

eines guten, festen Kokses und eines brauchbaren Teeres, daß die Trocknung sachgemäß durchgeführt wird. Es muß durch schonendes Vorgehen unbedingt vermieden werden, daß das Gefüge des Torfs durch den im Innern der Torfstücke sich entwickelnden Wasserdampf gesprengt wird, was einen lockeren Koks zur Folge hat. Ferner darf die Entschwelung nicht vor Beendigung der Trocknung beginnen, da die wasserhaltigen Brennstoffe die Neigung haben, Teere zu bilden, welche spezifisch fast gleich schwer wie Wasser sind und leicht Verseifungen bilden. Solche Verseifungen wieder zu trennen, verursacht außerordentliche Schwierigkeiten.

In dem von uns verwendeten Schachtofen ist es möglich, sowohl Halbkoks als auch vollständig ausgegarten Koks abzu ziehen. Die Beheizung geschieht durch die Schwelgase, deren Verbrennungsprodukte als Wärmeträger die Wärme direkt auf den Torf zum Zwecke der Trocknung, Entschwelung und Verkokung übertragen. Da die Schwelgase, vermischt mit den Verbrennungsgasen, in den meisten Fällen für die Deckung des Wärmebedarfs nicht ausreichen, werden Generatorgase als Zusatz verwandt. Um möglichst sparsam zu wirken, löscht man den Koks nicht mit Wasser, sondern kühl ihn durch kalte Schwelgase ab, die dadurch stark aufgeheizt werden und einen bedeutend höheren Wärmewert erhalten.

Durch den Zusatz von bis zur Dissoziationsgrenze überhitzten Wasserdampf sowie die Einschaltung von neutralen Zonen ist es in unserem Schachtofen möglich, die Trocknung und Entschwelung genügend schonend vorzunehmen und die Temperaturen scharf zu regeln. Der Wasserdampf schützt die Teerdämpfe vor Zersetzung und ermöglicht dadurch hohe Ausbeutezahlen. Es wurden Teerausbeutezahlen von 9–10 % von uns erzielt. Gleichzeitig begünstigt die Anwesenheit des Wasserdampfes die Ammoniakausbeute und steigert sie bis zu den bereits erwähnten Zahlen. Der überhitzte Wasserdampf wird auch hier wie bei dem Trocknungsverfahren bei der Briquetierung auf billigste und einfachste Art durch direkte Beheizung gewonnen.

Ich bin jetzt am Ende meiner Ausführungen, und ich hoffe, gezeigt zu haben, daß es Wege gibt, aus dem als minderwertigen Brennstoff anzurechnenden Torf hochwertige Produkte herzustellen, welche berufen sind, in der Brennstoffversorgung unseres Vaterlandes eine, wenn auch nur kleine, jedoch beachtenswerte Rolle zu spielen. Der Torf ist eine Materie, die durchaus verdient, daß der Fachmann sich mit ihr beschäftigt, werden doch durch den Abbau unserer großen ausgedehnten Hochmoorflächen nicht nur Brennstoffe, sondern auch wertvolles Kulturland gewonnen. [A. 189.]

Über Lackchemie und ihre Beziehungen zur Kolloidchemie.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung zu Hamburg in der Fachgruppe für Fettchemie am 9. Juni 1922.

(Eingeg. 17.6.22.)

Wenn ich hier von einer Lackchemie spreche, so bin ich mir bewußt, daß es nicht vollendete Tatsachen und wohlbegündete Theorien sind, die ich vorzubringen vermag. Die Lackchemie ist zwar ein weites, aber noch recht wenig bebautes Feld, und so kommt es, daß man es schon als einen Fortschritt betrachten muß, wenn sich endlich eine ganze Anzahl von Problemen klarer aus dem Chaos der Vorstellungen über lackchemische Vorgänge herauszuschälen beginnt.

Fragt man sich, woher es kommt, daß dieses Teilgebiet der Chemie so wenig Bearbeitung gefunden hat, so finden wir im wesentlichen drei Gründe. Der erste ist die rein empirische Einstellung der Lackindustrie. Daß diese auch auf die wissenschaftliche Erforschung der Lackchemie ungünstig einwirken mußte, brauche ich ja nicht zu beweisen, denn Wissenschaft und Technik haben sich noch immer gegenseitig befürchtet!

Im allgemeinen ist das Interesse der Lackindustrie an wissenschaftlicher Tätigkeit außerordentlich gering, und wenn auch die Zahl der um so rühmlicheren Ausnahmen in letzter Zeit zuzunehmen scheint, so gab es vor kurzem und gibt es auch wohl jetzt noch eine große Zahl von Lackfabriken, unter ihnen auch solche recht großen Stiles, die ohne Chemiker arbeiten. Zwar findet sich auch in diesen Fabriken oft ein als „Laboratorium“ gekennzeichneter Raum, doch wird dieser nicht selten von einem Meister oder Laboranten betreut, deren Hauptreagentien Nase und Zunge und deren Prüfungsapparate Finger und Daumennagel sind.

Bedauerlich und zugleich charakteristisch ist es, daß in allerletzter Zeit der Verein deutscher Lackfabrikanten es ablehnte, eine für die Belebung der chemischen Forschung auf dem Lackgebiete ausgeworfene Summe, an Hochschullaboratorien oder ähnlichen Institute zu geben, mit der Begründung, daß dann die Arbeiten zu sehr wissenschaftlichen und theoretischen Charakter tragen würden. Als ob nicht ausschließlich auf dem Boden rein wissenschaftlicher, durch keine „praktischen“ Nebengedanken abgelenkten Forschung die Keime ruhten zu einer systematischen und gesicherten Weiterentwicklung einer Industrie!

Doch ist es nicht allein dieser äußere Grund, der die Entwicklung einer Lackchemie so sehr verzögert hat, es sind auch innere Gründe vorhanden, wie die Kompliziertheit der Probleme und die Ungeklärtheit der Chemie der Rohstoffe.

Von den Ölen, von denen eigentlich nur zwei, das Leinöl und das Holzöl, wesentlich für die Lackchemie in Frage kommen, wissen wir zwar schon recht viel. Der Oxydationsprozeß ist ja schon recht gut bekannt, ich erinnere nur an die Namen Mulder, Wegener, Lippert, Hazura, Genthe, Fahrion, Eibner usw. Aber vieles und gerade für die Lackchemie wichtiges ist noch zu erforschen, worauf wir noch zurückkommen werden.

Vollends die Harzchemie! Sehen wir ab von wenigen einfacheren Verbindungen einiger Harze, wie der Bernsteinsäure aus dem Bernstein, der Benzoesäure aus dem Benzoesäureharz, der Parakumarsäure aus dem Akaroidharz und einiger ähnlicher Verbindungen, so steht es doch mit unserer Kenntnis der Harze, sagen wir es offen, erschreckend schlecht.

Tschirks Untersuchungen bieten zwar eine Grundlage für die weitere Forschung, deren Bedeutung keinesfalls unterschätzt werden darf, doch gehen sie mehr in die Breite als in die Tiefe. Wichtig sind sie aber als Ausgangspunkt für eine systematische Weiterentwicklung der Harzchemie. Hat doch erst in allerjüngster Zeit die Konstitution der von Tschirch entdeckten Aleuritinsäure, die einen, vielleicht den Hauptbestandteil des Schellacks ausmacht, durch Harries und Nagel¹⁾ eine Aufklärung gefunden. Und zwar wurde die Aleuritinsäure als eine Trioxystearinsäure erwiesen. Die weitere Aufklärung, nämlich die Feststellung des Sitzes der drei Hydroxylgruppen würde von den genannten Forschern in Aussicht gestellt.

Und doch war es meiner Ansicht nach nicht die geringe Kenntnis der Rohstoffe allein, die die Entwicklung der eigentlichen Lackchemie so ungünstig beeinflußte, sondern die einseitige, rein chemische Orientierung der wenigen Lackchemiker. Die Probleme der Lackchemie, also die Veränderungen der Rohstoffe bei der Lackherstellung, die Vorgänge bei der Anwendung der Lacke, d. h. der Entstehung der Lackschichten und endlich die chemischen und physikalischen Reaktionen, die sich bei der im Laufe der Zeit stets erfolgenden Zerstörung der Lackschicht vollziehen, sind sicher nicht allein vom rein chemischen Standpunkte aus zu lösen. Auf der anderen Seite sind auch die rein chemischen Vorgänge nicht in ihrer Bedeutung zu unterschätzen, und es finden sich chemische Reaktionen auch da, wo man sie bislang nicht vermutete.

Ein Beispiel möge dies erläutern. Bekanntlich erhöht man die Trockenfähigkeit des Leinöls bei der Herstellung eines Firnis durch Einverleiben von Metallen, wie Blei, Mangan, Kobalt, die als Katalysatoren wirken. Früher benutzte man fast ausschließlich Oxyde oder Carbonate, bei deren Verwendung höhere Temperaturen in Anwendung kamen, und eine Verseifung entsprechender Glyceridmengen fraglos erfolgt. Seit längerer Zeit aber wird wohl die weitaus überwiegende Menge der Firnis mit den leichter löslichen Metallresinaten, den Salzen des Kolophoniums hergestellt. Hier nahm man nun an, daß eine einfache Lösung des Resinates in dem Leinöl stattfindet. Daß dies nicht der Fall ist, konnte ich kürzlich mit Dr. Dorn zusammen nachweisen²⁾. Wir fanden, daß bei dem Lösen von Bleiresinat in Leinöl bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (150°) eine Umsetzung des Bleiresinates mit der im Leinöl befindlichen Stearinäure oder wahrscheinlicher mit Stearinäureglyceriden stattfindet, so daß sich Bleistearat bildet. Dieses bleibt zunächst in Lösung, fällt aber nach einigen Tagen allmählich aus. Trotz des relativ hohen spezifischen Gewichtes (infolge des Bleigehaltes) fallen die Ausscheidungen, die wir als fast reines Bleistearat erkannten, nur langsam zu Boden. Ganz klar wird der Firnis erst nach sehr langer Zeit, bisweilen überhaupt nicht. Der sedimentierte Niederschlag nimmt einen erheblichen Raumteil ein, bis zu 20 Vol.-%, während die Gewichtsmenge nur sehr gering ist, nur Bruchteile eines Prozentes beträgt.

Dies alles deutet darauf hin, daß wir in ihm ein Suspensionskolloid vor uns haben. Und damit bin ich bei dem Punkte angelangt, der die „pièce de la résistance“ in dem mageren Mahle ist, das ich Ihnen vorsetzen kann. Die kolloidchemischen Untersuchungen dürfen das A und O des Lackchemikers werden, und so ist die Kolloidchemie auch das Band, das die im übrigen heterogenen Probleme aus der Lackchemie verbindet, über die ich noch kurz sprechen will.

Um zunächst nochmals auf die (In der Praxis oft recht unangenehm empfundenen) nachträglich auftretenden Firnistrübungen zurückzukommen, so wird die Ansicht, daß es sich hier um Kolloide handelt, noch durch folgenden Umstand verstärkt. Schon Lippert³⁾ hatte beobachtet, daß die rohen, noch schleimhaltigen Leinöle weniger zu Trübungen neigen als die, sei es durch Erhitzen oder durch Behandlung mit „Bleicherden“, entschleimten Öle. Wir konnten das durchaus bestätigen und vermuteten, daß die Schleimstoffe hier als Schutzkolloide wirken.

Diese selbst fallen beim Erhitzen des Leinöles auf 250–280° als schleimig-gallertige, große Öl Mengen einschließende Niederschläge aus, haben also selbst durchaus typische Kolloidstruktur. Wir stellten nun fest, daß die Entschleimung ausblieb, wenn man beim Erhitzen stark rührte. (Etwa störend wirkende Oxydation schalteten wir durch Arbeiten in indifferenter Atmosphäre aus.) So behandelte Öle waren mit üblichen Mitteln nun nicht mehr entschleimbar. Infolge des geänderten Dispersionsgrades wirken sie auch nicht mehr, wie in dem

¹⁾ Chem. Umschau 29, 135 [1922].

²⁾ Chem. Ztg. Nr. 135 [1921] u. Farbenzg. Nr. 1 [1921].

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 16, 366 [1903].

ursprünglichen Öl, als Schutz gegen das Ausscheiden des Bleistearates, so daß sie Trübungen geben, genau wie entschleimte Öle. Daß hier Dispersionsänderungen in dem sicher sehr komplizierten Ölsystem vor sich gegangen waren, das konnten wir durch Betrachten im Ultramikroskop deutlich sehen, wenn wir auch nicht mit Bestimmtheit sagen können, daß die sichtbaren Änderungen gerade oder ausschließlich mit den Schleimstoffen zusammenhängen: Das rohe Öl zeigte zahlreiche relativ lichtschwache, also kleine Submikronen. Weniger, aber lichtstärkere wies das unter Röhren erhitzte Öl auf. Nahezu optisch leer war endlich das entschleimte Öl.

Die Wirkung des Leinöls als Schutzkolloid wies kürzlich in einem sehr hübschen Versuch Schlick nach⁴⁾. Wenn er Berlinerblau mit Benzin anrieb, so sedimentierte es ziemlich rasch; rieb er aber den Farbkörper erst mit einer geringen Menge Leinöl an und verdünnte dann mit Benzin, so erhielt er eine klare blaue Lösung, deren kolloidalen Charakter er durch Ultrafiltration kennzeichnete. Durch Papierfilter geht die Lösung unverändert hindurch, während das Benzin durch Collodiummembranen farblos abläuft. Ich kann das bestätigen und ergänzend mitteilen, daß die Lösungen ziemlich haltbar sind, aber sich nach einiger Zeit entmischen, indem das Berlinerblau sich oft als ein „Berlinerblauspiegel“ fest an den Wänden des Gefäßes festsetzt, ganz ähnlich, wie ein Silberspiegel aus kolloiden Silberlösungen. Hier spielen wahrscheinlich die von Haber als „Phasengrenzkräfte“ bezeichneten Einflüsse eine Rolle.

Typisch für die Kolloide ist ja der Vorgang der Gelatinierung und man wird bei Gelatinierungen stets an einen kolloidalen Vorgang denken müssen. Solche Gelatinierungen finden sich, meist zum Nachteil des Lackfabrikanten, recht zahlreich. Ich erwähne nur das Holzöl, bei dessen Polymerisation sehr rasch eine Gelbildung auftritt. Daß hier eine typische Kolloidreaktion zu finden ist, das habe ich schon vor Jahren wahrscheinlich machen können, und das ist durch spätere Untersuchungen auch von anderer Seite bestätigt worden.

Eine Gelbildung ist es auch zweifellos, wenn sogenannte Dick- oder Standöle mit Farbkörpern eindicken und pastenförmig oder direkt gelatineartig erstarrten. Oft nehmen diese verdickten Farben große Mengen gewisser Lösungsmittel, wie Benzin auf, ohne daß sie in streichbare Form übergeführt werden. Bei einzelnen dieser recht verschiedenen sich verhaltenden Pasten habe ich feststellen können, daß das 40–50fache Volumen an Benzin ohne wesentliche Änderung der Viscosität aufgenommen wurde.

Man war in Fachkreisen stets geneigt, wenn man sich überhaupt den Kopf über diese Vorgänge zerbrach, sie als Verseifung des Öles anzusprechen, um so mehr, als sie meistens bei Verwendung basischer Farben, wie Zinkweiß eintreten. Schon früher habe ich zeigen können⁵⁾, daß die Verdickung nun keineswegs auf basische Farben beschränkt ist, und daß sie auch bei Ockern, ja selbst bei solchen Tonen auftreten kann, die frei von basischen Stoffen oder Carbonaten sind, überhaupt sich als sehr indifferent, selbst gegen heiße Salzsäure, erwiesen. Ganz kürzlich habe ich nun feststellen können, daß bisweilen die verdickenden Standöle gerade weniger freie Säure enthielten, als nicht verdickende. Die Seifenbildung ist auch gar nicht so groß, wie man vermutete, und man kann von leinölaurem Zink ziemlich große Mengen in ein nicht verdickendes Standöl hineinarbeiten, ohne daß eine Verdickung auftritt.

Allerdings ist es nicht unwahrscheinlich, daß solche Seifen die Rolle von Schutzkolloiden übernehmen. Wenn man nämlich manche Öl- oder Lackfarben zu analytischen Zwecken ausäthern will, so zeigt sich oft, daß der Farbkörper durch das Filter geht. Marcussions Vorschlag, zunächst mit Petroläther zu arbeiten und dann erst die fast entölte Farbe mit Äther völlig zu extrahieren, führt auch nicht immer zum Ziele. Aber selbst in verzweifelten Fällen führt es — fast stets — zum Erfolge, wenn man der ätherischen Suspension eine ganz geringe Menge Athersalzsäure zufügt, so wenig, daß sie nicht zur völligen Zersetzung der Seifen ausreicht. Dann scheidet sich der Farbkörper, indem er Öl und auch Seife einschließt, momentan in filtrierbarer Form ab. Man wird hier an die koagulierende Wirkung höherer Wasserstoffionenkonzentration bei manchen Hydrosolen erinnert.

Typische Gele sind zweifellos auch die in der Kopallackfabrikation bisweilen auftretenden „Fladen“. Um einen Kopallack herzustellen, wird dieser nämlich zunächst, wie der Fachausdruck lautet, „geschmolzen“, d. h. einer partiellen trockenen Destillation unterworfen. Wird dieses Ausschmelzen nicht bis zu dem nötigen Grade ausgeführt, so wird das dann hinzugegebene (erhitzte) Leinöl zwar vom Kopal aufgenommen, jedoch entsteht nicht ein flüssiges Produkt, sondern eine gelatinöse Masse, die gegebenenfalls in überschüssigem Öl schwimmt, eben der sogenannte Fladen. Ist das Ausschmelzen schon weiter getrieben, aber noch nicht bis zu dem erforderlichen Punkte, so löst sich zwar der Kopal in dem Öl, doch fällt er — wiederum gelatinös — bei Zusatz gewisser Verdünnungsmittel, wie Benzin, wieder aus, eine Erscheinung, die der bekannte, als Praktiker hoch zu schätzende, als Theoretiker abzulehnende Lackfachmann, Rebs, ganz treffend als „geheimer Fladen“ bezeichnet hat.

Haben wir bisher einige Fälle betrachtet, bei denen die chemischen Vorgänge immerhin die Rolle notwendiger primärer Reaktion spielten, so wollen wir nur noch einige vor Augen führen, bei denen chemische Vorgänge überhaupt nicht in Frage kommen.

Verdickungen treten nämlich nicht nur bei den reaktionsfähigen Ölen und Lacken ein, sondern auch bei indifferenten Stoffen. Beispielsweise neigten die im Kriege reichlich als sehr minderwertiger „Firnisersatz“ benutzten Cumaronharzlösungen oft zum Absetzen der Farben. Dieses Absetzen hatte aber einen ganz eigenartigen Charakter. Die Farbkörper setzten sich nicht pulvrig zu Boden, sondern als feste, zusammenhängende Massen; die gar nicht selten mit dem Meißel aus den Fässern herausgeschlagen werden mußten. Wie ich verschiedentlich beobachten konnte, enthielten diese Bodensätze noch reichliche Mengen von Harz, das trotz des großen Überschusses an (leicht lösendem) Lösungsmittel „mitgerissen“ war. Hier dürften die Farbkörper als Fällungskolloide gewirkt haben. Diese Erscheinung trat auch bei solchen Cumaronharzen auf, die frei von sauren und verseifbaren Bestandteilen waren, bei denen also Salzbildung nicht stattfinden konnte.

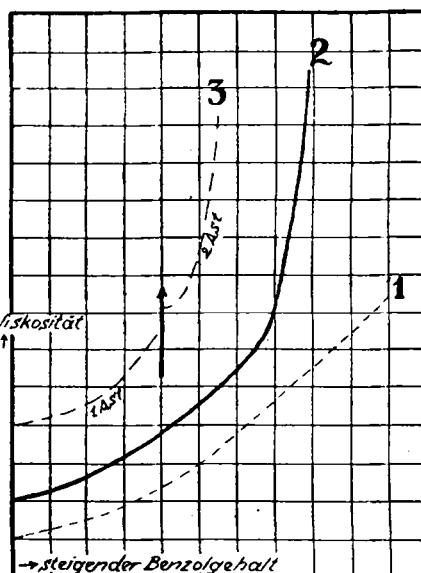
Auch die Trocknung der Harzlösungen, wie sie die sogenannten flüchtigen Lacke darstellen, bietet Probleme, die nichts mit der Chemie, wohl aber mit der Kolloidlehre zu tun haben. Der Auflösung der Harze geht eine mehr oder minder deutliche Quellung voraus. Die Lösungen zeigen in bestimmten Konzentrationen das Tyndallphänomen. Trocknen Harzlösungen, die solche Harze enthalten, die schon bei relativ geringen Konzentrationen gelatinieren, ein, so reißt die Lackschicht oder sie springt ab.

Kein Wunder, denn das Gel, also die feste Lackschicht, enthält zunächst noch erhebliche Flüssigkeitsmengen, bei deren Verdampfung dann Strukturspannungen, wie sie v. Prowazek nannte, auftreten, denen bei weiteren Volumerverminderungen nicht mehr von der Lackschicht widerstanden werden kann. Diese reißt oder springt dann und zeigt oft die charakteristische Wabenform. Auch kann es zu der Bildung eines leicht abreißbaren Pulvers kommen, wenn das Harz weniger zur Gelbildung als zum Ausflocken neigt.

Einige Phenolkondensationsharze untersuchte ich früher auf das Verhalten gegen Lösungsmittelgemische hin⁶⁾. Darunter waren einige, die sich in Benzol gut lösten, andere, die erst bei Acetonzusatz gut löslich wurden und bei höheren Benzolgehalten gelatinierten. Wurde die Viscosität bestimmt, so bekam man folgende Kurven. Die gut löslichen zeigten flache Kurven (1), die den Kurven nahe kommen, die man bei iondispernen Lösungen bei wachsender Konzentration erhält.

Andere zeigten steilen Aufstieg mit asymptotischer Näherung an die Ordinatenparallele, wie sie für Kolloide mit steigender Konzentration typisch ist (2). Wieder andere zeigten ein ganz sonderbares Bild (3). Auf eine flache, dann starker steigende Kurve kam ein deutscher Sprung. Man erhält also 2 Kurvenäste, die sich wegen des verschiedenen Krümmungsradius am Ende des ersten und am Anfang des zweiten Astes nicht zu einem stetig verlaufenden Flusse vereinigen ließen. Der Benzolgehalt an Stelle des Sprunges entsprach dann dem, bei welchem gewisse Veränderungen der Lackschicht, wie Pulvrigwerden oder Krauswerden der Schicht beim Verdunsten eintrat. Wie das festgestellt wurde, darauf kann hier nicht eingegangen werden, nur so viel sei gesagt, daß Messungen des Brechungsindex jeweils den relativen Benzol- oder Acetongehalt erkennen ließen.

Schließlich noch einige Worte über die Löslichkeit des Schellacks. Es ist bekannt, daß gebleichter Schellack die ursprüngliche Alkoholöslichkeit verliert. Eine Änderung der Konstanten findet dabei nicht statt. Übrigens zeigte sich während des Krieges, als man Schellack länger als das sonst der Fall zu sein pflegte, aufzustapeln, daß auch ungebleichter Schellack unter noch nicht näher bekannten Bedingungen, wenn auch weit langsamer, seine Löslichkeit teilweise einbüßen kann und nur mehr zum Quellen zu bringen ist, auch hier ohne merkliche Änderungen der Kennzahlen. Auch erscheint es durchaus wahrscheinlich, daß die Lösung des Schellacks in Lösungen von Alkalien, Carbonaten, Borax und anderen alkalisch reagierenden Salzen nicht, wie man stillschweigend oft annahm, auf der Bildung eines wasserlöslichen Salzes beruht, sondern auf einer Peptisation. Löst man nämlich Schellack in Sodalösung unter gewissen Kautelen, so daß eine zu starke Erhitzung vermieden wird, so wird nur ganz unwesentliche Menge von Kohlensäure entwickelt, viel weniger als der freiwerdenden Kohlendioxydmenge bei Bildung des Natriumsalzes der Harzsäure entspricht. Die Lösung trocknet ein, und dabei geht, wenn nicht allzugroße Überschüsse an Soda zugegen sind, die Löslichkeit verloren. Man machte so z. B. auch Tapeten waschfest. Bei



⁴⁾ Farbenzg. 1873 [1922].

⁵⁾ Farbenzg. 18, Nr. 8.

⁶⁾ Farbenzg. 25, 668.

einer wirklichen Salzbildung würde das kaum zu verstehen sein, während uns die Analogie mit Hydrosolen, die nach Zsigmondy, Heinz u. a. bisweilen beim Eintrocknen die Peptisierbarkeit verlieren, das Verständnis erleichtert. Übrigens gelang es mir zuweilen, auch ohne Anwendung von Alkali rein wässrige Schellacklösungen herzustellen, indem ich eine alkoholische Schellacklösung in Wasser goß und dann im Vakuum verdampfte¹⁾. Dabei schied sich oft der Schellack aus; einmal erhielt ich aber (tiefer als der ursprüngliche Schellack) gefärbte Rückstände, die vereinzelt sogar wieder löslich waren, mit purpurroter Färbung, die der alkalischen Schellacklösung nicht unähnlich war. Hier ist nun die kolloide Löslichkeit zweifelsfrei erwiesen. Daß die einzelnen Versuche so voneinander abwichen, kann nicht wundernehmen. Wissen wir doch, wie schwer es ist, die Bedingungen einzuhalten, die bei Kolloiden z. B. zur Erzielung bestimmter Teilchenzahlen erforderlich sind, und wie kleine Mengen von „Verunreinigungen“ schon bestimmte Dispersitätsgrade unmöglich machen.

Ich möchte meine Ausführungen hiermit schließen und nur noch einmal zum Ausdruck bringen, daß auch die technischen Probleme, die die Lackchemie noch birgt, nur gelöst werden können, wenn die Arbeit eine Basis findet auf rein wissenschaftlicher und theoretischer Forschung, die unbeeinflußt von der Möglichkeit technischer Auswertbarkeit nur auf die Mehrung unserer Kenntnisse gerichtet ist. Technische Erfolge können durch Glückszufälle wohl hier und da durch Probieren erreicht werden, aber ein stetiger Fortschritt erblüht nur auf wissenschaftlich vorbereitetem Boden. [A. 160.]

Über chrom(3)saurer Natrium¹⁾.

Von ERICH MÜLLER, Dresden.

Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung zu Hamburg in der Fachgruppe für anorganische Chemie am 9. Juni 1922.

(Eingeg. 6./7. 1922.)

Auf den beiden letzten Hauptversammlungen machte ich Mitteilung über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd und -oxyd in starker Natronlauge²⁾. Die Ergebnisse zeigten unzweideutig, daß das Kupfer in solchen Lösungen als komplexes Ion einer Kupfer(2)säure enthalten ist, ganz besonders aus dem Grunde, weil sich aus ihnen beim Überschreiten einer bestimmten Laugenkonzentration ein Natriumsalz dieser Säure in Kristallen ausschied.

Die beim Kupfer befolgte Untersuchungsmethode habe ich nun auch auf andere in Laugen lösliche Metallhydroxyde angewendet, und ich möchte heute über die beim Chrom bisher erzielten Ergebnisse berichten.

Die Löslichkeit des Chromhydroxydes in Lauge wurde bereits mehrfach von anderer Seite bestimmt. Man verfuhr dabei meist so, daß zu einer Chromsalzlösung ein Überschuß von Lauge gesetzt wurde, wobei eine klare Lösung entstand, die mit der Zeit oder in der Wärme Hydroxyd fallen ließ. Es konnte so, wie auch behauptet wird, das Hydroxyd in sehr fein verteilter, kolloider Form entstehen und sich gewisse Zeit in Lösung halten, bis es koagulierte.

Ich verfuhr dagegen so, daß ich das durch Ammoniak aus Chromatslösung gefällte Hydroxyd isolierte, über Schwefelsäure trocknete, mit Natronlauge verschiedener Konzentration schüttelte und von Zeit zu Zeit die Konzentration an Chrom bestimmte. Will man hier nicht gerade an eine peptisierende Wirkung der Natronlauge denken, so ist von vornherein unwahrscheinlich, daß das dabei in Lösung gehende Hydroxyd als Kolloid vorhanden ist. Da die hierbei in Lösung gehende Menge Chrom erst oberhalb einer Konzentration von fünfmal normal beträchtlicher wird, wurde von der Verwendung geringer konzentrierter Laugen abgesehen.

Das verwendete Hydroxyd enthielt laut Analyse nahezu sechs Mole Wasser auf ein Mol Chromtrioxyd über Schwefelsäure getrocknet.

Bei diesen Versuchen zeigte sich zunächst bei gegebener Laugenkonzentration ein eigenartiger Zusammenhang zwischen Schütteldauer und Löslichkeit. Letztere stieg zunächst mit der Zeit stetig an, um danach wieder zu fallen auf einen fast konstant bleibenden Wert. Die Löslichkeit wies also ein Maximum auf und ein Minimum. In Fig. 1 sind beide für verschiedene Laugen zusammengefaßt.

Nach diesen Resultaten schien es, als ob die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Bodenkörper und Lösung sehr lange Zeit in Anspruch nähme. Denn die als Minimum der Löslichkeit bezeichneten Werte beziehen sich durchschnittlich auf eine Schütteldauer von 10 bis 14 Tagen und änderten sich immer noch, wenn auch sehr wenig. Um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, wurde nun so verfahren, daß das Hydroxyd bei 70° mit der Lauge 40 Stunden unter häufigem Schütteln von Hand in Berührung gelassen und danach bei 18° weitere 40 Stunden an der Maschine geschüttelt wurde. Hierbei gelangte man schneller zu konstanten Werten für die Löslichkeit, die indessen wesentlich niedriger lagen (siehe Fig. 1).

Die Tatsache, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit bis zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder abzufallen, legte die

Vermutung nahe, daß das Hydroxyd sich zunächst unverändert löst, um dann unter Wasserabgabe in das schwerer lösliche Oxyd überzugehen, ein Vorgang, der durch die Wärme beschleunigt würde. Indessen lehrte die Untersuchung der Bodenkörper in den Laugen bis zu 14 facher Normalität, daß eine Entwässerung nicht stattgefunden hatte. Vorbehaltlich weiterer Untersuchungen bleibt also zurzeit nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß mit der Zeit und mit der Temperaturerhöhung eine Alterung des Hydroxydes eintritt. Die Bestimmung der Löslichkeit des aus dem Hydroxyd durch vorsichtiges Erhitzen hergestellten Oxydes zeigte denn auch eine tiefer liegende

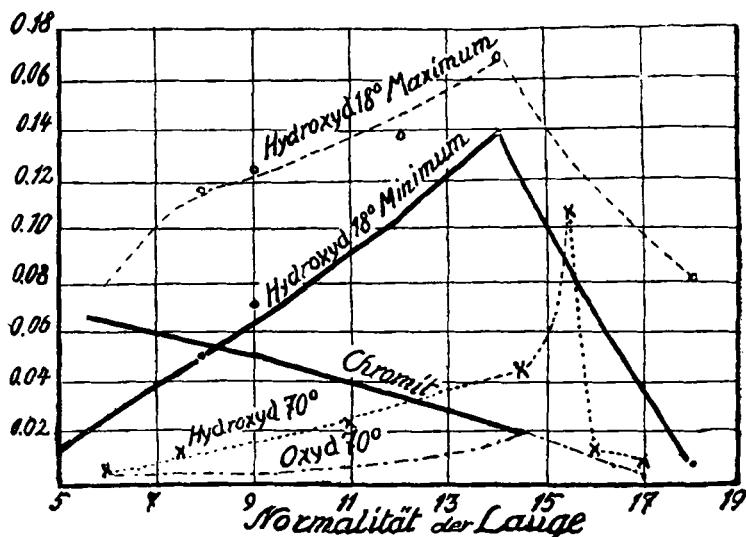
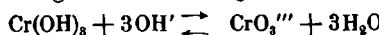


Fig. 1.

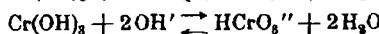
Kurve (siehe Fig. 1). Was nun die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Laugenkonzentration anlangt, so zeigt sich in allen Fällen dasselbe Bild: bis zu einer bestimmten Normalität ein Ansteigen, danach ein Abfallen.

Betrachten wir zuvörderst die beiden Löslichkeitskurven für das Hydroxyd und Oxyd (70°) in ihren ansteigenden Ästen, so zeigt ihr Verlauf, daß es sich um eine gesetzmäßige Abhängigkeit der gelösten Chrommenge von der OH⁻-Konzentration handelt. Dieses ist zu erwarten beim Vorliegen eines der folgenden Gleichgewichte:

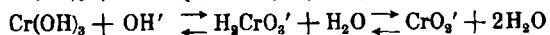
(1)



(2)



(3)



und entsprechend für das Oxyd. Für diese drei Gleichgewichte gilt ja

$$K_1 = \frac{C_{\text{Cr}}}{C^3_{\text{OH}}} ; \quad K_2 = \frac{C_{\text{Cr}}}{C^2_{\text{OH}}} ; \quad K_3 = \frac{C_{\text{Cr}}}{C_{\text{OH}}}$$

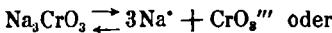
wenn man unter C_{Cr} die Gesamtkonzentration des Chroms versteht, die gleich der Konzentration der betreffenden Cr(3) Sauerstoffanionen gesetzt werden kann, da die Konzentration des Chromhydroxydes sehr klein dagegen ist. Die Berechnung der K-Werte aus den Versuchen unter Einsetzen von C_{NaOH} für C_{OH} führte nach keiner der Gleichungen zu befriedigend übereinstimmenden Zahlen, was nicht Wundernehmen darf, da erstens die Hydroxylionenkonzentration so starker Laugen nicht bekannt ist, und zweitens vorauszusetzen ist, daß von den möglichen komplexen Ionenarten nicht nur eine am Gleichgewicht beteiligt sein wird.

Jedenfalls aber kann man dem gesetzmäßigen Verlauf der Kurven entnehmen, daß sich das Chrom als komplexes Ion und nicht Kolloid in Lösung befindet. Dafür spricht nun aber noch ganz besonders der weitere Verlauf der Löslichkeitskurven bei höchsten Laugenkonzentrationen, die absteigenden Äste, die beim Hydroxyd und Oxyd nahe zusammenfallen. Da hier die Löslichkeit mit steigender OH⁻-Konzentration abnimmt, so folgt der Zusammenhang einem anderen Gesetz.

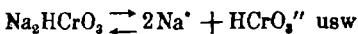
Und in der Tat, wenn man hier die Bodenkörper untersucht, so zeigen sie ein ganz besonderes Verhalten. Während die Bodenkörper in Laugen < 14 n nach Entfernung der überstehenden Lösung in Wasser unlöslich sind, geben die aus Laugen < 14 n mit Wasser eine klare tiefgrüne Flüssigkeit.

Nach den beim Kupferhydroxyd gemachten Erfahrungen stand es außer Zweifel, daß es sich hier um die Bildung eines chrom(3)saurer Natriums handelte, und daß den absteigenden Kurvenästen Gleichgewichte folgender Art entsprechen:

(4)



(5)



Für diese muß ja gelten z. B. für 4:

$$C^3_{\text{Na}} \times C_{\text{CrO}_4^{3-}} = K_4$$

¹⁾ Chem. Umschau 92 [1916].

²⁾ Nach der Dissertation von Gellendien, Dresden [1922].

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 33, 303 [1920] u. 34, 371 [1921].