

Deckanstriche in den größten Mengen verwendet, müssen aber immer wieder von Zeit zu Zeit erneuert werden. — Alle Gruppen enthalten also, wie bei der Mennige gezeigt, ihrer Hauptzusammensetzung nach 1. Farben, d. h. feste Körper, und 2. ein flüssiges Bindemittel, die keine andere als eine rein mechanische Verbindung unter sich eingehen, sich also physikalisch entsprechend den Eigenschaften der beiden zusammensetzenden Bestandteile verhalten. Da nun diese gegen die Einflüsse der Atmosphäre, das ist der Kohlensäure und des Sauerstoffs sowie der Wärme und der Kälte ganz verschieden reagieren, so ist es von vornherein einleuchtend, daß diese Verschiedenartigkeit des Verhaltens sich auch bei den Anstrichen auf das Eisen geltend und bemerkbar macht. Der Leinölfirnis verwandelt sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in höhere Oxydationsstufen, die Leinoxigene, und erhärtet unter Abspaltung von Wasser. Bei noch höherer Oxydation tritt der Zerfall ein. Infolge der Erhärtung werden Haarrisse entstehen, durch welche die Feuchtigkeit unter den Deckanstrich dringt und den Lokalstrom und damit den Unterrostungsprozeß einleitet und das weitere Rosten befördert. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei Wärme- und Kälteerscheinungen auf. Die verschiedenen Ausdehnungs- und Zusammenziehungskoeffizienten des Eisens und des Anstriches rufen Unterschiede in den Flächenspannungen hervor, durch welche der schwächere Teil, der Anstrich, zum Zerreißen gebracht wird. Dadurch entstehen ebenfalls Risse, welche, wie oben gezeigt, den Schutz gegen das Rosten mehr oder weniger unwirksam machen.

Während bei den beiden ersten Gruppen die gekennzeichneten Erscheinungen sich nur nach und nach entwickeln, demnach längere Zeit verstreicht, bis der Anstrich seine Schutzkraft verliert, zeigen Teeranstriche und solche, die auf der Grundlage des Teers aufgebaut sind, von vornherein eine gewisse Sprödigkeit, infolge deren durch Abpringen des Anstriches von größeren Flächen die darunter liegenden Eisenflächen entblößt werden. Auch der Gehalt solcher Anstriche an gesättigten Säuren kann nachteilig auf das Metall einwirken. Meines Wissens ist nach Mitteln gesucht worden, um die Elastizität des Anstriches, die so stark unter den äußeren Einflüssen leidet, aufrecht zu halten. Eine solche Richtung dürfte das Perlgrundverfahren von Jäger-Stuttgart verfolgen. In einem Vortrag berichtete dieser Herr über eine von ihm erfundene „Neue Grundiertechnik für Anstreicherarbeiten aller Art“. An Hand von farbigen Lichtbildern wurde gezeigt, daß Anstriche von Mennige und Leinölfirnis durchaus nicht immer rostschützend wirken, sondern daß unter diesen Grundanstrichen Rostwucherungen sich bilden. Der Redner verwendet für die von ihm mit angeblichem Erfolg eingeführte Grundiertechnik, das Perlgrundverfahren genannt, eine Anstrichmasse, die in der Hauptsache aus Cellulose besteht, und mit der gleichzeitig eine Ersparnis von Leinölfirnis bei Anstrichen erzielt wird.

Ein ganz neuartiges Verfahren wird durch die Einführung der sog. Chromfarben vorgeschlagen.

Nach diesem Dr. Rudolf Eberhard - München patentierten Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrichzusatzmitteln insbesondere gegen Rostbildung werden Öle bzw. fettlösliche Halogenverbindungen des Chroms, welche derselben Oxydstufe wie die Chromsäure angehören, in geeigneter Weise in Leinöl oder Firnis unter Verhütung einer heftigen Reaktion zur chemischen Einwirkung gebracht, wodurch man ein klares grünviolett, dickflüssiges Öl erhält, das sich als Rostschutzmittel vorzüglich eignet. Das Verfahren macht die Verwendung von Chromverbindungen, welche bisher nur in Wasser löslich waren, für die Technik nutzbar, indem die in statu nascendi gebildeten Chromverbindungen nur in dieser Form öllöslich sind. Die Verhütung des Eintretens einer heftigen Reaktion ist ein weiterer wesentlicher Bestandteil des Verfahrens.

Die entstandenen Öchromverbindungen besitzen sehr hohe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien und schützen Eisen lange Zeit vor Rostbildungen, was darin seine Erklärung findet, daß die zur Verwendug gebrachten Chromverbindungen vollständig unempfindlich sind gegen die Einwirkung der Rostbildner Sauerstoff, Kohlensäure usw., dabei auch elektronegativer auf das Eisen einwirken, so daß beiden zurzeit bestehenden Rosttheorien durch das vorliegende Verfahren Genüge geleistet wird. Die erhaltenen Chromverbindungen dringen in die Poren des Eisens ein und verbinden sich mit demselben zu Massen, welche durch einfache mechanische Eingriffe nicht mehr entfernt werden können.

Das Eisen zeigt nach dem Einbürsten und Trocknen der Öchromverbindungen keine Schicht auf der Oberfläche im Gegensatz zu den sonstigen Rostschutzmitteln, die nur mechanisch aufliegen. Es nimmt eine schöne schwarze Farbe an oder behält seine Natur-

farbe bei. Ein Abblättern oder Rissigwerden der Imprägnierung kann nach diesem Verfahren unmöglich eintreten.

Vorstehendes Verfahren wird noch dadurch erweitert, daß Nicht-halogenverbindungen des Chroms der angegebenen Oxydstufe verwendet werden, welche in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder anderen ähnlichen Lösungsmitteln und dadurch in Ölen und Fetten usw. lösbar sind, z. B. die Chromsäure, die Überchromsäure, Chromylacetat, wie überhaupt Chromverbindungen, welche das Radikal „Chromyl“ enthalten. Diese chromhaltigen Lösungen können für sich oder in Mischung miteinander oder mit den in vorstehendem Patente angeführten Halogenverbindungen des Chroms verwendet werden, um eine mögliche Anhäufung des Gehaltes an gelösten Chromverbindungen in Ölen usw. und dadurch eine erhöhte Wirksamkeit der erhaltenen Produkte zu erzielen.

Weiterhin werden vorteilhaft mit den Chromverbindungen alkalische Erden und Metalle vermischt, die sich ebenfalls mit Äther, Schwefelkohlenstoff oder ähnlichen Lösungsmitteln und dadurch wiederum in Ölen usw. lösen, gegenüber Sauerstoff und Kohlensäure unempfindlich sind und gleichzeitig den Eintritt einer Verseifung ausschließen.

Das beschriebene Verfahren kennzeichnet in der Tat insofern einen ganz neuen Weg, als dabei nicht ein mechanisches Gemenge von heterogenen Körpern wie bei den Rostschutzfarben, sondern eine chemische Lösung, also eine einheitliche Masse verwendet wird. Die dazu benutzten Substanzen besitzen eine besondere Affinität zum Eisen, verhindern also das Auftreten eines Kreisstromes und erfüllen die Forderung der Unempfindlichkeit gegen die Rostbildner. Die Elastizität bleibt gewahrt, die Bildung von Haarrissen erscheint ausgeschlossen.

(Schluß folgt.)

## Zu dem Aufsatz von Hans Arnold über das Schoopsche Metallspritzverfahren.

Von W. v. KASPEROWICZ.

(Eingeg. 8./10. 1917.)

In einer ausführlichen Untersuchung über das Schoopsche Metallspritzverfahren hat Hans Arnold (Angew. Chem. 30, I, 209—214 und 218—220 [1917]) über die Schoopsche Erfindung verschiedene Ansichten veröffentlicht, die, trotzdem denselben ein erhebliches Verdienst zukommt, ohne Frage einer Ergänzung und Richtigstellung bedürfen. Einleitend mag jedoch bemerkt sein, daß ich mich darauf beschränke, lediglich an Hand von einigen Beispielen zu zeigen, inwiefern den Behauptungen und Offenbarungen Arnolds Wert beizumessen ist; eine eingehende Widerlegung müßte den verfügbaren Platz, abgesehen vom heutigen Papiermangel, weit überschreiten.

Ich beabsichtige, in Kürze eine ausführlichere Abhandlung über die Theorie des Schoopschen Verfahrens zu veröffentlichen, so daß man dort die Beantwortung anderer von Arnold diskutierter Punkte finden wird. Vor allem ist nicht verständlich, weshalb Arnold nur eine konkrete Ausführung des Verfahrens, die sog. Metallisatorpistole, in den Kreis seiner Betrachtungen zieht und nicht auch die anderen grundverschiedenen Methoden und Vorrichtungen, die früher oder später ebenfalls eine technisch industrielle Bedeutung erlangen dürften (Zyklonapparat, mit Metallpulver arbeitend, elektrische Schmelzung u. a.). Falls in einem Buche über die galvanischen Verfahren, die nach einem Spezialrezept erhaltenen Niederschläge mit sämtlichen sonst noch möglichen Niederschlägen „in einen Topf“ geworfen würden, müßte eine derartige Methode zum mindesten seltsam anmuten. Dies und nichts anderes tut aber Arnold. Zumindest hätte man billigerweise erwarten dürfen, daß er seine absprechenden Schlußfolgerungen nicht verallgemeinert, d. h. die in Zürich oder anderswo erhaltenen Spritzüberzüge mit denen von Berlin ganz einfach identifiziert. Die beigegebene photographische Abbildung der Metallisatorpistole (Abb. I, S. 209) wird beim Leser fraglos den Eindruck hervorrufen, als ob die nachfolgenden Messungen, Untersuchungen und Mikroschliffe sich auf mit diesem Apparat erzielte Ergebnisse beziehen. Es ist dies nicht zutreffend; vielmehr zeigt das Bild den letzten „Zürcher Typ“, während Arnold auf ein altes Modell angewiesen war, dem heute nur noch historisches Interesse zukommt. Das neue Modell erfordert einen Betriebsdruck von nur  $3\frac{1}{2}$  bis 2 Atmosphären Preßluftüberdruck, während Arnold von einem Druckverlust von 8 auf 1,4 Atmosphären spricht (vgl. S. 220).

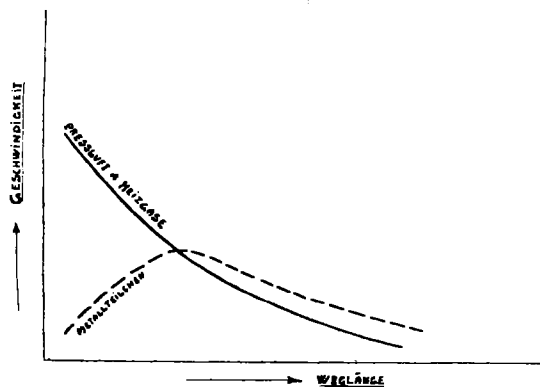
Arnold übersieht, daß die (noch durch Expansion stark abgekühlte) Preßluft die Flamme enorm abkühlt; man kann also die Temperaturdiskussion nur dann auf die Schoopsche Anordnung übertragen, wenn man die ganz außerordentliche Temperaturerniedrigung in der gekühlten Flamme berücksichtigt. Dann werden aber die Bedenken wegen der Dissoziation des Wasserdampfes in der Flamme hinfällig. Das Verhältnis der Gase (z. B. Sauerstoff und Wasserstoff) ist derart geregelt, daß man mit einem großen Überschuß von Brenngas (Leuchtgas oder Wasserstoff) arbeitet, es besteht demnach im Flammeninnern ein Überschuß von reduzierendem Gas, das z. T. in der äußeren Flammenhülle bei Berührung mit der Preßluft verbrennen kann.

Bei diesem Vorgang wird jedoch der größere Teil des Brenngases nicht zur Verbrennung gelangen, da die unter höherem Drucke sich befindliche Preßluft die Flammenoberfläche fortwährend abreißt und abkühlt, so daß das Brenngas z. T. unverbrannt weitergeschleudert wird.

Die Temperatur im Außenmantel einer gewöhnlichen Bunsenflamme ist höchstens 1600°, die angegebene Temperatur (1800°) um 200° somit zu hoch. Diese Temperatur wird erst bei dem Mékerbrenner im unteren Flammenbereich erzielt.

Die Flamme der Schoopschen Anordnung wird erstens (unwesentlich) durch die stetig eindringende Spitze des Drahtes im Innern gekühlt, und sodann hauptsächlich, wie erwähnt, durch den sie konzentrisch umgebenden kalten Preßluftstrom, so daß die Temperaturverteilung in dem Flammenkegel verschieden und die Höchsttemperatur viel niedriger sein muß, als in einer frei brennenden Flamme gleicher Art.

Arnold behauptet, daß ohne besondere Nachbehandlung eine Legierung mit der Unterlage nicht stattfindet; wie man aber aus dem Folgenden ersehen kann, arbeitet er mit einer willkürlich gewählten Spritzdistanz und ändert niemals die Versuchsverhältnisse; die Temperatur der auftreffenden Teilchen soll bei seiner Anordnung nur 70° betragen. Daß man bei einer so niedrigen Temperatur keine Legierungserscheinungen, selbst bei Hinzuziehung der Erwärmung durch Transformierung der kinetischen Energie der Teilchen, bei hochschmelzenden Metallen erwarten kann, ist ohne weiteres einzusehen. Das Schoopsche Verfahren hat sich doch offenbar an die physikalisch-chemischen Gesetze anzupassen und nicht



SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER GESCHWINDIGKEIT DER METALLTEILCHEN UND DER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT DER GASE IN STRAHLENKEGELN.

umgekehrt, wie es Arnold vom Verfahren zu erwarten scheint. Um eine Legierung bei höher schmelzenden Metallen zu bekommen, ist man selbstverständlich in manchen Fällen an eine Änderung der Arbeitsbedingungen gebunden: so z. B. Spritzdistanz, Erwärmung der Preßluft, Erhitzung der Unterlage vor und während der Bestrahlung usw.

Die Oxydationserscheinungen spielen sich etwas anders ab, als es Arnold behauptet, und sind wiederum in der Hauptsache von den Arbeitsbedingungen abhängig. Wer schon Gelegenheit hatte, mit gewöhnlichen Anordnungen zum Metallschmelzen zu arbeiten, wird jedenfalls durch die ungewöhnlich kleine Oxydationsbildung bei dem Metallspritzen überrascht. Eine Oxydation findet nämlich im Innern der aufgespritzten Schicht statt (bzw. auf der Oberfläche), wenn nicht für eine genügende Wärmeableitung gesorgt wird. In diesem Falle soll man die Flamme verkleinern oder ihre Temperatur erniedrigen (etwa durch Benutzung eines Gases mit klei-

nerem kalorischen Effekt, wie Leuchtgas u. a.), oder auch durch geeignete Kühlung der Spritzoberfläche.

Die auf ein Meter berechneten Geschwindigkeitswerte lassen tatsächlich an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, dagegen stellen die gemessenen Geschwindigkeiten der Metallteilchen nur Mittelwerte dar, da die Geschwindigkeit der Teilchen exponentiell abfällt, auch muß man bei der von Arnold vorgeschlagenen Meßanordnung mit großen Widerständen bzw. Störungen durch Luftwirbel rechnen. Die Geschwindigkeit der Metallteilchen, wie man es aus dem beigegebenen schematischen Schaubild ersehen kann, ist nicht konstant, sie übersteigt in einer gewissen Entfernung von der Düsenmündung sogar die Geschwindigkeit des Preßluftstromes (vgl. Abbildung).

Die Angaben über Dichte und Härte können nur relative Werte darstellen, da sie in höchstem Maße von den Arbeitsbedingungen abhängig sind; die Dichte der gespritzten Schichten kann man in sehr weiten Grenzen verändern, wenn man will (Spritzentfernung, Preßluftdruck, Zerstäubung, Temperatur u. a.), so daß die Tabellen von Arnold nur einem willkürlichen Spezialfall entsprechen; man kann die Dichte noch weiter herabsetzen oder auch vergrößern.

Es ist bis heute eine Reihe unrichtiger Vorstellungen über das Schoopsche Verfahren verbreitet; selbst Arnold, obgleich ihm in seiner früheren Eigenschaft eines Direktors der „Metallisator“ G. m. b. H. beste Gelegenheit geboten war, sich nach jeder Seite hin mit der Erfindung zu befassen, scheint das innerste Wesen derselben zu verkennen.

[A. 76.]

## Filtration von Bariumsulfat und anderen feinpulverigen Niederschlägen bei der Gewichtsanalyse.

Von Dr. J. GROSSFELD, Recklinghausen.

(Eingeg. 20./10. 1917.)

Die Filtration von Bariumsulfat bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure bereitete, wie auch aus der Arbeit von L. W. Winkler, die jüngst in dieser Zeitschrift erschien<sup>1)</sup>, hervorgeht, erhebliche Schwierigkeiten. Die Filtration durch einen Wattebausch ist nicht einfacher als durch Filtrierpapier; bei Ermittlung des geglühten Bariumsulfats ist eine Veraschung ebenso erforderlich wie bei Verwendung von Filtrierpapier. Es dürfte daher von weiterem Interesse sein, auf eine von mir gemachte Beobachtung hinzuweisen, die die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure und Sulfate wesentlich vereinfacht<sup>2)</sup>. Ich versuche nämlich, den bekannten Goochtiegel zur Filtration zu benutzen, wobei sich jedoch zunächst ergab, daß die bekannten Asbestsorten des Handels kein genügend dichtes Filter lieferten. Ein klares Filtrat zu erhalten, schien nicht möglich. Bei weiteren Versuchen zeigte sich aber dann, daß dieser Mißstand durch einen kleinen Kunstgriff in einfacher Weise behoben werden konnte. Ich fügte nämlich auf ein solches Asbestfilter im Goochtiegel eine ganz dünne Aufschwemmung von mit Salzsäure gereinigter Kieselgur (Infusorienerde), worauf sich beim Ansaugen die Gurtelchen in die Asbestlücken lagerten und ein äußerst feines Asbestkieselgurfilter bildeten, das selbst die feinsten Niederschläge so vollständig zurückhielt, daß auch der erste Tropfen des Filtrates vollständig blank durchlief, ohne daß die Filtration wesentlich verlangsamt wurde. Ein solcher Asbestkieselgurgoochtiegel eignet sich ganz hervorragend zur Filtration der erwähnten Bariumsulfatniederschläge. Nach dem Durchsaugen kann man ohne weiteres bei 130° trocknen oder glühen. Die Veraschung organischer Filterstoffe und somit auch die Möglichkeit einer Reduktion des Niederschlages durch Kohle fällt fort. — Inzwischen zeigte sich nun ferner, daß ein solcher feinporiger Tiegel sich außer für Bariumsulfat auch zur Filtration z. B. von Calciumoxalat, Kupferoxydul und vielen anderen feinpulverigen Niederschlägen, die zum Durchlaufen neigen, soweit sie nicht gerade kolloidaler Natur sind, sehr eignet. Manche Filtrationen können auf diese Weise erst ermöglicht werden. Über ein auf gleiche Weise feinporig gemachtes Filtrierpapier ist in dieser Zeitschrift bereits berichtet worden<sup>3)</sup>.

[A. 111.]

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 30, I, 251 [1917].

<sup>2)</sup> Vergl. auch: Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 29, 67 [1915].

<sup>3)</sup> Angew. Chem. 29, I, 364 [1916].