ersetzt werden, daß also eine „Tonsäure“ entsteht, ist danach nicht zu zweifeln, ebensowenig daran, daß die analytische Bestimmung der H + Al-Ionen wenigstens für ein und dieselbe reine Erde richtige Vergleichswerte liefert. Der Vergleich verschiedener Bleicherden, deren Beimengungen und Verunreinigungen nicht genau bekannt sind, wird dagegen nicht immer sicher sein.

Für die von *Eckart* verglichenen Bleicherden I, II, III und IV (vgl. Abb. 4—7) erhält man durch Berechnung der H + Al-Werte aus den angegebenen Werten der aus Natriumacetatlösung freigesetzten Essigsäure für die H + Al-Werte die Reihenfolge: I > II > IV > III.

Die von *Eckart* an neutralen Sojaölen bestimmte Reihenfolge der Bleichwirkung: I > II > III > IV stimmt also bei I und II mit dem H + Al-Wert überein! — mit Ausnahme der Wirkung bei kleinstem Bleicherdezusatz —, während *Eckart* in der freigesetzten Menge Essigsäure einen Widerspruch sah, weil diese bei II größer ist als bei I. Die bei der H + Al-Bestimmung ausgeführte Extrapolation auf den Grenzwert gibt aber die richtige Reihenfolge.

Weiter liegt die Bleichwirkung der Erden III und IV, die kleine H + Al-Werte geben, stets unter der Bleichwirkung von I und II. Nur die Reihenfolge von III und IV gegeneinander entspricht nicht dem H + Al-Wert. Auch

<sup>10)</sup> Vgl. *Eckart u. Witzmüller*, „Die Bleicherde“ 1925, S. 39.

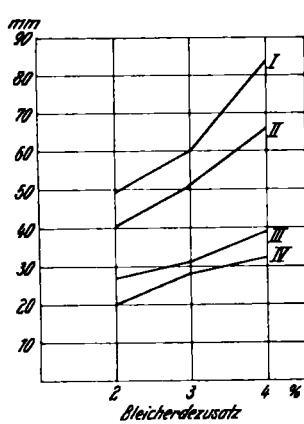


Abb. 4.  
Sojaöl 1 neutral S.Z. 0,056

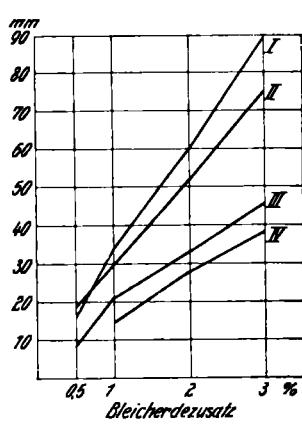


Abb. 5.  
Sojaöl 2 neutral S.Z. 0,056

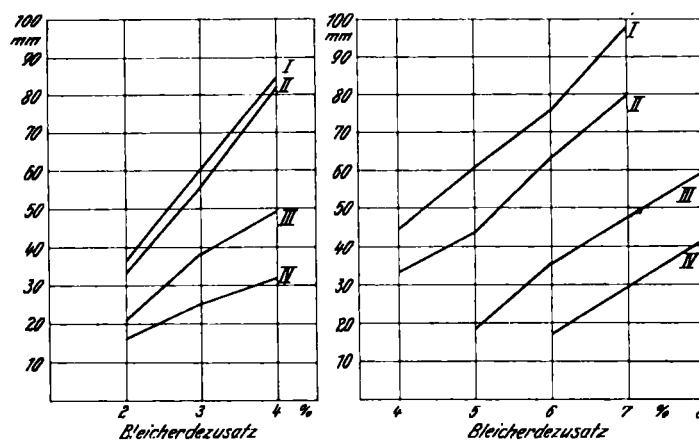


Abb. 6.  
Leinöl roh S.Z. 3,36

Abb. 7.  
Mineralöl mit konz. Schwefelsäure vorbehandelt. S.Z. 0,56

erkennt man im Abstand der Reihenfolge der Bleichwirkung bei verschiedenen Ölen kleine Unterschiede.

Es könnte sein, daß bei Berücksichtigung der von *Eckart* nicht bestimmten beigemengten freien Säure diese Unstimmigkeiten verschwinden oder daß sie auf andere Verunreinigungen zurückzuführen sind. Auf jeden Fall sind aber Streuungen dieses kleinen Umfangs bei Vergleich verschiedener Erden mit verschiedenen Ölen nach dem oben Dargelegten durchaus unbedenklich, ja sogar zu erwarten:

Wenn die Adsorption der Farbstoffe an der Oberfläche der Bleicherden auf einer chemischen Reaktion mit den dort gebundenen H- und Al-Ionen beruht, wie wir es annehmen, ist verständlich, daß sie je nach der Natur der Farbstoffe, also bei verschiedenen Ölen verschieden verläuft, besonders wenn man Mineralöl mit Sojaöl und Leinöl vergleicht. Bei gleichen H + Al-Werten läßt schon ein Unterschied im  $\frac{H}{Al}$ -Verhältnis Unterschiede erwarten.

Schließlich kann auch die mehr oder weniger weitgehende Auflockerung des Gitters Unterschiede geben, da die einzelnen an der Oberfläche gebundenen Ionen je nach ihrem Ort nicht gleich reaktionsfähig zu sein brauchen. Die Reihenfolge der Bleichwirkung verschiedener Bleicherden kann also bei verschiedenen Ölen die kleinen Unterschiede zeigen, die *Eckart* fand.

Hervorzuheben ist aber, daß trotz dieser Fehlmöglichkeiten der von *Eckart* ausgeführte Vergleich in Bestätigung unserer Ansicht ergibt, daß Erden mit hohem H + Al-Wert hohe Bleichwirkung zeigen, und solche mit niedrigem H + Al-Wert geringe Bleichwirkung.

**Zu 3:** Unter 1. haben wir ausgeführt, daß die Aktivierung durch Salzsäure und durch Elektrodialyse qualitativ den gleichen Verlauf nimmt. Wir haben aber auch selbst beobachtet, daß unsere elektrodialysierten Erden noch nicht bestens aktiviert sind. Z. B. erhielten wir durch dreistündiges Kochen mit 10%iger Salzsäure ein Produkt, aus dem auf 100 g Trockensubstanz herausgelöst waren: 3,5 g ( $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ); 0,5 g CaO; 1,1 g MgO.

Die Menge der austauschfähig gebundenen Basen in Tab. 1 zeigt deutlich, daß der Ersatz der Ca- und Mg-Ionen durch H- und Al-Ionen weiter fortgeschritten war als bei der erwähnten Elektrodialyse. Entsprechend diesem höheren Grad der Aktivierung war auch die Bleichwirkung besser: 98% gegen 90%. Für einen solchen Grad der Aktivierung hätte die Elektrodialyse länger fortgesetzt werden müssen.

Noch besser aktiviert sind die technischen Produkte Clarit und Terrana. Die in Tab. 1 angegebene Bestimmung der austauschfähig gebundenen Basen zeigt, daß hier noch geringere Mengen Ca- und Mg-Ionen neben noch größeren Mengen H- und Al-Ionen austauschfähig gebunden sind, und daß dementsprechend die Bleichwirkung noch besser ist.

Bei Bestimmung der Bleichwirkung mit geringeren Bleicherde-Zusätzen (3 g oder 1 g auf 100 g Öl) werden diese Unterschiede noch größer. Es ist einwandfrei, daß unsere durch Elektrodialyse aktivierte Erden noch beträchtlich hinter mit HCl bestens aktivierte Erden zurückstehen. Sicher ist aber, daß gegenüber den rohen Bleicherden ein vergleichsweise noch größerer Unterschied besteht, daß also eine Aktivierung erfolgt ist.

Da die nach unserer Annahme die Bleichung bewirkende, mit H- und Al-Ionen bedeckte Oberfläche der Montmorillonitkristalle nur als schwache Säure wirkt (Tonsäure), wird man bei stark sauren Ölen nur mit bestens aktivierte Erden Erfolg haben; auch wir fanden bei nicht entsäuerten Ölen große Unterschiede der Wirkung der Erden je nach dem Grad der Aktivierung, stets aber auch eine geringere Bleich-

wirkung als bei entsäuerten Ölen. Es mag auch sein, daß sich in diesen Fällen, in denen die chemische Wirkung der „Tonsäure“ durch die saure Reaktion der Umgebung stark zurückgedrängt wird, eine physikalische Adsorption überlagert, der wir beim normalen Vorgang nur eine geringe Beteiligung einräumen.

Wir halten es überhaupt für durchaus möglich, daß noch andere Vorgänge bei der Bleichung der Öle beteiligt sind wie die von *Eckart* angeführte Ausflockung von Schleimstoffen oder eine physikalische Adsorption, insbesondere kolloider Farbstoffe. Wir glauben aber, daß die chemische Wirkung der an die Oberfläche der Montmorillonitkristalle gebundenen H- und Al-Ionen zumindest bei nicht zu sauren pflanzlichen Ölen der wesentliche Vorgang ist.

Dadurch, daß wir unsere Untersuchungen in erster Linie an neutralisiertem Sojaöl ausgeführt haben, haben wir sie auf einen einfachen Fall beschränkt. Es wird aber stets vorteilhaft sein, einen Vorgang wie die Steigerung der Bleichwirkung bei der Aktivierung zuerst an einem einfachen, reinen Fall zu klären, bevor man die Untersuchung der komplizierten Fälle vornimmt, wie sie bei sauren Pflanzenölen und wohl auch bei sauren Mineralölen vorliegen.

Wir glauben hiermit gezeigt zu haben, daß die von *Eckart* mitgeteilten Beobachtungen unserer Annahme nicht widersprechen, und fassen

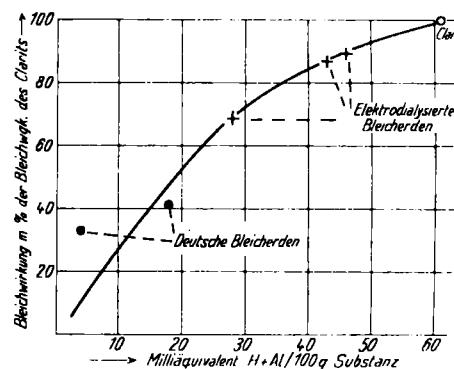


Abb. 8. Bleichwirkung von elektrodialysierten und mit HCl aktivierten Bleicherden (Clarit)

auf Grund der in unserem Vortrag (vgl. Abb. 8) und hier mitgeteilten Beobachtungen als Ergebnis unserer Untersuchungen nochmals zusammen:

Die aktivierte Bleicherden, auch die technischen Produkte, enthalten als austauschfähige Ionen in erster Linie H- und Al-Ionen neben wenig Ca- und Mg-Ionen, während die rohen Bleicherden das umgekehrte Verhältnis zeigen.

Der Ersatz der Ca- und Mg-Ionen durch H- und Al-Ionen kann an Stelle der Einwirkung starker Säure auch durch die Elektrodialyse bewirkt werden.

Bei schrittweisem Ersatz der Ca- und Mg-Ionen durch H- und Al-Ionen steigt bei reinen Bleicherden schrittweise die Bleichwirkung.

Wir sind darum der Ansicht, daß für die Aktivierung der Ersatz der Ca- und Mg-Ionen durch H- und Al-Ionen wesentlich ist, und daß — bei ein und demselben reinen Ausgangsstoff — die Bleichwirkung eindeutig durch die Menge der austauschfähig gebundenen H- und Al-Ionen bedingt ist. Hierin befinden wir uns in voller Übereinstimmung mit den von *P. G. Nutting*<sup>11)</sup> veröffentlichten Untersuchungen.

<sup>11)</sup> *P. G. Nutting*, The Bleaching Clays, Washington 1933, Bureau of Standards.

Gleichzeitig findet bei der Aktivierung, wie *Eckart* immer zu Recht betonte, durch die Herauslösung von Aluminiumhydroxyd aus dem Gitter eine Auflockerung statt, die die wirksame Oberfläche vergrößert und damit nach unserer Auffassung die Menge und Reaktionsfähigkeit der  $H + Al$ -Ionen weiter steigert.

Danach liegt der weitere Schluß nahe, daß die Bleichung — die Adsorption der Farbstoffe aus den Ölen — durch chemische Reaktion mit den an der Oberfläche gebundenen  $H$ - und  $Al$ -Ionen erfolgt. Bei verschiedenen Ölen kann entsprechend der verschiedenen Art der Farbstoffe dieser Vorgang verschieden verlaufen.

Wir sind keineswegs der Ansicht, daß damit das ganze Problem der Aktivierung der Bleicherden in allen Einzelheiten geklärt ist. Es bleibt noch viel zu klären, wie z. B. die von *Eckart* erwähnte günstige Wirkung von Rohrden in einigen Fällen oder die entsäuernde Wirkung von hochaktivierten Bleicherden auf saure Mineralöle. Wir hoffen aber, auf dieser Grundlage zu tieferem Verständnis des Vorganges der Aktivierung der Bleicherden zu gelangen, und begrüßen es besonders, daß Herr Dr. *Eckart* sich freundlichst bereit erklärt hat, unsere weiteren Untersuchungen zu unterstützen.

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Zur Bestimmung von Stickstoff und Phosphor im Kjeldahlauflaufschluß mittels Selens.

Von Prof. Dr. K. TÄUFEL, Dr. H. THALER und K. STARKE.

(Eingeg. 21. Februar 1935.)

Aus dem Universitätsinstitut und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

Bei Versuchen mit Lebensmitteln tierischer und pflanzlicher Herkunft mußten nebeneinander Reihen von Stickstoff- und Phosphorbestimmungen ausgeführt werden. Hierbei bedienten wir uns anfänglich der üblichen Aufschlußmethoden für die organische Substanz. Für die Ermittlung des Stickstoffs wurde die Mineralisierung mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat sowie der katalytischen Mitwirkung von Kupfersulfat ausgeführt. Bei der Überführung des Phosphors in Phosphorsäure erfolgte die Oxydation entweder auf nassem Wege mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure<sup>1)</sup> nach *A. Neumann* oder auf trockenem Wege durch Veraschen bei Gegenwart von Magnesiumacetat als Lockerungsmittel und Aufnehmen der Asche in Salpetersäure.

Es sind also jeweils 2 Aufschlüsse erforderlich, was mit einem entsprechenden Aufwand an Zeit, Reagenzien und Arbeit verbunden ist. Daher wurde versucht, die beiden zu bestimmenden Elemente aus einem gemeinsamen Aufschluß zu ermitteln. Als geeignet hierfür mußte vor allem die Mineralisierung mit Schwefelsäure unter Verwendung von Selen als Katalysator erscheinen. Durch diese Arbeitsweise wird, wie in der Literatur<sup>2)</sup> wiederholt beschrieben, die Aufschlußzeit gegenüber der sonst notwendigen auf einen Bruchteil verkürzt. Dadurch bietet der zur Phosphorbestimmung wegen des raschen Verlaufes bisher meist benutzte Aufschluß nach *A. Neumann* zeitlich keinen besonderen Vorteil mehr.

#### 1. Aufschluß mit Schwefelsäure und Selen.

Um zunächst eigene Erfahrungen über den Kjeldahl-Aufschluß mit Selen im Vergleich zur üblichen Arbeitsweise zu sammeln, wurde das organische Material mit konz. Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen behandelt; als Zusatzstoffe fanden Kupfersulfat, Kaliumsulfat sowie Selen teils einzeln, teils in Mischung Anwendung. Wie Tabelle 1 lehrt, wirkt sich die gleichzeitige Anwendung von Kaliumsulfat und Kupfersulfat neben Selen nicht günstig aus; die kürzeste Aufschlußzeit wird bei Benutzung von Schwefelsäure und Selen allein erreicht. Dieser zeitliche Vorteil ist insbesondere bei Serienuntersuchungen nicht gering zu veranschlagen.

Von *S. R. Snider* und *D. A. Coleman*<sup>3)</sup> wird angegeben, daß die beim Aufschluß mit Selen ermittelten Stickstoffwerte

<sup>1)</sup> Gegebenenfalls wurde der Aufschluß durch portionsweise Zugabe von 30%igem Hydroperoxyd beschleunigt.

<sup>2)</sup> *J. Ranedo*, An. Soc. Espa  . Fisica Quim. **31**, 195 [1933]; *H. C. Messman*, Cereal Chem. **9**, 357 [1932]; *H. E. Crossley*, J. Soc. chem. Ind. **51** T, 237 [1932]; *M. F. Lauro*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 401 [1931].

<sup>3)</sup> Cereal Chem. **11**, 4 [1934].

Tabelle 1.  
Einfluß von Selen, Kaliumsulfat sowie Kupfersulfat auf die Dauer des Kjeldahl-Aufschlusses<sup>4)</sup>.

Untersuchungs-material	Ein-waage g	Schwe-felsäure konz. cm <sup>3</sup>	Kalium-sulfat g	Kupfer-sulfat g	Selen g	Auf-schluß-dauer h
Weizen-mehl	2,0	20	—	0,1	—	32
	2,0	30	10	—	—	4
	2,0	30	10	—	0,2	1 $\frac{1}{4}$
	2,0	30	—	0,1	0,2	3 $\frac{3}{4}$
	2,0	30	—	—	0,2	1 $\frac{1}{2}$
Roggen-mehl	2,0	20	—	0,1	—	25
	2,0	30	10	—	—	3 $\frac{1}{2}$
	2,0	30	10	—	0,2	3
	2,0	30	—	—	0,2	3 $\frac{3}{4}$
Roggen-kleie	2,0	30	—	0,1	—	12
	2,0	30	10	—	—	5
	2,0	30	10	0,1	—	4 $\frac{1}{2}$
	2,0	30	—	—	0,2	2
Nudeln	2,0	30	—	0,1	—	9
	2,0	30	10	—	—	7
	2,0	30	10	—	0,2	2
	2,0	30	—	—	0,2	1 $\frac{3}{4}$
Trocken-milch	2,0	30	—	0,1	—	13
	2,0	30	10	—	—	9 $\frac{1}{2}$
	2,0	30	10	—	0,2	2 $\frac{1}{4}$
	2,0	30	—	—	0,2	2 $\frac{1}{2}$
Butter	10,0	100	—	0,1	—	26
	10,0	100	20	—	—	19 $\frac{1}{2}$
	10,0	100	—	—	0,5	9
Lecithin (Soja)	2,0	30	—	0,1	—	15
	2,0	30	10	—	—	11
	2,0	30	—	—	0,2	1 $\frac{3}{4}$

Tabelle 2.  
Vergleich der beim Kjeldahl-Aufschluß mit bzw. ohne Selen erhaltenen Stickstoffwerte.

Gehalt an Stickstoff, erhalten beim Aufschluß		
	mit Selen %	ohne Selen %
Roggenkleie . . . . .	2,80	2,75
Trockenmilch . . . . .	4,10	3,98
Weizenmehl . . . . .	2,10	1,98
Roggenmehl I . . . . .	1,74	1,70
Milcheiweiß . . . . .	12,90; 12,80	12,70; 12,70
Vollmilchpulver . . . . .	4,32; 4,33	4,31; 4,32
Roggenmehl II . . . . .	2,31; 2,40	2,41; 2,50
Buttergeb��k . . . . .	0,97; 0,98	1,00; 1,01

<sup>4)</sup> Bei diesen Versuchen erfreuten wir uns der dankenswerten Mitwirkung des Herrn Dr. J. D  sing.