

## Ueber „Mineral-Entfärber“.

Von A. Löb.

In der „Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie“ war eine Abhandlung über „Mineral-Entfärber“ aus der Zeitschrift „Petroleum“ wiedergegeben.

Bei der Wichtigkeit, die das Bleichen von Fetten, Oelen und Wachsen in der Fettindustrie hat, erscheint es angemessen, das in genannter Abhandlung vorgebrachte Thema einer Erörterung zu unterziehen, um so mehr, da vieles darin zu Widerspruch auffordert.

Das Entfärben oder Bleichen von — ganz allgemein — Fettstoffen mittels Mineralentfärbern besteht im Wesen darin, dass Fett und Entfärber bei geeigneter Temperatur einige Zeit in inniger Berührung bleiben.

Die jeweilig zulässige Höchsttemperatur, bei der also das Fett längere Zeit gerührt werden kann, ohne zu leiden, schwankt zwischen 20–200° C. Die Einwirkungsdauer von 5 bis 15 Minuten ist im allgemeinen viel zu kurz. Sie genügt in einzelnen Fällen, meist aber kann noch nach zwei- bis dreistündiger Einwirkung ein Fortschritt in der Entfärbung konstatiert werden.

Nach der Filtration wird das mehr oder weniger entfärbte Raffinat erhalten, während der Entfärber den Farbstoff „aufgenommen“ hat. Diese Farbstoffaufnahme wurde nun als rein mechanischer Vorgang hingestellt, jedoch unzutreffend begründet.

Extrahiert man ein Entfärbungspulver, das zum Bleichen eines Fettstoffes gedient hat, so erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein Fett, das viel heller ist als das ursprüngliche Rohfett, nahezu so hell wie das Raffinat. Selbstredend muss die Extraktion unter Bedingungen erfolgen, die ein Dunkelwerden durch zu hohe Temperatur, Berührung mit Eisen usw. ausschliessen.

Wird z. B. — um drastische Beispiele zu wählen — ein rohes Palmöl mittels eines Silikates entfärbt, so erhält man ein hellgelbes Öl und einen schwarzen Rückstand. Dieser entfettet ergibt ein hellgelbes Öl.

Wird grünes Sulfuröl auf geeignete Weise mittels Silikates gebleicht, so wird ein mehr oder minder dunkelgelbes Öl und ein schwarzer Rückstand erhalten, der bei der Extraktion ein gelbbraunes Öl ergibt. Das gleiche trifft ganz allgemein bei allen Fettstoffen zu, die mittels Mineralentfärbers zu bleichen sind, so auch bei Paraffin.

Es soll doch aus den Rückständen durch Entfettung das darin enthaltene Fett wieder-

gewonnen werden. Es wäre absolut unbrauchbar, wenn in der kleinen Menge extrahierten Fettes der ganze in der Gesamtfettmenge enthalten gewesene Farbstoff vorhanden wäre.

Die Begründung für einen mechanischen Vorgang beim Bleichen, dass durch Entfetten der Rückstände der Farbstoff wieder in Lösung geht, erscheint daher sehr unglücklich gewählt.

Anders ist es, wenn der nach der Fettextraktion verbleibende Rückstand mit Alkohol behandelt wird. Dann geht der Farbstoff in Lösung, wobei ein ganz intensiv gefärbter Extrakt erhalten wird. Dieser — nach Abdestillieren des Alkohols — ist dann wieder fettlöslich. Behandelt man aber das Rohöl mit Alkohol, dann ist dieser nicht imstande, den Farbstoff zu lösen. Es muss also durch die Behandlung mit Entfärber der Farbstoff in eine fettunlösliche, durch den Alkohol aber wieder in die ursprüngliche Form gebracht worden sein. Immerhin scheint also hier ein chemischer Vorgang erfolgt zu sein.

Eingehendere Untersuchungen nach dieser Richtung wurden noch nicht durchgeführt.

Die Tierkohle wirkt in ganz verschiedener Weise gegenüber den Mineral-Entfärbern. Auch hier scheint ein chemischer Vorgang mitzuspielen, er ist aber ganz verschieden von dem bei Mineralentfärbern.

Abgesehen von der Tierkohle, sind alle heute in Betracht kommenden Entfärber chemisch durchaus nicht so sehr verschiedene Körper. Und wenn sie es auch wären, so ist damit noch nicht gesagt, dass sie nicht einen Bestandteil gemeinsam haben, der bleichend wirkt. Und eben dadurch — durch die Verschiedenheit im vorhandenen Quantum und der Modifikation dieses Bestandteiles — ist das verschieden starke Bleichvermögen der Entfärber zu erklären.

Die Grösse der Oberfläche kommt erst in zweiter Linie in Betracht. Denn es gibt Minerale — Silikate, — die trotz ihrer grossen Oberfläche überhaupt nicht entfärbend wirken.

Bei ein und demselben Mineral-Entfärber steigt das Entfärbungsvermögen allerdings mit der Grösse der Oberfläche. Diese ist aber bedingt durch die Feinheit der Mahlung. Die Volumszunahme bei einer weitergehenden Zerkleinerung mag eine nicht zu grosse sein, der Gesamt-Flächenzuwachs ist aber durchaus kein geringer, sondern sogar ein ganz bedeutender und kommt sehr in Betracht, nicht aber deshalb, weil so feinverteilte Körper leichter schwebend zu erhalten sind — denn auch ein minder feines

Pulver ist durch geeignetes Rühren leicht schwebend zu erhalten — sondern weil das feinere Pulver dem Oel eine unverhältnismässig grössere Oberfläche bietet und dadurch eine stärkere Reaktion bewirkt.

Im allgemeinen wird empfohlen, die Entfärber vor dem Gebrauch zu glühen, um ihnen ein höheres Entfärbungsvermögen zu geben. Angenommen, dies träfe zu!

Durch das Glühen kann nur eine chemische Veränderung vorgegangen sein, durch die dann eine stärkere chemische Reaktion bewirkt wird. Auf ein mechanisches Aufnehmen des Farbstoffes kann doch das Glühen keinen Einfluss haben.

Die verschiedenen Fettstoffe verhalten sich bezüglich ihrer Bleichfähigkeit mittels Mineral-Entfärber sehr verschieden. Von zwei gleichgefärbten Oelen oder Fetten ist das eine leichter zu entfärben als das andere.

Von zwei Bienenwachsen verschiedener Provenienz, jedoch gleicher Farbe, kann das eine z. B. mit 10% Silikat nahezu weiss geworden sein, während das andere noch ganz gelb ist. Wie ist dies bei einer mechanischen Farbstoffaufnahme zu erklären? Es ist doch anzunehmen, dass hier zwei chemisch verschiedene Farbstoffe vorliegen, deren einer mit dem Entfärber eine Verbindung eingeht, der andere aber nicht.

Von Entfärbern waren in der Abhandlung von Ed. Graefe genannt Tierkohle, Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation und Silikate.

Die Tierkohle (Knochenkohle, Filterkohle) kommt als Entfärbungsmittel in der Fettindustrie nur mehr wenig in Betracht. Für wässrige Lösungen — Zucker, Glycerin usw. — behauptet sie gegenüber den Mineral-Entfärbern das Feld. Für Fettstoffe wird sie mit Vorteil nur dort angewandt, wo es sich um Erzielung absolut farbloser bzw. weisser Raffinate handelt, jedoch auch hier nur im letzten Stadium, da das Vorbleichen besser durch Silikat erfolgt.

Blutlaugensalzzrückstände finden namentlich Verwendung in der Mineralölraffinerie. Für animalische und vegetabilische Fettstoffe kommen sie nicht in Betracht, da ihre Wirkung bei weit höherem Preis gegenüber den Silikaten weit zurücksteht.

Jedoch auch zum Entfärben von Mineralölen und Wachsen werden gute Silikate schon vielfach vorgezogen, da sie ihnen nicht nur ebenbürtig, sondern oft stark überlegen sind. Doch sollen nicht alle Silikate Anspruch darauf machen, die Blutlaugensalzzrückstände in der Mineralölindustrie verdrängen zu wollen.

Von Silikaten waren in den Abhandlungen erwähnt und verglichen: Die amerikanische Fullererde (Florida) und die deutsche Fullererde (Schlesien), während in der Entgegnung von A. Scholz die bayrische (unterfränkische) Bleicherde angeführt wurde, indem sie den zwei erstgenannten vorgezogen wird. Es wurde dabei empfohlen, das Silikat vor dem Gebrauch zu rösten, zur Erhöhung des Entfärbungsvermögens. In der Tat aber bringt ein Glühen keinen Vorteil, in vielen Fällen sogar Nachteil. Bei einem richtig durchgeführten Vergleichsversuch muss auch der beim Glühen entstandene Gewichtsverlust mitberücksichtigt werden. Amerikanische Fullererde verliert beim Glühen — abgesehen von dem Verstaubungsverlust — 14—15% an Gewicht. — 10 Teile der Erde ergeben also nur 8,5—8,6% geglähtes Material. Es müssen demnach beim Vergleich nur 8,5 Teile geglähter Erde gegenüber 10 Teilen ungeglähter angewendet werden. Dies zu berücksichtigen wird aber fast überall versäumt, sondern gleiche Teile geglähtes und ungeglähtes Silikat verglichen! Oft zeigt auch dann noch die ungeglähte Erde ein stärkeres Bleichvermögen, niemals oder nur in sehr seltenen Fällen wird die entsprechende Menge geglähter Erde besser gewirkt haben als die ungeglähte. Man hat also nur die Kosten für Einrichtung, Arbeit und Feuerung, ferner Zeit- und Materialverlust, aber keinen Vorteil, gehabt.

Soll eine vergleichende Beurteilung mehrerer Entfärber erfolgen, dann darf nicht deren Wirkung zu einem Material herausgegriffen werden, es sei denn, die Abhandlung hiesse »Ueber Mineral-entfärber mit besonderer Berücksichtigung ihrer Wirkung für Hartparaffine«. Denn als zu bleichendes Material ist in der Abhandlung hauptsächlich nur Paraffin berücksichtigt, und zwar ein solches, an dem nicht mehr viel zu entfärben ist — ein Hartparaffin — wo also mit 2% Entfärber auszukommen ist. Es wird dann noch bemerkt, dass ein derart entfärbtes Paraffin lichtbeständig ist. Nun ist das »Nachgelben« doch nur eine Folge des Hervortretens der im Paraffin enthaltenen »Oele«, die schwerer zu bleichen sind. Ein gutes Hartparaffin wird daher überhaupt nicht nachgelben!

Werden nun die erwähnten vier Entfärber — Blutlaugensalzzrückstände, amerikanische Fullererde, schlesische Erde und unterfränkische Bleicherde — zum Entfärben von Paraffin unter sonst gleichen Verhältnissen benutzt, so zeigt sich, dass die schlesische Erde — entgegen den Angaben von Ed. Graefe — nicht an erster, sondern an letzter Stelle, hingegen die bayrische

Erde an erster Stelle steht, wie dies auch schon A. Scholz in seiner Entgegnung bemerkt hat.

Die Temperatur darf nicht 70—80° C, sondern muss mindestens 110—120° C, besser bis 150° C, betragen, um einen vollen Bleicherfolg zu erzielen mit geringstem Aufwand.

Um die Wirkung der Entfärber auf Paraffin zu prüfen, hat Verf. eine Reihe von Versuchen durchgeführt mit Schuppenparaffin.

Je 200 g wurden auf 110° C gebracht, dann 10 g = 5% der ungeglühten oder die entsprechende Menge der geglühten Pulver zugesetzt und unter beständigem Rühren innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stunde auf 150° C erhitzt, dann filtriert. Es wurden Raffinate erhalten, die der Farbe nach folgendermassen rangierten:

1. Bayrische Bleicherde, ungeglüht
2. Blutlaugensalzrückstände
3. Amerikanische Fullererde, ungeglüht
4. „ „ „ geglüht
5. Bayrische Bleicherde, geglüht
6. Schlesische Fullererde, ungeglüht
7. „ „ „ geglüht.

Die Filtrate wurden vereinigt und dieses vorgebleichte Paraffin ein zweites Mal wie oben behandelt.

Die Raffinate standen in der Reihenfolge:

1. Bayrische Bleicherde, ungeglüht
2. Amerikanische Fullererde, ungeglüht
3. „ „ „ geglüht
4. Blutlaugensalzrückstände
5. Bayrische Bleicherde, geglüht
6. Schlesische Fullererde, ungeglüht
7. „ „ „ geglüht.

Ebenso liegen die Verhältnisse für Zeresin. Es ist ausgeschlossen, dass jemand ein mit Säure vorraffiniertes Erdwachs mit »50% und mehr« behandeln wird. Es ist aber auch nicht notwendig, denn mit 10—15% eines guten Silikates ist aus naturgelbem Zeresin ein weisses zu erhalten.

Rohes Erdwachs mit Entfärbern zu bleichen, wird in der Praxis wohl noch niemand ernstlich versucht haben.

Doch stellen Paraffin und Zeresin nur einen kleinen Bruchteil der in der Industrie vorkommenden und zu bleichenden Fettstoffe dar.

— Doch zeigten sich auch bei allen anderen Fetten ähnliche Ergebnisse.

Bei der Bewertung verschiedener Entfärber müssen ausser Preis und Entfärbungsvermögen noch andere Faktoren mit in Betracht gezogen werden, so das Verhalten beim Filtrieren und nicht zuletzt das »Aufsaugevermögen«.

Je mehr Fett ein Entfärber nach erfolgter Filtration zurückhält, desto ungünstiger wurde — bei sonst gleichem Bleichvermögen und Preis — gearbeitet, infolge des höheren Fettverlustes.

Ein Entfärber A kann ein geringeres Entfärbungsvermögen besitzen als ein zweiter B, und doch kann das Arbeiten damit noch rationeller sein, wenn B mehr Oel festhält. Erst nach Berücksichtigung aller dieser Faktoren kann ein Entfärber richtig beurteilt werden.

In letzter Hinsicht steht aber die amerikanische (Florida) Erde an letzter Stelle, da die Verluste durch Aufsaugen ganz bedeutend höhere sind als bei bayrischer und schlesischer Erde. Es darf behauptet werden, dass bei gleichen angewandten Gewichtsmengen der Oelverlust doppelt so gross ist. Das Aufsaugevermögen lässt sich durch kleine Versuche leicht und mit ziemlicher Sicherheit vergleichsweise feststellen.

Für die Verwertung der Rückstände sind schon viele Vorschläge gemacht worden. Ein hydraulisches Pressen oder Zentrifugieren zur Verringerung des Fettgehaltes ist naturgemäss stets zu empfehlen. Auskochen gelingt bestenfalls auch nur bei Paraffin oder überhaupt Fossilien, nie aber bei animalischen und vegetabilischen Fetten und Oelen.

Extrahieren zur Wiedergewinnung des Oeles und Regenerierung der Erde ist vielleicht der beste Weg. Die Kosten der Entfettung werden gedeckt durch den Wert der regenerierten Erde. Das Entfetten gelingt aber mit den Extraktionsapparaten der sonst usuellen Anordnung nicht, sondern muss dazu schon Spezialapparat in Anwendung kommen.

Zweckmässig aber wird man versuchen, die Rückstände als solche zu verwerten, was auch in vielen Fällen gelingt. So können Zeresin- und Wachsrückstände sehr gut zu Linoleummassen, Bodenwachsen und dergleichen verarbeitet werden, Rückstände aus animalischen und vegetabilischen Fetten zu Seifen, Leinölrückstände zu Kittungen usw.