

Konzentrationen gehorcht nicht der *v. Szyszkowskischen* Formel. Die Viskosität ist geringer als die von gleichkonzentrierten Seifenlösungen, ihr Anstieg mit der Konzentration ist nach anfänglich linearem Verlauf stark (nach oben konkav) gekrümmt. Die *Einsteinsche* bzw. *Arrheniussche* Formel ist bis nahe an die Konzentration von 4% ziemlich gut erfüllt. Das Schaumvolumen und seine Beständigkeit (Halbwertszeit) ist größer als bei Seifen, die Beständigkeit der Schaumzahl kleiner; letztere ist auch von der Konzentration recht weitgehend unabhängig, jedenfalls viel weniger abhängig als bei Seifen. Die Emulgierungswirkung gegenüber Benzol, Paraffinum liqu., Tetrachlorkohlenstoff usw. ist im allgemeinen geringer als die von Seifenlösungen; man erhält meist dreischichtige Systeme: Lösung—Wasser-in-Öl-Emulsion—Schaum.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. —

#### Aussprache:

Kling, Chemnitz: Der Zusammenhang zwischen Emulgierungswirkung und Waschwirkung darf vielleicht nicht ganz unterschätzt werden. Er ist deshalb nicht ohne weiteres erkennbar, weil man in wesentlich verdünnten Lösungen wäscht als emulgiert, die Konzentrationen also meist sehr verschieden sind. — W. Schrauth, Berlin: Die Igepone als einheitliche Ölsäureverbindungen sind nicht ohne weiteres mit Seifen zu vergleichen, deren Wirkung aus der Mischung verschiedenartiger Fettsäuretypen vor oder beim Verseifungsprozeß resultiert, aber auch auf den alkalischen Charakter der Seife ganz allgemein zurückzuführen ist. — Schwen, Ludwigshafen: Bei Igeponen mit verschiedenen Kettenlängen sowie bei den Alkoholsulfonaten haben eingehende Versuche ergeben, daß sich durch Mischungen nicht so gesteigerte Effekte erzielen lassen wie bei Seife.

### VIII. Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe.

Vorsitzender, Prof. Dr. H. Wagner, Stuttgart.

Sitzung am 8. Juni 1933.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

\* Prof. Dr. H. Wagner, Stuttgart: „Die Strukturforschung auf dem Pigmentgebiet.“

Zur Morphologie der Pigmente, die ihre „äußere Gestalt“ kennzeichnen, tritt die Strukturforschung, die die „innere Gestalt“ ermittelt und damit das Bild zur Einheit ergänzt. Als Pigmente werden sowohl solche mit deutlicher Orientierung als auch solche verwendet, die gar keine Orientierung zeigen, doch ist die bisher übliche Unterscheidung zwischen amorphen und kristallinen Pigmenten nicht mehr haltbar. Das ist vor allem der Röntgenographie zu verdanken. Heute sind röntgenographisch nur wenige Pigmente und Füllkörper als amorph erkannt worden, so daß Guignetgrün, das Marsgelb (Eisenhydrogel) und die Kieselsäure- und Tonerdehydrogele der Ocker. Die letztgenannten können zu kristallinen Produkten (Ferritgelb, Kaolinit) altern. Der Unterschied zwischen deutschen und französischen Ockern ist ein Alterungsunterschied.

Sache der Fabrikation ist es, die Verbindungen derart zu stabilisieren, daß keine unwillkommenen Modifikationsänderungen eintreten können. Ein Hilfsmittel zur Stabilisierung derartiger polymorpher Pigmente ist die Mischkristallisation.

Innerhalb des gleichen Strukturbezirks kann man mit dem Übergang der grobkristallinen in die mikrokristalline und schließlich als Ende der Dispersitätserhöhung in die scheinamorphe Form eine Steigerung aller derjenigen Eigenschaften beobachten, die Funktionen der Oberfläche sind, also Erhöhung des Sedimentvolumens und des Ölbedarfs. Und damit ändern sich auch die von diesen Faktoren abhängigen Größen, die Trockenzeit und die Quelfähigkeit nehmen zu, die Benetzbarkeit nimmt ab, das Färbvermögen steigt. Die Lichtreflexion dagegen steigt zunächst, um dann wieder zu sinken. Die Alterung führt vom hochdispersen zum grobdispersen Produkt. Diese Abhängigkeit von der Struktur gilt aber nur für solche strukturähnlichen Körper, die nicht mit den Bindemitteln reagieren.

Neben der durch die Oberflächenkräfte dynamisch bedingten Änderung der anstrichtechnischen Eigenschaften ist als

ebenso wichtiger Faktor die rein statische Änderung durch die Art der Packung im Film zu berücksichtigen. —

Dr. A. V. Blom, Zürich: „Die Deformationsmechanik von Filmen als Forschungsmittel.“

Aus den Festigkeitseigenschaften von Filmen kann man schließen, ob die Anstriche allen erwarteten mechanischen Anforderungen gewachsen sein werden (Anstrichprüfung); sie geben auch Aufschluß über die Struktur des Filmes sowie deren Änderungen im Laufe der Alterung (Anstrichforschung).

Die Beziehungen zwischen Elastizität und Plastizität sind bei Festkörpern wegen der Nachwirkungserscheinungen komplizierte Funktionen. Als theoretisches Fundament für die Anwendung deformationsmechanischer Forschungsmethoden wird für mechanisch bestimmte Systeme die *Weissenbergsche* Zustandsgleichung verwendet, die sich aus den beiden thermodynamischen Hauptsätzen ableiten läßt. Sie baut sich auf aus drei Termen. Wird das innere elastische Potential gleich Null, so geht sie über in das allgemeine Plastizitätsgesetz. Die Formänderungsenergie tritt als maßgebende physikalische Größe auf. Verschwindet die gebundene Energie, so erhalten wir das allgemeine Elastizitätsgesetz, das den reversiblen Austausch zwischen äußerer Arbeit und innerem elastischen Potential beschreibt. Wird gar keine äußere Arbeit geleistet, so entartet sie zum allgemeinen Relaxationsgesetz. Die mechanische Zustandsgleichung erlaubt daher, das Verhalten eines Materials unter gewissen äußeren Bedingungen vorauszuberechnen, sobald man die Materialkonstanten bestimmt hat.

Der Zugversuch bietet die übersichtlichste Art der reinen Deformation dar, wenn man durch geeignete Abmessungen der Probestreifen dafür sorgt, daß der einachsige Spannungszustand annähernd verwirklicht wird. Der Bruch erfolgt dann bei Überschreitung der Kohäsionsgrenze senkrecht zur größten Hauptspannung. Die Belastungs-Dehnungs-Kurven dienen als Grundlage für die Berechnungen. Ihre Integration gibt ein Maß für die aufgewendete Formänderungsenergie.

Zunächst werden die Festigkeitseigenschaften reiner Nitrocellulosefilme behandelt. Die Filmdicke ist von erheblichem Einfluß auf die Ergebnisse. Das macht die Verwertung von Messungen unmöglich, die ohne Angabe der Filmdicke veröffentlicht worden sind.

Ferner wird der Einfluß von Weichhaltern erläutert. Gelatinierungsmittel wirken hauptsächlich auf die Dehnbarkeit, nicht gelatinierende Weichhalter auf die Reißbelastung. Je nach der Menge der Weichhalter ändert sich die Gruppierung in bezug auf Bruchbelastung und plastische Deformierbarkeit. Die Formänderungsenergie wird durch Kombination von zwei Weichhaltern nicht erhöht.

Aus Festigkeitsmessungen an Filmen mit wechselnden Mengen verschiedener Harze werden Schaubilder für die Verträglichkeit abgeleitet. Die Weichharze unterscheiden sich durch den Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven von den Hartharzen.

An Dreistoffsystemen aus Nitrocellulose, Weichhalter und Harz ist ein umfangreiches Versuchsmaterial zur Anwendung der deformationsmechanischen Zustandsgleichung gesammelt worden. Das Problem der Filmbildung gewinnt von diesem Gesichtspunkte aus neues Interesse. Die Deformationsmechanik erweist sich bei systematischer Bearbeitung als fruchtbar für die Anstrichtechnik und für die Industrie der plastischen Kunstmassen. —

#### Aussprache:

H. Wolff, Berlin: Die Vorstellungen von Blom haben sich auch bei der Feststellung des kritischen Ölgehaltes bei Standölfarben bewährt. Bei nur wenig „überkritischem“ Ölgehalt waren Reißfestigkeit und Reißdehnung von den Daten bei etwas unterkritischem Ölgehalt nur wenig verschieden; dagegen änderte sich die Kurvenform sofort bei Überschreiten des kritischen Ölgehaltes. — Scheifele, Heidelberg, empfiehlt im Interesse einer klaren Nomenklatur, mit „Plastifizierungsmittel“ oder „Plastifikator“ nur den gelatinierenden Weichmacher zu bezeichnen. Rhicinusöl ergibt mit hochviscosen Kollodiumwollen Filme größter Dehnbarkeit und geringer Reißfestigkeit. Da Vortr. bei anderen Wollen mit Rhicinusöl Filme großer Festigkeit und geringer Dehnung erhalten hat, scheint die Wirkung des Rhicinusöls von der Wollesorte abzuhängen. — Becker, Köln. — Rossmann, München. — Wagner, Stuttgart.

Dr.-Ing. W. Droste, Leverkusen: „*Beitrag zur Ölhüllenbildung.*“

Konsistenzmessungen an indifferenten und basischen Weißpigmenten führten zur Aufstellung folgender Hypothese: Fügt man zu Farbanreibungen, die neutrale Leinöle enthalten, freie Leinölsäuren hinzu, so setzen sich zunächst die einzelnen Leinölsäuremolekülketten entsprechend der Theorie von *Langmuir* und *Harkins* mit den COOH-Gruppen so an der Oberfläche der Farbkörner fest, daß ihre CH<sub>3</sub>-Gruppen von der Oberfläche fortgerichtet sind. Ist die Oberfläche der Farbkörner mit Leinölsäuren in monomolekularer Schicht umhüllt, orientieren sich die überschüssigen Leinölsäuremoleküle infolge ihres Dipolcharakters ebenfalls, vielleicht unter Bildung weiterer Hüllen, ohne aber so dicht gepackt zu sein wie die den Farbkörper umgebende Molekülschicht, außerdem ist die Haftung der Moleküle aneinander geringer als an der Farbkörperoberfläche. Bei Konsistenzmessungen von Farbanreibungen steigenden Leinölsäuregehalts macht sich das Entstehen der monomolekularen Hülle durch ein Minimum des „Steifigkeitswertes“ (bei streichbaren Farben etwa zwischen den Säurezahlen des Leinöls von 2 bis 4 liegend) bemerkbar, das durch die an diesem Punkte voll zur Auswirkung gelangenden Benetzungseigenschaften der Leinölsäure verursacht wird. Experimentell und rechnerisch gefundener Säuregehalt bis zur monomolekularen Umhüllung des Pigments stimmen befriedigend überein. Bei höheren Leinölsäuregehalten wirken die außerhalb der monomolekularen Hülle liegenden Säuremoleküle dem gleichmäßigen Fließen der Farbe durch ihre Richtungskräfte solange entgegen, bis der Fließdruck genügend gestiegen ist, um die Struktur der gerichteten Leinölsäuremoleküle zu zerstören. Durch Bestimmung des „Mindestfließdruckes (Fließfestigkeit)“ läßt sich dieser Punkt experimentell feststellen. Da jedoch die in ihrer Anordnung gestörten Säuremoleküle zur Rückkehr in ihre gerichtete Lage Zeit benötigen, ist der Mindestfließdruck von der Vorbehandlung der Farbe abhängig, im Gegensatz zur Steifigkeit, auf die nur die Gesamtgröße der richtenden Kräfte von Einfluß ist. Die neue Hypothese ermöglicht eine einfache Deutung der wichtigsten Konsistenzigenschaften von Anstrichfarben, wie z. B. Verlauf, Absitzen des Farbkörpers, Fadenziehen, Wasserbeständigkeit, Benetzung und Haftung am Untergrund, Anreibbarkeit. —

#### Aussprache:

H. Wolff, Berlin: Der Einfluß der Pigmente auf die Viscositätsverhältnisse wird bei Standölen sehr gering. Die „kritische Viscosität“ von Standölfarben hängt nicht mehr von der Pigmentart, sondern nur noch von der Ölviscosität ab. — Wagner, Stuttgart. — Roßmann, München. — Scheifele, Heidelberg. — Landmann, Offenbach a. M. — Krumphaar, Berlin.

Dr. Hans Wolff, Berlin: „*Zum Problem der sogenannten Verschnittfarben.*“

Unter Verschnittmitteln seien diejenigen festen, im Bindemittel von Anstrichfarben nicht löslichen Bestandteile verstanden, die für sich allein weder eine wesentliche Färbung noch eine wesentliche Deckfähigkeit bewirken würden. Es kann also derselbe Stoff, z. B. Kreide, je nach Art des Bindemittels Verschnittmittel sein, wie in Ölfarben, oder Farbkörper, wie in Leimfarben.

Gegen die früher reichlich verwendeten Verschnittmittel hat sich in den letzten Jahren ein Widerstand geltend gemacht, hauptsächlich wohl wegen der Verwechslung der Begriffe „rein“ und „gut“. Durch falsche oder zu reichliche Anwendung wurde Schaden angestiftet. Aber die wirtschaftliche Bedeutung des Problems Verschnittfarben erfordert eine objektive Betrachtung.

Oftmals kann man Bestandteile von Farbkörpern als obligatorische Verschnittmittel auffassen. So in vielen natürlichen Farbkörpern die tonigen Bestandteile, bei Farblacken die Substrate, bei Titanweiß und Lithopone das Bariumsulfat, wobei man sich bemühte, das Odium der Verschnittfarbe dadurch zu entkräften, daß man teils zeigte, teils behauptete, daß es sich hier nicht um einfache Mischungen handle, sondern um einheitliche Systeme ganz besonderer Beschaffenheit. Beim Bariumsulfat unterschied man zwischen Schwerspato und Blanc fixe zugunsten des letzteren, wobei keineswegs bestimmte techno-

logische Eigenschaften, sondern die künstliche Herstellung des Blanc fixe und der höhere Preis im Vordergrund standen. Nach unserer Erfahrung ist aber für Anstriche, die der Witterung ausgesetzt sind, Schwerspat dem Blanc fixe bei weitem vorzuziehen. Dabei dürfte die Verringerung des „kritischen Ölbedarfs“ eine Rolle spielen, die Schwerspato im Gegensatz zu Blanc fixe bewirkt. Ferner wird beim Antimonweiß sowohl die Wetterfestigkeit als auch die Wasserfestigkeit der Anstriche durch 30–40% Schwerspat bedeutend verbessert. Bei Eisenoxydfarben konnte die Bläschenbildung bei Wasserbeanspruchung stark herabgesetzt werden.

Bei Berlinerblau und Chromgrün ist der Zusatz oft belanglos. In den meisten Fällen wird die Unschädlichkeit von der Menge des Verschnittes abhängen. So fanden wir, daß die ohne merkliche Verschlechterung der Wirkung zulässige Schwerspato menge bei Bleimennige von der Art der Mennige abhängt. Einzelne Sorten vertrugen bis zu 25%, andere nur bis zu etwa 15% ohne erkennbare Minderung des technologischen Effektes.

Viele Erfahrungen, die man an Pigmenten gemacht hat, sind, wie wir fanden, mindestens teilweise nicht den Pigmenten, sondern dem Verhältnis Pigment zu Öl zuzuschreiben. Selbst bei Kreideverschnitt trifft dies zu, wenngleich wir uns über deren Verwendung als Verschnittmittel im wesentlichen den Ansichten von H. Wagner anschließen können.

So sehr auch vor unsachgemäßem Verschneiden zu warnen ist, so wenig erscheint uns eine grundsätzliche Ächtung der Verschnittmittel technologisch berechtigt, noch wirtschaftlich zweckmäßig. Vielmehr müßte gerade in heutiger Zeit diesem Problem mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden. —

#### Aussprache:

Wagner, Stuttgart: Über die durch die Oberflächenentwicklung bedingten anstrichtechnischen Unterschiede zwischen Spato und Blanc fixe liegen eingehende Versuche vor, die die Überlegenheit des Spats, besonders hinsichtlich der Quellung ergeben. — E. Becker, Köln, führt gewisse Unterschiede im Verhalten von reinen Farben einerseits und sog. „Verschnittfarben“ andererseits auf Unterschiede in der Dichte der Pigmentpackung zurück. — D'Ans, Berlin: Die verschiedenen farbtechnischen Eigenschaften von Schwerspato und Blanc fixe beruhen, abgesehen von denen, die auf die verschiedene Korngröße zurückzuführen sind, auf dem Gehalt an Spuren Säure, Salz und Alkali. Diese lassen sich am einfachsten durch die Bestimmung der Leitfähigkeit einer wäßrigen Suspension der Pigmente bestimmen. — Droste, Leverkusen: Blanc fixe und Schwerspato zeigen keine Unterschiede in der Absorption des sichtbaren Lichtes bis zum Ultraviolett. Leinölanstriche aus Verschnitt- und reingefällter Lithopone hergestellt unterscheiden sich nicht in der Witterungsbeständigkeit. Nicht nur der Gewichtsverlust, sondern auch die S.Z. der entstehenden Leinölabbauprodukte ist von den Bewitterungseinflüssen abhängig. — Zschimmer, Ludwigshafen. — Gademann, Schweinfurt. — Eibner, München. — Scheifele, Heidelberg. — Schulz, Kirchmöser. — Roßmann, München.

Dr. W. Krumphaar, Berlin: „*Anstrichtechnische Bedeutung von Natur- und Kunstharzen.*“

Die Verwendung von Kunstharzprodukten für anstrichtechnische Zwecke hat in Amerika einen ungewöhnlichen Aufschwung genommen. In Deutschland ist diese Entwicklung aus guten Gründen nicht so stürmisch verlaufen, und heute spielen bei uns auch die Naturharze noch eine wesentliche Rolle.

Die harten Kopale werden nach wie vor sehr geschätzt, besonders nachdem man dem Reifungsprozeß der Kopallacke wieder größere Beachtung schenkt. Ebenso finden die spritlöslichen Kopale und der Schellack weiteste Anwendung. Das gleiche gilt für die verschiedenen Kolophonumsorten und die daraus hergestellten veredelten Produkte, insbesondere die gehärteten Harzester. Sehr beachtenswert erscheint lacktechnisch das in Deutschland neuerdings durch Kiefernharzen gewonnene helle Harz. Den Übergang zu den Kunstharzen bildet das Cumaronharz, für welches einige besondere Verwendungszwecke vorhanden sind. Die Unzahl der in der Patentliteratur beschriebenen synthetischen Harze hat durch die praktische Auslese der Lackindustrie zu zwei wesentlichen Typen geführt, den Phenolharzen und den Phthalsäureharzen. Unter den

Phenolharzen spielen mengenmäßig die kolophoniumhaltigen Sorten die Hauptrolle, während die reinen 100%igen, technisch sehr interessanten Phenolharze noch in der Entwicklung begriffen sind. Die Phthalsäureharze beginnen sich allmählich einen immer breiteren Markt zu erobern; die Kombinationen mit Nitrocellulose treten allmählich gegenüber den reinen Harzlösungen zurück. Es ist gelungen, Anstrichmittel auf der Basis von Phthalsäureharzen herzustellen, welche im Außenanstrich eine größere Lebensdauer als die sonst üblichen Ölanstrichmaterialien besitzen. Nach allem ist anzunehmen, daß die weitere technische Entwicklung zu einem steigenden Gebrauch synthetischer Harze führen wird. —

#### Aussprache:

Wilborn, Wiesbaden, schlägt Einteilung in Naturharze, modifizierte Naturharze (Schellack, Harzester usw.) und Kunstharze vor. Phenolkondensationsharze sind auch für Konservlacke ausgezeichnet anwendbar. — Scheiber, Leipzig. — Schulz, Kirchmöser. — Asser, Wandsbek.

Dr. B. F. H. Scheifele, berat. Chemiker, Heidelberg:  
„Zur Theorie der Filmbildung.“

Filme sind ausgeformte Materie, bei der die dritte Dimension stark zurücktritt bzw. im Grenzfall (monomolekulare Filme) ganz wegfällt. Bei der Filmbildung sind im wesentlichen die zweidimensionalen Kohäsionskräfte der Filmmaterie und die Adhäsionskraft der Unterlage wirksam. Im vereinfachten Falle des monomolekularen Films bzw. der einschichtigen Lage von Elementarkörpern (Makromolekülen) der Filmmaterie kann ein Gleichgewicht der wirksamen Kräfte nur dadurch eintreten, daß der Elementarkörper (Makromolekül) eine Deformation erfährt. Die eintretende Deformation ist verschieden, je nachdem, ob die Kohäsion größer oder kleiner als die Adhäsion ist. Theoretisch kann die Deformation sowohl zu einer Verfestigung (stabilerer Zustand) als auch zu einer Schwächung (labilerer Zustand) des Elementarkörpers führen. Von praktischem Interesse ist nur der erstere Fall, wo die Deformation eine Verfestigung des Elementarkörpers bzw. des Films bewirkt. In welcher Weise sich die Deformation auswirkt, ist abhängig von dem Bau des Elementarkörpers. Für die Filmstabilität ist mithin der Bau des Elementarkörpers, und da sich dieser aus Molekülen aufbaut, mithin letztlich der Molekülbau der Filmsubstanz maßgebend. Das Einzelmolekül kommt bei der Deformation durch die drei einwirkenden Kräfte nur dann in eine stabile Endlage bzw. eine stabile Endform, wenn es dabei seinen virtuellen Mittelpunkt (Schwerpunkt) beibehält. Dies ist nur dann möglich, wenn das Molekül drei Atome bzw. drei Atomgruppen aufweist, die sich in Richtung der drei wirksamen Kräfte einstellen können. Bei Makromolekülen, aus denen die Mehrzahl der filmbildenden Stoffe besteht, ist zum Zusammenhalt der drei Atomgruppen eine zentrale Atomgruppe erforderlich. Der ideale Elementarkörper für die Filmbildung muß demnach aus einer zentralen und drei seitlichen Atomgruppen aufgebaut sein. Es ist kein Zufall, daß die Triglyceride der fetten Öle mit dem zentralen Glycerinrest und den drei Fettsäureresten, die Celluloseester mit dem zentralen Celluloserest und den (im Mittel) drei veresterten Hydroxylgruppen sowie die Glycerin-Phthalsäure-Harze dieser Bedingung in ihrem Aufbau weitgehend entsprechen. Es wäre zu erforschen, ob die Konstitution der sonstigen Natur- und Kunstharze nicht auch diese Gesetzmäßigkeit aufweist. Bei der Synthese von Harzen und sonstigen filmbildenden Stoffen könnte die gekennzeichnete Bedingung als Richtlinie dienen. Da von den drei wirksamen Kräften nur zwei (die Kohäsionskräfte) gleich, die dritte (Adhäsionskraft) jedoch ungleich ist, müßte das ideale Filmmolekül zwei gleiche und eine ungleiche Seitengruppe aufweisen, wobei die ungleiche Seitengruppe für die Adhäsion maßgebend ist. Dieser Bedingung genügt z. B. das Glyceridmolekül des Leinöls, welches neben zwei (gleichen) Linolensäureresten noch die (ungleiche) Linolsäuregruppe aufweist. Bei Molekülen mit drei gleichen Seitengruppen, wie z. B. bei dem Elaostearin des Holzöles, ist ein solcher stabiler Endzustand nicht zu erwarten, wofür man Hinweise in der relativ geringen Haftfestigkeit sowie in der Runzelbildung der Holzölfilme hat. —

#### Aussprache:

Scheiber, Leipzig: Die vorgetragenen Anschauungen scheinen insofern unvollständig, als sie die tatsächliche Art der Filmbildung nicht zu erklären vermögen. — Roßmann, München. — Wilborn, Wiesbaden.

Prof. Dr. J. Scheiber, Leipzig: „Quellmessung als Mittel zur Kurzprüfung von Anstrichen.“

Die an sich zunächst auffällige Unterschiedlichkeit von Ölanstrichmitteln, die nach der gleichen Vorschrift bereitet sind, hat in erster Linie ihre Ursache in dem verschiedenen Abbaugrad des vorliegenden Öls. Man wird also normalerweise immer mit einer unterschiedlichen Oxydation bzw. auch einer unterschiedlichen Hydrophilie rechnen können, so daß diese offenbar als Maß für die eventuelle praktische Brauchbarkeit dienen kann.

Eingehende Untersuchungen (zusammen mit W. Herbig und W. Mühlberg) haben diese Überlegungen bestätigt. Benutzt wurde eine Apparatur, bei welcher die Quelleffekte der im Dauerversuch benetzten Versuchsfilme in reproduzierbarer Weise in Ohm bestimmbar sind. Die Resultate entsprachen den allgemeinen praktischen Erfahrungen; außerdem ergaben sich für die einzelnen Systeme direkt charakteristische Werte, wobei weniger deren absolute Größe als der Gang ausschlaggebend war.

Mit Hilfe der neuen Apparatur sind nicht nur eine Reihe typischer Ölbindemittel, sondern auch typische Kombinationen dieser Produkte mit verschiedenen Pigmenten geprüft worden. Dabei hat sich z. B. gezeigt, daß die Einlagerung feinverteilter Pigmente in einen Leinölfilm auf jeden Fall zu einer erheblichen Erhöhung des Quellwiderstandes führt, wobei es grundsätzlich nebensächlich ist, ob der betreffende Zusatz inert oder basisch wirkt. So ist zwar die Wirkung der basischen Bleipigmente auf jeden Fall eine weitaus überlegene, doch stehen solche inerten Produkte wie Titanweiß, Lithopone, Blancfixe und selbst Kieselgur noch über dem Zinkoxyd. Bemerkenswert ist, daß der vielfach als verderblich angesehene Einfluß des Frostes auf gequollene Filme bei den vorliegenden Messungen nicht in Erscheinung getreten ist. Dagegen haben sich ungünstige Wirkungen selbst verhältnismäßig geringer Verdünnungsmittelzusätze ergeben, und zwar immer dann, wenn das Bindemittel für sich oder unter dem Einfluß des Pigments seine Fließfähigkeit schon zu einem Zeitpunkt einbüßt, wo noch gewisse Lösungsmittelmengen im Film vorhanden sind. Offenbar bilden sich dann bei deren Verflüchtigung feine Kanäle bzw. Poren, die den Film in seiner Auflagenstärke mindern oder gar durchbrechen. Aus diesen Gründen steht eine magere Bleimennigeölfarbe einer fetten Bleimennigeölfarbe erheblich nach. Bei Anwendung von Holzöldickölen, geblasenen Ölen und dergleichen Produkten ist fast immer mit einer Porenbildung zu rechnen, welche die ungleichmäßigen Ergebnisse mit solchen Bindemitteln, die ja immer eines Verdünnungsmittelzusatzes bedürfen, erklärlich macht.

Das Verfahren unterscheidet sich von anderen Kurzprüfmethoden dadurch, daß es nur eine Dauerbeanspruchung heranzieht, welche zugleich den Vorteil besitzt, nicht als Überbeanspruchung zu wirken. Das Verfahren hat sich bei Ölbindemitteln und auch bei Anstrichmitteln auf Basis von Celluloselacken, Kautschukprodukten usw. bewährt. —

#### Aussprache:

Wagner, Stuttgart: Der Quellwiderstand nach Scheiber steht anscheinend in gar keiner Beziehung zu der quantitativen Wasseraufnahme. Im Falle Kieselgur, Schwerspat und Blancfixe sind die Quellwiderstandswerte den Wasseraufnahmewerten direkt entgegengesetzt. — Droste, Leverkusen: Die Differenzen zwischen der Scheiberschen Methode und der üblichen Wägung gequollener Filme erklären sich daraus, daß bei ersterer nur die Änderung der Leitfähigkeit durch Wasseraufnahme bestimmt, die Wasserdurchlässigkeit vernachlässigt wird. — Schulz, Kirchmöser: Das Reißen von Anstrichen bei sehr hohen Kältegraden (etwa  $-25^{\circ}$  bis  $-30^{\circ}$ ) beruht darauf, daß der bei gewöhnlicher Temperatur elastisch-zähe Anstrichfilm hart, unelastisch und bruchempfindlich wird. Die gelegentlich beobachteten Frostschäden an Anstrichen beruhen also nicht auf dem Gefrieren und der damit verbundenen Aus-

dehnung im Film festgehaltener Feuchtigkeit, eine dieser Annahme entsprechende Kurzprüfung ist daher überflüssig. — H. Wolff, Berlin. — Eibner, München. — D'Ans, Berlin. — Roßmann, München. — E. K. O. Schmidt, Berlin-Mariendorf. — Lins, Homberg (Ndrh.). — Asser, Wandsbek.

Sitzung am 9. Juni 1933.

#### Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Vorsitzender: Prof. Dr. H. Wagner, Stuttgart — Stellvertreter: Dr. E. Haager, Leverkusen — Schriftführer: Dr. B. Scheifele, Heidelberg — Stellvertreter: Dr. H. Wagner, Nürnberg — Kassenwart: Prof. Dr. H. Wagner, Stuttgart — Stellvertreter: Reichsbahnoberrat Dr. M. O. Schulz, Kirchmöser — Ehrenbeisitzer: Dr. Bopp, Freiweihenheim — Komm.-Rat Dr. F. Gademann, Schweinfurt — Dir. Dr. H. Kühne, Wiesdorf/Rh. — Beitragsfestsetzung wie bisher.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. Erich K. O. Schmidt, Berlin: „Beitrag zur quantitativen Ermittlung der Haftfestigkeit von Anstrichen.“

Bekanntlich haften Anstriche, insbesondere auf Zink-, Cadmium- und Leichtmetallflächen, häufig nur ungenügend. Durch Aufrauen oder Vorbehandeln des Metalluntergrundes, durch Abänderung der Zusammensetzung der Anstrichfarben versucht man diesem Übelstand abzuweichen. Man beurteilt die Haftfestigkeit bisher lediglich auf Grund qualitativer Versuche, da ein quantitatives Verfahren bisher noch fehlt. Das vom Verfasser vorgeschlagene, quantitative Werte ergebende Verfahren besteht grundsätzlich darin, daß Hartholzklötzchen unter einem gewissen Druck mit Warmleim auf die Anstrichfläche aufgelegt und nach dem Erhärten des Leimes senkrecht nach oben unter Ermittlung der dazu notwendigen Last abgerissen werden. Aus der Last und der vom Untergrund abgerissenen Anstrichfläche läßt sich dann die Haftfestigkeit des Anstriches auf dem Untergrund in g/cm<sup>2</sup> angeben. Über die bei der Ausarbeitung dieses Verfahrens bisher gemachten Erfahrungen und die sich daraus für die Versuchsdurchführung ergebenden Folgerungen, über die Reproduzierbarkeit, den Einfluß der Beschaffenheit des Untergrundes (glatt oder aufgeraut) und des Witterungsangriffes auf die Haftfestigkeit und über Ergebnisse an etwa dreißig verschiedenen Anstrichsystemen wird berichtet. —

#### Aussprache:

Blom, Zürich: Um die Methode weiter auszubauen, wäre optimale Form und Größe der Auflagefläche zu ermitteln. Holz ist als Material für die Pflöcke wenig geeignet. Hinweis auf die Wichtigkeit der Deformationsgeschwindigkeit. — H. Wolff, Berlin. — Scheifele, Heidelberg. — Kamp, Oberhausen. — Wagner, Stuttgart.

Dr. E. Roßmann, München: „Normale und anormale Holzölerscheinung.“

Die beim Erhärten des chinesischen Holzöls an der Luft zu beobachtende charakteristische Faltenbildung, Holzölerscheinung, entsteht nach Ausbildung dünnster Haut durch deren Flächenvergrößerung. Die Ursache für extrem dünne Hautbildung ist in der raschen Bildung und Koagulation von Oxydationsprodukten an der Oberfläche zu suchen, so daß eine gleichmäßige Verteilung dieser höheren Oxydationsprodukte im ganzen Aufstrich nicht möglich ist. Die lineare Hautflächenvergrößerung bis auf etwa das Doppelte ist schon allein durch Oxydation zu erklären, wenn, wie die modernen Röntgenuntersuchungen zeigen, jede Oberfläche aus gerichteten Molekülen besteht. Die Holzölerscheinung wird technisch vermieden, wenn Bildung dünnster Hautschichten unterdrückt oder ihre weitere Oxydation verlangsamt wird. Mittel hierfür sind u. a. Tiefenoxydation durch positive Katalysatoren oder Jodzählverringere durch Standölbildung.

Wenn im chinesischen Holzöl während des Trocknens größere Mengen von trans- d. i.  $\beta$ -Eläostearin vorhanden sind, entstehen beim Trocknen intermediär gebogene Kristalle in der Oberfläche. In Lichtbildern wird gezeigt, daß diese Kristalle im Gegensatz zu sonst bekanntgewordenen gebogenen Kristallen durchweg einem bestimmten Wachstumsgesetz folgend alle nach

rechts gedreht sind. An Hand eines Schemas wird die Erklärung dafür in dem kristallinen Zusammenschluß von durch die Oberfläche genau orientierten anoxydierten Einzelmolekülen gegeben und die Bezeichnung „Cornu“-Kristalltyp für diese Art des Kristallwachstums vorgeschlagen. Da gegebenenfalls auch die Holzölfaltung im Sinne der Cornuform auftritt, in jedem Falle aber die Cornukristalle sehr rasch auf topochemischem Wege in amorphe Ölfalten übergehen, so werden diese Bildungen unter der Bezeichnung „anormale Holzölerscheinung“ zusammengefaßt. —

#### Aussprache:

Scheifele, Heidelberg. — Scheiber, Leipzig. — Eibner, München. — Wagner, Stuttgart.

### IX. Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Vorsitzender: Oberstudiendirektor Dr. Keiper, Krefeld.

Sitzung am 9. Juni 1933 (etwa 90 Teilnehmer).

#### Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Bis zur Neuordnung verbleibt der bisherige Vorstand im Amt.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. E. Elöd, Karlsruhe: a) „Über die Reaktionsfähigkeit von Proteinfasern.“

In den letzten Jahren sind in der Literatur sehr stark voneinander abweichende Werte für den isoelektrischen Punkt von Proteinfasern angegeben worden. Für Naturseide sind danach Werte, die zwischen  $pH = 1,4$  und  $pH = 5,1$ , für Wolle solche, die zwischen  $pH = 3,6$  und  $pH = 7,0$  liegen, je nach den Methoden, gefunden worden. Neuerdings wird auch behauptet, daß z. B. bei der Wollfaser kein isoelektrischer Punkt, sondern ein isoelektrisches „Gebiet“ vorliege. Abgesehen von den großen, unwahrscheinlichen Streuungen dieser Werte, sind viele von ihnen aus chemischen Gründen unter Berücksichtigung der Dissoziationskonstanten der „Bausteine“ unrichtig. Eine kritische Sichtung des experimentellen Materials der Arbeiten ergibt, daß für die Bestimmung des isoelektrischen Punktes entweder Pufferlösungen verwendet worden sind, oder aus den Minima der Quellung, der kataphoretischen Wanderung, der Ausflockungszahlen usw. auf die Lage des I. P. geschlossen wurde.

Da in Pufferlösungen oder allgemein in Anwesenheit von Salzlösungen infolge der Donnan-Gleichgewichte die in den Lösungen gemessenen Werte beeinflußt werden, abgesehen von den weiter unten mitgeteilten spezifischen Wirkungen der Elektrolyte, und da ferner die relativ langsame Einstellung von Quellungsgleichgewichten<sup>1)</sup>, sowie schließlich die chemische Heterogenität von kolloiden Dispersionen von Proteinfasern Unsicherheiten mit sich bringen, so bleibt für die Ermittlung des I. P. nur die Feststellung des Minimums an Reaktionsfähigkeit der Fasern in reinen Säure- oder Alkalilösungen. Diejenigen reinen, salzfreien Säure- oder Alkalilösungen, die sich im Gleichgewicht mit den Proteinfasern nicht ändern (Konstanz von  $pH$ ), ergeben den Wert des I. P.

So wurden in Arbeiten gemeinsam mit E. Silva, im Gegensatz zu anderen Befunden, bei Wolle der schon früher von uns ermittelte Wert des I. P. von  $pH = 4,9$  und bei Seide der von Elöd und Pieper gefundene von  $pH = 5,1$  erneut bestätigt und gezeigt, daß von einem isoelektrischen „Gebiet“ keine Rede sein kann.

Der Einfluß von Elektrolyten auf den  $pH$ -Wert der Proteinfasern in der Nähe des I. P. wurde an einer Reihe von Salzlösungen untersucht und dabei gefunden, daß durch Gegenwart von verschiedenen Salzen (z. B. KCl, KBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw.) infolge ihrer spezifischen Wirkung auf die Fasern eine Erhöhung der  $pH$ -Werte der mit isoelektrischer Wolle im Gleichgewicht befindlichen Lösungen (von  $pH = 4,9$  auf etwa  $pH = 5,6$ ) eintritt. Bei Naturseide sind derartige Wirkungen der Elektrolyte nicht oder nur in verschwindendem Maße zu konstatieren. —

<sup>1)</sup> Vgl. Elöd u. Silva, Ztschr. physikal. Chem. 137 A, 142 ff. [1928].