

Verbleitung durch Anstrich.

Von Dr. A. V. BLOM, Bern.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingeg. 23. März 1926.)

Die Frage, ob man durch einfachen Anstrich Eisen verbleien könne, wird in Fachkreisen gegenwärtig lebhaft erörtert. Eine Rostschutzfarbe, die jahrzehntelange sichere Haltbarkeit verspricht, wäre außerordentlich wertvoll. Der Rost schädigt die Weltwirtschaft jährlich um mehrere Milliarden Mark. Der Chemiker hat also auf diesem Gebiete noch eine große Mission zu erfüllen.

In letzter Zeit sind neue Rostschutzmittel in den Handel gekommen, mit denen angeblich eine homogene Bleidecke auf dem Eisen erzeugt werden soll. Diese Behauptung ist von verschiedenen Seiten bestritten und mit Recht ad absurdum geführt worden. Zuletzt hat Seufert¹⁾ zu dieser Frage das Wort genommen. Sein Artikel gibt mir Anlaß, über eigene Arbeiten kurz zu berichten. Seufert geht bei seinen Überlegungen von den Verhältnissen bei Elektrolyten aus. In einer Farbhaut sind jedoch gewöhnlich keine Ionen vorhanden. Hier haben die Ergebnisse der Kolloidforschung in erster Linie Anwendung zu finden. Alle Reaktionen verlaufen in einer sich allmählich verfestigenden Membran. Polymerisations- und Aggregationsprodukte des Leinöls bilden die formgebenden Baustoffe. Die Pigmente wirken zunächst nur als Füllstoffe. Bestehen Reaktionsmöglichkeiten mit dem Bindemittel, so spielen sich die Vorgänge im kolloidalen System ab.

Um das Wichtigste meiner Mitteilung vorweg zu nehmen: Es ist tatsächlich möglich, durch einen Anstrich die Eisenoberfläche so zu verbleien, daß eine rostschützende Haut entsteht.

Dieses überraschende Resultat kann man erzielen, wenn man ein Pyrosol von Blei in Bleioxyd im elektrischen Ofen erzeugt und dieses nach dem Pulvern mit Leinöl vermengt. Man verfährt am besten so, daß Blei in nicht zu dicker Schicht geschmolzen wird. Durch Einblasen von Luft und reduzierenden Gasen wird die Reaktion eingeleitet. Es bildet sich eine Bleiasche von spezifischer Struktur. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Metallnebel im Bleioxyd. Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man ein dichtes oder voluminoses Produkt. Um ein Pigment zu erzeugen, das mit speziell vorbehandeltem Leinöl beim Trocknen unter Ausscheidung von hochdispersem Blei reagiert, muß die Bleiasche eine ganz besondere Struktur aufweisen.

Ich habe früher²⁾ auseinandergesetzt, welch große Rolle der Dispersionsgrad und die Struktur eines Pigmentes in der Anstrichtechnik und in der Gummiindustrie spielen. Man hat das bisher zu wenig beachtet, indem lediglich auf die mikroskopisch oder durch Absieben messbare Kornfeinheit Rücksicht genommen wurde. Bei Pigmenten, die mit dem Bindemittel zu reagieren vermögen, wird die chemische Wirksamkeit weitgehend beeinflußt durch den Feinbau des einzelnen Teilchens. An Kristallen, mögen sie noch so fein zerkleinert sein, werden die Adsorptionskräfte niemals so energisch zur Wirkung gelangen, wie an amorphen Substanzen mit einer großen inneren Oberflächenentwicklung. An hoch dispergiertem Material, wie man es durch chemische Reaktionen, niemals aber durch mechanische Zerkleinerung bekommen kann, wird eine unter gewöhnlichen Umständen mit kaum messbarer Geschwindigkeit verlaufende Umsetzung stark beschleunigt. Treten weiter die

einzelnen Teilchen zu lockeren Agglomeraten zusammen, so bilden sich Capillarräume aus, in denen die Reaktionsenergie erstaunlich wächst. Die Pyrosole des Bleis in Bleioxyd können unter Umständen sogar pyrophore Eigenschaften annehmen. Die Geschwindigkeit, mit der diese grauen Dispersoide in gelbes disperses Bleioxyd übergehen, ist ein direktes Maß für ihre innere Oberflächenentwicklung oder für ihre Aktivität.

Vermischt man ein hochaktives basisches Bleipigment mit Leinöl, so besteht die Gefahr, daß bereits bei gewöhnlicher Temperatur Verseifung eintritt. Eine derartige Farbe wäre nicht lagerfest. Ist die Struktur zu grob, so reagiert das Pigment nur träge mit den Abbauprodukten des Leinöls, und der gewollte Effekt bleibt aus. Die Abstimmung des Dispersionsgrades ist daher entscheidend für die Herstellung eines verbleiend wirkenden Anstrichmittels.

In statu nascendi hat das in molekular-disperser Form ausgeschiedene Blei eine so hohe Reaktionsfähigkeit, daß es direkt in das Eisen einwandert. Man hat es hier offenbar mit einer neuartigen Oberflächenveredlung zu tun. An der Grenzschicht zwischen Farbhaut und Eisenoberfläche bildet sich, mit letzterer unablösbar verbunden und durch molekulare Kräfte fest verankert, eine kohärente Bleihaut aus. Dem Rostschutzproblem sind damit ganz neue Wege gewiesen.

Um ein objektives Urteil über die eigenen Befunde zu bekommen, habe ich gestrichene und gespritzte Bleche dem chemisch-technischen Untersuchungslaboratorium Dr. P. Lanz in Bern zur Prüfung überwiesen. Laut Certifikat Nr. 5775 war in den Blechen nach gründlicher Entfernung der Farbhaut stets Blei in der Eisenoberfläche nachzuweisen. Um nur ein Beispiel herauszugreifen, wurden in einem Blech 1,36 mg Blei pro 100 qcm Oberfläche quantitativ bestimmt. Diese Menge ist innerhalb 4 Wochen aus der Farbhaut in das Eisen gewandert!

Über den Reaktionsmechanismus werde ich nach Abschluß der im Gange befindlichen metallographischen Untersuchungen berichten. Es liegt vielleicht ein ähnlicher Fall vor, wie bei der Zementation von Eisen. Nimmt man an, daß Kolloidteilchen dieselbe kinetische Energie besitzen wie Gasmoleküle, und gilt das Boyle'sche Gesetz für Suspensionen, so wird eine Wanderung der Bleiteilchen in die Unterlage durchaus verständlich. Von Perrin, The Svedberg und anderen Forschern ist die Zulässigkeit dieser Theorie an vielen kolloiden Systemen bestätigt worden.

Das ins Eisen eindringende Blei besetzt vielleicht gewisse Raumgitterpunkte; man könnte an eine Sorptionserscheinung denken. Möglicherweise handelt es sich einfach um eine feste Lösung Pb/Fe. Die Frage ist noch offen, wie sich das Blei den verschiedenen Gefügebestandteilen, Martensit, Troostit, Sorbit und Perlit gegenüber verhält. Die monatelangen praktischen Versuche haben keinen Unterschied zwischen Halbzeug verschiedener Herkunft in bezug auf Rostschutzwirkung des Anstriches ergeben. Drastische Kurzprüfungen mittels Dampf an verschiedenen Objekten, die mit dem neuen Verbleiungsmittel gestrichen waren, ergaben in allen Fällen ausgezeichnete Resultate. Von dritter Seite konnten sie einwandfrei bestätigt werden.

Auf den ersten Blick ist es unwahrscheinlich, daß Blei wirklich ins Eisen hineindiffundiert. Man weiß, wie schwierig die homogene Verbleitung durchzuführen ist. Bei dem neuen Anstrichmittel sind aber ganz besondere Reaktionsbedingungen geschaffen. Innerhalb einer Membran wird Blei ausgeschieden. Beim Trockenprozeß des Leinöls bilden sich bekanntlich freie Fettsäuren. Ein hochdisperses basisches Bleipigment kann überdies direkt

¹⁾ Farben-Ztg. 31, 1026 [1926].

²⁾ „Farbe und Lack“, 1925, S. 153.

spaltend auf Leinöl wirken. Die Fettsäuren reagieren mit der äußeren Phase des Pyrosols, die aus Bleioxyd besteht. Die innere Phase wird in Freiheit gesetzt. In den ultramikroskopischen Hohlräumen des Oxyd-Gels spielt sich die Reaktion ab. Hierdurch wird dem Blei eine besondere Abscheidungsform aufgezwungen, in der es offenbar befähigt ist, sich mit Eisen zu verbinden.

Je kleiner die Teilchen, um so größer deren Dampfdruck und damit auch deren Löslichkeit. Infolge der Brown'schen Bewegung in dem halbfesten Medium der frischen Farbhaut, durch Diffusion und durch die Adsorption von seiten der Eisenoberfläche wird das hoch-

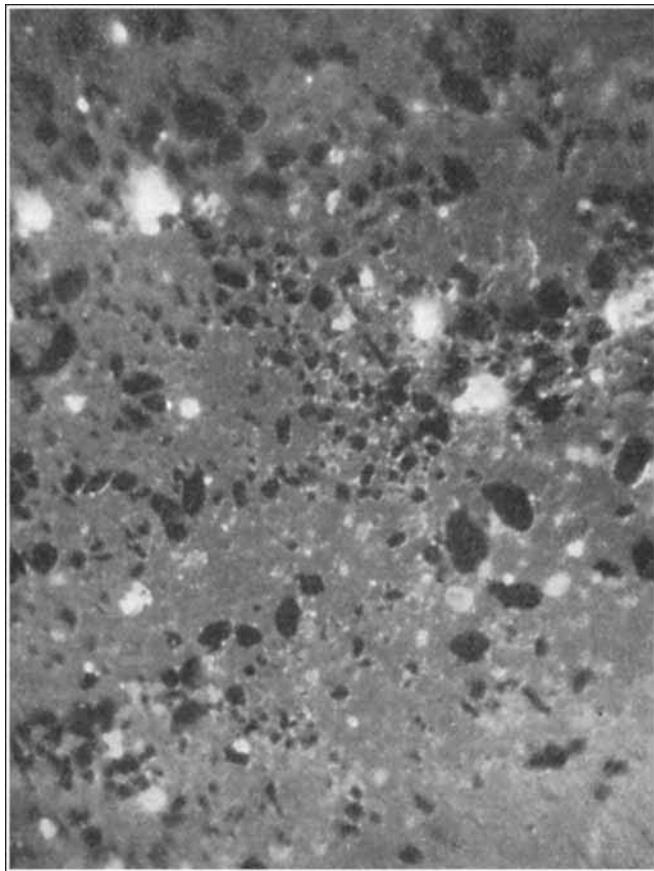


Fig. 1.

disperse Blei unter hohem Lösungsdruck in die feste Grenzschicht hineingetrieben. Kolloidale Metalle haben eine Wanderungsgeschwindigkeit von 2—4 μ/sec . Nach der Theorie von Smoluchowski übertrifft der Radius der Anziehungssphäre eines Teilchens dessen Radius um das zwei- bis dreifache. Bedenken wir, daß außerdem elektrostatische Kräfte zwischen den beiden Metallen wirksam sein können, so haben wir die wichtigsten Faktoren für das Zustandekommen der Verbleiung festgestellt. Ich werde später eine ausführliche Theorie des Vorganges geben.

Dem mitgeteilten Befund sei derjenige von Seufferl³⁾ an die Seite gestellt, der bei mit Subox gestrichenen Blechen, die sogar $1\frac{1}{2}$ Jahre alt waren, noch keine Spur von Blei im Eisen nachweisen konnte. Im Subox sind auch nach meiner Erfahrung nur geringe und sehr wechselnde Mengen aktiver Partikeln vorhanden. Zwei Mikrophotographien, Aufnahmen im polarisierten Licht bei gekreuzten Nicols⁴⁾, liefern den Beweis:

³⁾ loc. cit.⁴⁾ Die Aufnahmen sind in den Optischen Werken C.

Subox (Fig. 1) besteht demnach aus doppelbrechenden Kristallfragmenten (Bleioxyd) und isotropen Partikeln, die als dunkle Körner erscheinen und Bleisuboxyd sein sollen. An den Rändern einiger amorpher Teilchen ist eine schwache Reaktion erfolgt, erkennbar an der Ausbildung eines hellen Saumes.

Beim neuen Pigment (Fig. 2) ist in derselben Zeit und in demselben Medium an den Agglomeraten bereits eine kräftige Reaktion eingetreten. Die Bleiausscheidung konnte leider bisher noch nicht photographisch festgehalten werden. Mit einem früher⁵⁾ erwähnten Spezialinstrument von C. Reichert läßt sie sich aber beobachten.

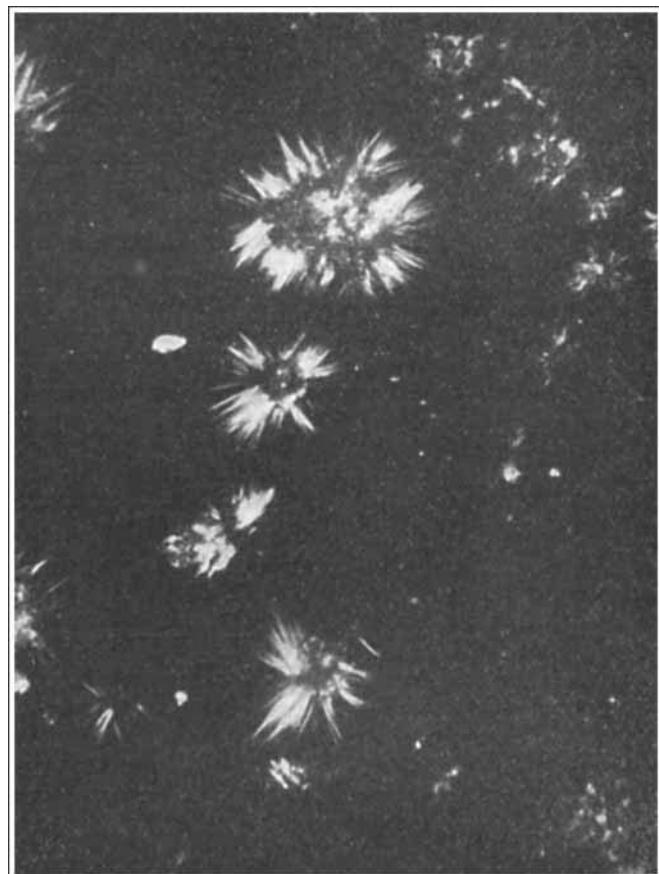


Fig. 2.

Die außerordentlich große Haftfestigkeit der Anstriche läßt sich durch die Wanderung der Bleiteilchen ins Eisen befriedigend erklären. Es findet gewissermaßen eine Verwachsung von Farbhaut und Unterlage durch Materialaustausch statt.

Besser als durch einen artfremden Überzug aus organischen Kolloiden muß das Eisen durch eine metallische Veredelung seiner Oberfläche geschützt sein. Die Farbhaut selber dient gewissermaßen als besonderer Sicherheitsfaktor. Ich möchte eine den speziellen Verhältnissen angepaßte Deckschicht nicht missen.

Nachdem die Rostschutzfrage in den Vordergrund des Interesses gerückt ist, gibt die hier vorgetragene Idee vielleicht Anregung zu weiteren Forschungen. Es ist ja nicht ausgeschlossen, daß auch andere Metalle in statu nascendi zur Einwanderung in die Unterlage gezwungen werden können.

[A. 59.]

Reichert in Wien gemacht worden. Auch an dieser Stelle möchte ich der Firma für ihr Entgegenkommen danken.

⁵⁾ Ch.-Ztg. 49, 1057 [1925].