

synergistische Faktor aus der Hypophyse ist nicht etwa mit dem eigentlichen gonadotropen Hormon des Vorderlappens zu verwechseln, obgleich er auch allein gewisse Reifungserscheinungen im Ovar der infantilen Ratte hervorruft. Nach *Evans* kommt die Wirkung des Prolans beim infantilen Tier nicht durch direkte Beeinflussung des Ovars zustande, sondern dadurch, daß das Prolan den im Vorderlappen vorhandenen synergistischen Faktor zum Hormon komplettiert. Dieser synergistische Faktor wurde bei Isolierungsversuchen stets in der Proteinfraktion aufgefunden. Er wird durch Sulfosalicylsäure gefällt und ist nicht ultrafiltrabel. Er ist löslich in Wasser und in 80%igem Alkohol. In gereinigtem Zustande erträgt er in neutraler Lösung Temperaturen von 70° ohne Schädigung. Er wird durch Pepsin, nicht aber durch Trypsin zerstört. — Das aus Harn gewonnene Hormon (Prolan) verhält sich wie eine Albumose, wird also durch Sulfosalicylsäure nicht gefällt. Durch Aussetzung mit Ammoniumsulfat oder durch Adsorption an Chinin oder Benzoesäure und nachfolgende fraktionierte Ausfällung mit Aceton gewannen *Katzman* und *Doisy*⁴⁴⁾ Präparate mit 5000 M.E. in 1 mg. Bei der Durchführung dieser

⁴⁴⁾ *Katzman u. Doisy*, Journ. biol. Chemistry 98, 739 [1932].

Reinigungsmaßnahmen beobachteten *Haurowitz*⁴⁵⁾ und Mitarbeiter eine Steigerung der Aktivität um das 100fache der im Ausgangsmaterial vorhandenen Einheiten. Sie schreiben dieses Verhalten der Entfernung eines Hemmungskörpers zu. Im Harn wäre dann das Prolan zum größten Teil in inaktiver Form enthalten.

Prolan findet sich im Harn der nicht schwangeren Frau nur vor Beginn der Geschlechtsreife und beim Beginn des Klimakteriums, im Männerharn ist es in der Norm nicht nachweisbar; *Zondek* fand eine gesteigerte Ausscheidung von Prolan bei Krebs, besonders bei Tumoren der Keimdrüsen. Bei diesen Erkrankungen tritt das Hormon auch im Männerharn auf. Vielleicht ist diese erhöhte Prolanproduktion als eine Schutzmaßnahme des erkrankten Organismus zu deuten. *Reiß*⁴⁶⁾ und besonders *H. Zondek, B. Zondek und Hartoch*⁴⁷⁾ haben in zum Teil sehr großen Versuchsreihen eine hemmende Wirkung der Injektion großer Dosen Prolan auf die Entwicklung implantierter Carcinome und Sarkome bei Mäusen beobachtet.

[A. 68.]

⁴⁵⁾ *Haurowitz, Reiß u. Balint*, Hoppe Seylers Ztschr. physiol. Chem. 222, 44 [1933]. ⁴⁶⁾ *Reiß*, Klin. Wchschr. 12, 190 [1933].

⁴⁷⁾ *H. Zondek, B. Zondek u. Hartoch*, ebenda 11, 1785 [1932].

Zur Kolloidchemie des Leinöls, des Leinölstandöls und anderer ölicher Bindemittel der Praxis.

(Eingeg. 23. Mai 1934.)

Von Dr. K. LINS.

Aus dem Laboratorium der „Sachtleben“ A.-G. für Bergbau und chemische Industrie, Lithopone-Werk Homberg/Ndrh. Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 24. Mai 1934.

Reibt man ein basisches Pigment mit einem Bindemittel auf Standöl- bzw. auch Harzbasis ab, so wird man fast immer nach einigen Stunden oder Tagen, je nach Zusammensetzung des Bindemittels mehr oder weniger starke Nachdickungen feststellen können. Meist kann man solchen unliebsamen Störungen durch Verwendung von möglichst inaktiven Pigmenten und Bindemitteln mit niedriger Säurezahl aus dem Wege gehen. Der Anschauung, daß die Eindickungserscheinungen durch die Bildung kolloider solvatisierter Seifen hervorgerufen werden, steht die Tatsache entgegen, daß es z. B. in der Weißlackfabrikation vorkommen kann, daß ein Standöl mit der Säurezahl 5—10 starke Nachdickungen zeigt, während ein Standöl mit der Säurezahl 15—20 oft recht brauchbare Weißlacke gibt. Man nimmt neuerdings neben der Seifenbildung an, daß die kolloide Natur der Bindemittel dafür verantwortlich zu machen ist, und denkt dabei in Anlehnung an die Kolloidchemie der wäßrigen Lösungen an eine Koagulation, d. h. Ausflockung, der Pigmentphase zusammen mit der kolloiden Lackphase.

Zur Nachprüfung der Kolloidität der ölichen Bindemittel beschäftigten wir uns zunächst mit dem gewöhnlichen gebleichten Leinöl bzw. mit den hieraus durch Erhitzen hergestellten Standölen. An exakten Arbeiten über die gleiche Problemstellung lagen die Veröffentlichungen von *Schlick*¹⁾, *Vollmann*²⁾ und *Freundlich*³⁾ vor. *Schlick* und *Vollmann* erblicken in der Tatsache, daß bei Leinölgegenwart ein relativ langsameres Absetzen von Farbkörpersuspensionen beobachtet wird, als dies erwartet werden müßte, einen Beweis für die Kolloid- bzw. Schutzkolloidnatur des Leinöls. Im Gegensatz dazu folgert *Freundlich* auf Grund von Depolarisations- bzw. Viscositätsmessungen und Untersuchungen mit dem *Spierer*-schen Dunkelfeldkondensator, daß man es im Leinöl selbst

und auch bei während 30 h bei 250° erhitzten Leinölen — also Standölen — nicht mit Kolloiden zu tun hat. Eine einwandfreie Klärung des Problems war also noch keineswegs vorhanden.

Ultrafiltrationsversuche.

Wir begaben uns bei unserem ersten Versuchen im Gegensatz zu den bisher angewandten Methoden auf das Gebiet der Ultrafiltration. Infolge der großen Viscosität der ölichen Bindemittel und der Notwendigkeit, feinstporige Ultrafilter zu benutzen, kam nur eine Hochdruckultrafiltration in Frage (Abb. 1). Zur Anwendung kamen als Filter die Sorten Ultracellafilter „mittel“ und die feinporigsten, die bis heute hergestellt werden, „fein“ und „eiweiß-kongorodicht geprüft“ der Vereinigung Göttinger Werke.

Bei den Ultrafiltrationsversuchen mit dem gewöhnlichen gebleichten Leinöl der Säurezahl 1 (50 g) blieb lediglich ein geringer Belag, wahrscheinlich von noch vorhandenen Schleimstoffen herrührend, auf den Filtern zurück. Es handelte sich also, wenn überhaupt, bei den weiter zu untersuchenden Bindemitteln um feinste Kolloide; deswegen wurden für die Folge nur noch die eiweißdicht geprüften Filter genommen. Bei der Ultrafiltration der hochviscosen Standöle mußte aber beim ersten Versuch festgestellt werden, daß ein Druck von 60 at noch nicht groß genug war, um ein Durchdringen

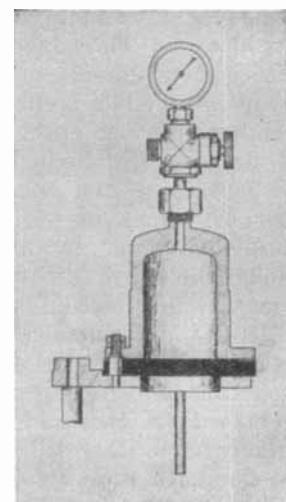


Abb. 1. Querschnitt durch die Hochdruckultrafiltrationsapparatur der Vereinigung Göttinger Werke.

¹⁾ Farben-Ztg. 27, 1511 [1922].

²⁾ Diese Ztschr. 38, 337 [1925]. ³⁾ Ebenda 44, 56 [1931].

durch die Filterporen zu verursachen. Daher wurden die Standöle und auch später andere Lackbindemittel generell mit Terpentinersatz auf den ungefähreren Viscositätspunkt des gebleichten Leinöls gebracht; gleichzeitig wurden so die Verhältnisse in der Praxis, wo die Standöle auch nicht ohne Terpentinersatz verbraucht werden, nachgeahmt. Bei Anwendung von 50 g Standöl-Terpentinersatzlösung konnten nun zwar 10 g eines fast wasserhellen Ultrafiltrates erzielt werden, aber der von uns erwünschte feste Rückstand, d. h. die disperse Phase, konnte so nicht erhalten werden; das Filter hatte sich immer vorzeitig zugesetzt. Am günstigsten ist die Anwendung von 10 g Standöl-Terpentinersatzlösung; hierbei findet bei den verschiedensten Standölen eine einwandfreie Trennung statt. Bei der entsprechenden Original-Leinöl-Terpentinersatzlösung war keine Trennung durchführbar, die ganze Menge ging restlos ins Ultrafiltrat (s. Tab. 1).

Tabelle 1.

Nr.	Herkunft des Leinöls bzw. Standöls	Ange-wandte Menge Original-Öl g	Ange-wandte Menge Terpentinersatz g	Filter-rückstand g	Ultra-filtrat g
1	Leinöl Thywissen .	10	—	—	10
2	Leinöl Thywissen .	4	6	—	10
3	Standöl aus Leinöl Thywissen .	4	6	ca. 3	ca. 7
4	Standöl Lechner u. Grebert .	4	6	ca. 3	ca. 7
5	Standöl eigener Herstellung .	4	6	ca. 3	ca. 7

Folgendes ist zu beachten:

1. Das unter Wasser aufbewahrte Filter — es wurden nur solche von 9 cm Dmr. angewandt — ist unmittelbar vor dem Gebrauch in 50 cm³ absoluten Alkohol 5 min lang zu legen.
2. Nach dem Einspannen in den Apparat ist das Filter noch mit 10 g absolutem Alkohol und anschließend mit 10 g Terpentinersatz mit Hilfe eines Druckes von etwa 10 at durchzuspülen, wobei ein Rest von 1 bis 2 g Spülflüssigkeit zurückbleiben muß, damit das Filter keinesfalls trocken wird.
3. Die Filterfläche muß mit der Wasserwaage in die Horizontallage gebracht werden, da die Filter sonst während der Filtration trocken

werden und reißen.

4. Der Druck darf nur allmählich (in etwa 30 min) gesteigert werden; er soll 35 bis 40 at nicht übersteigen.
5. Die Dauer des Versuches richtet sich nach der Beschaffenheit des Rückstandes. Bei Standöllösungen werden die sirupartigen Rückstände nach 3- bis 4-tägiger Filtrationsdauer erhalten.
6. Die Filter sind am geeignetsten, wenn sie möglichst frisch zur Anwendung kommen. Die Poren werden bei der längeren Lagerung unter Wasser größer.
7. Teilweise sind die Filter auch zwei- und mehrmals zu benutzen.
8. Das Gelingen ist trotz Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln sehr von der Beschaffenheit der Filter abhängig; es scheint noch schwierig zu sein, gleichmäßig dichte Ultrafilter herzustellen.

Anschließend an diese rein qualitativen Ultrafiltrationsversuche wurden auch quantitative Untersuchungen ausgeführt.

Tabelle 2 zeigt, daß durchweg der Hauptanteil der Säuren im Ultrafiltrat gefunden wird, also in molekularem Zustand vorhanden sein wird. Mit dem längeren Erhitzen — im Kohlensäurestrom — sind die Säuren immer mehr und mehr in der dispersen Phase vorzufinden, d. h. es werden relativ mehr kolloide Säuren beobachtet. Der Versuch mit dem Standöl 16 h bei 285° erhitzt zeigt, daß die kolloide Natur schon in einem Stadium zwischen dem Leinöl und dem Standöl üblicher Konsistenz — 32 h bei 285° — erreicht ist.

Durch Anwendung steigender Verhältnisse g Terpentinersatz/g Original-Standöl (Tab. 3) kann nachgewiesen werden, daß selbst beim Verhältnis 26 : 4 fast die Hälfte der Säuren auf dem Filter zurückbleibt, d. h., daß mit Sicherheit größere Mengen kolloider Säuren vorhanden sind. Es kann sogar analog den Verhältnissen in der Kolloidchemie der wäßrigen Lösungen als wahrscheinlich angesehen werden, daß die gesamt-disperse Phase als sauer-peptisierte kolloide Standöllaggregate bzw. Aggregate mit adsorbierten Fettsäuren vorliegt.

Bei den Ultrafiltrationsversuchen mit käuflichen Harzlack-Bindemitteln bzw. Nitrocellulose-lacken — mit Verdünner auf die Konsistenz des Leinöls gebracht — wurde ein klares Ultrafiltrat und ein zäher Filterrückstand erhalten.

Durch die Methode der Ultrafiltration kann also der einwandfreie Nachweis feinster kolloider Systeme bei den Standölen, d. h. Bindemitteln auf Standölbasis, Harzlack- und Nitrocellulose-lack-Bindemitteln erbracht werden.

Tabelle 2.

Nr.	Herkunft des Leinöls bzw. Standöls	Ange-wandte Menge Original-Öl bzw. Festsub. g	Ange-wandte Menge Terpen-tinersatz g	Gesamt-K(OH)-verbrauch mg	Filter-rückstand g	Ultra-filtrat g	K(OH)-verbrauch d. Rück-standes mg	K(OH)-verbrauch d. Ultra-filtrats mg	Fest-bestandteile d. Ultra-filtrats g	Eindickung mit Zinkweiß
1	gelbl. Leinöl Thywissen .	4,0	6,0	4,1	—	10	—	3,9	3,8	kein
2	Standöl, 16 h bei 285° .	4,0	6,0	31	1,9	8,3	5,2	25	2,2	sehr wenig
3	Standöl, 26 h bei 285° .	4,0	6,0	33	2,3	7,9	8,0	28	2,0	wenig
4	Standöl, 32 h bei 285° .	4,0	6,0	51	3,2	7,3	20	31	1,0	wenig-mittel
5	Standöl, 5 h bei 320° .	4,0	6,0	60	3,4	7,1	27	29	0,9	mittel
6	Standöl Lechner u. Grebert .	4,0	6,0	52	3,2	6,6	19	33	1,3	wenig-mittel
7	Standöl Thywissen . . .	4,0	6,0	60	3,6	6,8	31	28	0,8	stark
8	Harzlack auf Basis Kolophonium . . .	3,0	27	310	2,1	26	110	190	1,1	stark

Tabelle 3.

Nr.	Herkunft des Leinöls bzw. Standöls	Ange-wandte Menge Original-Öl bzw. Festsub. g	Ange-wandte Menge Terpen-tinersatz g	Gesamt-K(OH)-verbrauch mg	Filter-rückstand g	Ultra-filtrat g	K(OH)-verbrauch d. Rück-standes mg	K(OH)-verbrauch d. Ultra-filtrats mg	Fest-bestandteile des Ultra-filtrats g
1	Standöl, 5 h bei 350°	4,0	6,0	60	3,4	7,0	28	28	1,1
2	Standöl, 5 h bei 350°	4,0	16	60	3,2	16,2	26	30	1,2
3	Standöl, 5 h bei 350°	4,0	26	60	3,2	26	26	31	1,1

Dispergierungs- bzw. Peptisationsversuche.

Die außerordentlich gute dispergierende Wirkung der Semikolloide schreibt man der Zwischenstellung zwischen den Molekülen (gute Diffundierfähigkeit) und den eigentlichen Kolloiden (gute Adsorbierbarkeit) zu.

Eine Bestätigung der Ultrafiltrationsversuche wäre dann erhalten, wenn nachgewiesen werden könnte, daß dem Standöl und den anderen bereits für feinstkolloid befindenen Lackbindemitteln der Praxis im Gegensatz zum Leinöl ähnlich gute Dispergierfähigkeit zukommt, wie z. B. einer Gummiarabicumlösung.

Zu den Versuchen wurde als feinst gepulvter Körper das im Handel befindliche ZnS-Pigment „Sachtolith“ angewandt, bei dem bekanntlich der Unterschied der Brechungskoeffizienten bei ölichen Bindemitteln sehr groß ist. Dieses Präparat wurde, um ganz einwandfrei zu arbeiten, im Laboratorium nochmals in kleiner Menge in einer Kugelmühle 24 h nachgemahlen, nochmals ausgewaschen, filtriert und nach dem Trocknen bei 110° in einer kleinen Schlagkreuzmühle mehrere Male desintegriert.

Als Prüfungsmethode auf Dispergierfähigkeit wurde zunächst folgende angewandt:

1. 0,1 g ZnS und 0,2 g Leinöl bzw. Standöl bzw. Bindemittel werden auf einer Glasplatte solange — etwa 5 min — mit dem Finger leicht verrieben, bis mit Sicherheit eine vollkommen homogene Mischung erhalten worden ist, dann gibt man hier von mit Hilfe eines Spachtels 0,1 g = 0,033 g Pigment in ein trockenes Reagensglas, setzt 10 cm³ eines Gemisches von 2 cm³ Bindemittel und 8 cm³ Anon (wird wegen seiner schlechten Verflüchtigung genommen) zu, mischt durch langsames Wenden des mit einem Gummistopfen verschlossenen Reagensglases gut

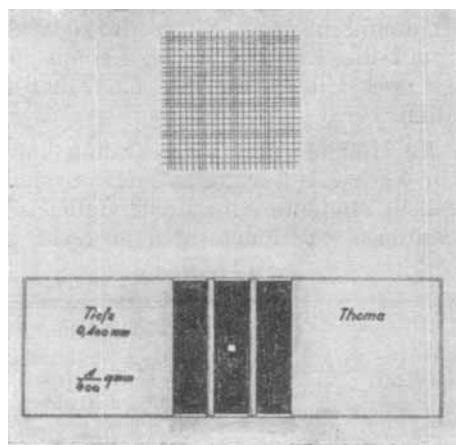


Abb. 2.

durch, pipettiert hiervon 0,1 cm³ in ein zweites Reagensglas, gibt wiederum 10 cm³ eines Gemisches von 1 cm³ Bindemittel und 9 cm³ Anon zu und mischt durch. Endlich wird hiervon ein kleines Tröpfchen auf die Thomakammer des Objektträgers von Zeiss-Jena (Abb. 2) gebracht und das Deckglas angedrückt bis Newtonsche Farbenringe erscheinen. Dann läßt man die Teilchen in der Kammer absitzen, man kann jetzt nach etwa ½ h auszählen. Auf Grund der durchschnittlichen Zahl der in einem Quadrat von 1/4000 mm³ Inhalt gefundenen Teilchen kann die Anzahl Milliarden Teilchen pro Gramm ZnS gefunden werden.

Anschließend wurde eine zweite Untersuchungsmethode auf Dispergierfähigkeit angewandt:

2. 100 g ZnS und 20 g Leinöl bzw. Standöl bzw. Bindemittel — immer auf Leinölkonsistenz mit Terpentinersatz bzw. Verdünner gebracht — werden auf einem kleinen Dreiwalzenstuhl zur Paste angerieben. 60 g dieser Paste = 50 g Pigment wer-

den mit 20 g Bindemittel verdünnt und nochmals auf einem kleinen Einwalzenstuhl durchgegeben. Hierzu gibt man 0,06 g = 0,037 g Pigment mit Hilfe eines Glastabes in ein trockenes Reagensglas, setzt 10 cm³ eines Gemisches von 2 cm³ Bindemittel und 8 cm³ Anon zu und fährt weiter fort wie unter 1.

Tabelle 4. Teilchenzahl pro g ZnS in Milliarden.

Dispergiermittel	Leinöl S. Z. 1	Leinöl S. Z. 7	Leinöl S.Z. 20	Standöl, 3 h bei 300°	Standöl, 8 h bei 300°	Standöl, 12 h bei 300°	Harzlack	Nitrolack
Teilchenzahl pro g								
Methode I	204	236	232	780	2 100	4 000	1 800	—
Aggregate	fast alles	fast alles	fast alles	viel	wenig	fast kaum	viel	—
Teilchenzahl pro g								
Methode II	280	296	308	3 200	4 800	5 800	3 200	5 400
Aggregate	fast alles	fast alles	fast alles	s. wenig	fast kaum	fast kaum	s. wenig	fast kaum

Tabelle 4 gibt Aufschluß darüber, wieviel Milliarden sichtbarer Einzelteilchen pro g ZnS bei Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen, nur bei Ersatz des Leinöls durch Standöl bzw. andere Bindemittel, gefunden wurden. Die jeweils angegebene Zahl stellt ohne weiteres ein Maß für die Dispergierfähigkeit des Bindemittels dar, und zwar dispergieren Standöle etwa zwanzigmal besser als Leinöle. Die gute Dispergierfähigkeit des Standöls röhrt nicht von der höheren Säurezahl her, da Leinöle mit der Säurezahl 20 nur unwesentlich mehr dispergieren als Leinöl der Säurezahl 1. Die Bilder im Mikroskop ließen bei 800facher Vergrößerung beim Leinöl, besonders bei Schrägstellung der Beleuchtungsebene fast nur größere Sekundäraggregate erkennen; Übergänge zu unsichtbaren Teilchen waren nicht festzustellen. Beim Standöl waren fast nur feinste in Brownscher Bewegung befindliche Einzelteilchen zu sehen; es konnten Übergänge zu unsichtbaren Teilchen beobachtet werden.

Genau wie bei den Ultrafiltrationsversuchen tritt die Annahme kolloider Natur schon in einem Stadium zwischen dem Leinöl und dem Standöl üblicher Konsistenz ein; man sehe die bereits außerordentlich hohe Teilchenzahl beim Standöl 3 h bei 300° erhitzt⁴⁾.

Und endlich ist aus Tabelle 4 zu ersehen, daß auch die anderen untersuchten Lackbindemittel der Praxis eine außerordentlich gute Dispergierfähigkeit im Gegensatz zum Leinöl aufweisen, also auch zu den Kolloiden zu zählen sind.

Tabelle 5. Teilchenzahl pro g ZnS in Milliarden.

Dispergiermittel	Glycerin	Leinöl S. Z. 1	Gummiarabicumlösung 5 %ig	Standöl, 12 h bei 300°
Teilchenzahl pro g				
Methode I . .	284	204	3 800	4 000
Aggregate . .	fast alles	fast alles	fast kaum	fast kaum

Tabelle 5 zeigt eindeutig, daß man das Leinöl in die Reihe des molekularen Glycerins, das Standöl aber in die Reihe des semikolloiden Gummiarabicums zu stellen hat.

⁴⁾ Unsere Erfahrungen auf diesem Gebiet zwingen uns, zwischendurch zu bemerken, daß man bisher noch nicht genügend die Rolle des Dispergierungsmittels bei der Teilchengrößenbestimmung berücksichtigt hat. Teilchengrößen können nach unseren Versuchen nur dann einwandfrei angegeben werden, wenn außer der Untersuchungsmethode vor allem die Art des Dispergierungsmittels angegeben wird.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß sowohl durch die exakten Methoden der Ultrafiltration als auch der Dispergierung nun endgültig nachgewiesen werden kann, daß die Hauptlack-Bindemittel der Praxis Kolloide und zwar feinste Kolloide sind, wogegen beim Leinöl auch jetzt noch kein Grund vorhanden ist, kolloide Natur anzunehmen. Es ist aber nach allem sicher, daß das Leinöl nicht weit unterhalb der Grenze der experimentell erfaßbaren Kolloide liegt.

Auf den Einwand, daß der Beweis nur für Leinölbzw. Standöl-Terpentinersatz-Lösungen angetreten sei, kann erwidert werden, daß durch die Anwendung von Lösungsmitteln als gut mischbare Flüssigkeit nach den Erfahrungen in der Kolloidchemie höchstens eine Teilchenverkleinerung eintreten kann. Das bedeutet für das als kolloid befundene Standöl, daß höchstens die Kolloidität noch stärker ausgeprägt ist, als gefunden wurde; für das Leinöl allerdings, daß eventuell vorhanden gewesene Kolloide durch das Aufnehmen mit Lösungsmittel in molekulare Form übergeführt wurden. Doch konnten sowohl Ultrafiltrations- als auch Dispergierungsversuche mit dem Original-Leinöl ohne Verdünnung — wegen geringerer Viscosität — durchgeführt und dabei die gleichen Resultate erzielt werden.

Nun ist beim Eindicken von Anstrichfarben neben der Seifenbildung eine Koagulation der dispersen Lackphase in Anlehnung an die Gesetze der Kolloidchemie der wäßrigen Lösungen möglich. Eine wesentliche Seifenbildung, d. h. eine größere Umsetzung von z. B. ZnO mit den Säuren der Lackbindemittel, konnte bei streichfähigen Farben nach erfolgter Eindickung nicht beobachtet werden. Die Erklärung einer echten Seifenbildung (unter Ausscheidung von H₂O) mit anschließender Solvatation dürfte unserer Meinung nach nur beschränkt in Frage kommen.

In der Kolloidchemie der wäßrigen Lösungen ist eine Koagulation fast ausnahmslos mit einer Entladung von positiv bzw. negativ geladenen Teilchen verbunden. Z. B. kann mit Hilfe einer geringen Menge einer gesättigten Mg(OH)₂-Lösung ein Sol mit positiv geladenen Teilchen restlos ausgeflockt werden. Je nach Konzentration des kolloiden Anteils und der Größe der Teilchen (Wassergehalt) kann auch hier ein steifes, den eingedickten Farben ähnliches Gel erhalten werden.

Nach Versuchen von Becker vom Lithopone-Kontor kann bei Pigment-Standöl-Suspensionen mit elektrischen Ladungen gerechnet werden, da eine Wanderung im elektrischen Felde beobachtet wurde. Ob die beobachteten Ladungen den Pigmentteilchen, den Teilchen der dispersen Lackphase oder aber Adsorptionsverbindungen beider Phasen zukommen, konnte seinerzeit experimentell noch nicht eindeutig geklärt werden.

Um diese Frage zu entscheiden, beabsichtigt Becker, demnächst die Wanderung im elektrischen Felde an blanken Bindemitteln mit Spannungen von etwa 10 000 V zu prüfen. Die Anwendung derart hoher Spannungen ist dabei deswegen notwendig, weil infolge sehr niedriger Dielektrizitätskonstanten nur mit sehr geringen Ladungen zu rechnen ist.

Was die elektrischen Ladungen der Pigment- bzw. Bindemittelphase anbelangt, so braucht es bei den ölichen Bindemitteln nicht zu einer echten Koagulation zu kommen, sondern diese Ladungen können zu einer bereits von Becker angedeuteten elektrisch geladenen Pigment-Lack-Adsorptionsverbindung führen.

Der Annahme einer echten Koagulation steht auch folgendes entgegen: 1. Bei der Eindickung, wie bereits erwähnt, vermindert sich die Säurezahl nicht wesentlich. Bei einer echten Koagulation durch basische Körper müßten erfahrungsgemäß die Säuren neutralisiert werden. 2. Feinteilige Kolloide wirken in

der Kolloidchemie der wäßrigen Lösungen als Schutzkolloide und werden selten ausgeflockt. 3. Beim Verdünnen kann die Eindickung ohne Störung der Homogenität aufgehoben werden; bei den wäßrigen Kolloiden bleibt die Ausflockung mit nur wenigen Ausnahmen bestehen, wenn nicht das Koagulationsmittel entfernt wird. 4. Die Versteifung ist in den meisten Fällen nicht so stark, wie man das bei einer so großen Konzentration der dispersen Lackphase und bei einem so großen Überschuß an Koagulationsmittel erwarten müßte.

Nach all unseren Beobachtungen kommen wir zu einer Erklärung, bei der die Rolle der Säuren, der Kolloidität der Bindemittel und auch der Basizität bzw. Adsorptionsfähigkeit der Pigmente gebührend berücksichtigt wird: Die polaren höheren Fettsäuren bzw. auch die höheren kolloiden Fettsäure-Lackaggregate werden nach den bekannten Oberflächenregeln von Traube⁵⁾, Gibbs⁶⁾ und Langmuir⁷⁾ bei allen Pigment-Lackanreibungen die Verbindung zwischen dem Pigment und der Lackphase herstellen. Bei inaktiven Pigmenten, wie z. B. ZnS, wird die Schicht der adsorbierten orientierten polaren Fettsäuren, wie nach Langmuir üblich, monomolekular um das Pigmentteilchen ohne wesentliche Vergrößerung des Pigmentteilchens gelegen sein. Diejenigen Lackteilchen, die sich in weiterem Abstand als eine Molekülgroße befinden, werden sich frei bewegen können; die Versuche bestätigen, daß hierbei noch keine Eindickungserscheinungen auftreten. Anders dagegen bei aktiven Körpern, wie z. B. Zinkweiß. Wir nehmen an, daß hier infolge einer gewissen besonderen Adsorptionsaffinität zwischen z. B. basischen Farbkörpern und den höheren Fettsäuren bzw. besonders den kolloiden Säureaggregaten des Bindemittels, eine weitere Beschlagsnahme der Bindemittelpartie eintritt, so daß zu der monomolekularen Langmuirschen Benetzungsschicht je nach Stärke der Basizität bzw. der speziellen Adsorptionsfähigkeit noch weitere orientierte mehr oder weniger festhaftende Hülle hinzu kommen.

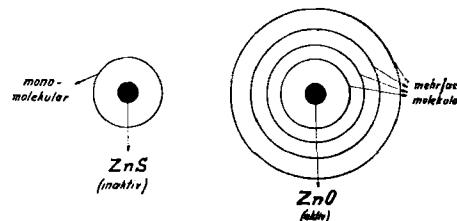


Abb. 3.

Dabei wird für den Aufbau des Kraftfeldes noch dazu die Säurezahl des Bindemittels, welche ungefähr ein Maß für die Güte der Benetzung und damit für die Reaktionsmöglichkeit darstellen wird, eine Rolle spielen. Auch werden hierfür die Art der Säuren, der molekularen als auch der kolloidalen, und die Dielektrizitätskonstante des Bindemittels mitbestimmend sein. Es darf sich hier um eine Vorstufe zur echten Koagulation handeln.

Je größer nun dieses Teilchen mit der Gesamtdesorptionshülle geworden ist, um so größer wird die innere Reibung, d. h. die Zähigkeit des Pigment-Bindemittel-Systems werden. Natürlich ist der Grad der Eindickung noch dazu von der Konzentration dieser Pigment-Bindemittel-Aggregate abhängig.

Durch die Nur-Adsorptionshüllenschauung bei der Eindickung können nun die verschiedensten Beobachtungen in der Praxis erklärt werden. Demnach können auch Zusätze von Aluminiumstearat und anderen neutralen Benetzern zu Bindemitteln — also ohne Erhöhung der Säurezahl — eine vermehrte Eindickung hervorrufen. Ein Bindemittel mit größeren, adsorptionsfähigeren kolloiden Teilchen, d. h. mit größerer Viscosität, kann mehr zu Eindickungen neigen als ein gleichartiges Bindemittel mit kleinen Teilchen bei gleicher Säurezahl. Dabei wird sich ein Bindemittel mit gleichmäßig großen Teilchen

⁵⁾ Freundlich, Capillar-Chemie 1930, I, S. 80.

⁶⁾ Freundlich, ebenda I, S. 57, 58, 59.

⁷⁾ Freundlich, ebenda I, S. 51, 52.

anders verhalten als ein anderes mit ungleichmäßig großen Teilchen. Auch können hier nach neutrale Körper, wie Tone und BaSO₄, wegen ihrer großen Adsorptionsfähigkeit Nachdickungen bedingen. Dann ist es selbstverständlich, wenn in der Hauptsache die kolloiden adsorbierbaren Säuren und weniger die molekularen Säuren vermehrte Eindickungen hervorrufen. In Tabelle 2 ist eine Abhängigkeit der Stärke der Eindickung bei Standölen von dem Verhältnis mg KOH-Verbrauch der dispersen Phasen : mg KOH-Verbrauch des Ultrafiltrats zu erkennen. Ferner hat man eine Erklärung dafür, daß bei Anwendung verschiedener Verdünnungsmittel wegen unterschiedlicher Adsorptionsverhältnisse auch verschiedene Eindickungsgrade beobachtet werden.

Wir haben nur die kolloid-chemische Betrachtungsweise des Eindickens behandelt, weil es sich hier um die augenfälligste Reaktion für den Chemiker handelt. Man wird natürlich mit Hilfe unserer Ultrafiltrations- und Dispergierungsversuche auch andere Probleme, wie die der Bodensatzbildung, des Verlaufs und des Ölverbrauchs, bei Anstrichfarben behandeln können. Und schließlich werden die zunächst wissenschaftlich aufgebauten Ultrafiltrations- bzw. Dispergierungsversuche durch speziellen Ausbau auch praktisch besonders bei den Bindemittelherstellern ausgewertet werden können.

[A. 81.]

Zur Wertigkeitsbezeichnung in der anorganischen Chemie.

Von Prof. Dr. ALFRED STOCK, Karlsruhe.

(Eingeg. 14. Juli 1934.)

Vor 15 Jahren empfahl ich¹⁾, die Wertigkeit durch Anhängen der betreffenden Zahl an den Elementnamen auszudrücken: Eisen-zwei-chlorid usw. Für Schrift und Druck schlug ich damals „Eisen(2)-Chlorid“ vor.

Diese Art der Wertigkeitsbezeichnung hat die früher üblichen im deutschen Schrifttum heute fast verdrängt, wozu vor allem ihre Anwendung in vielbenutzten Lehrbüchern (zuerst in K. A. Hofmanns „Lehrbuch der anorganischen Chemie“ und in der Neuauflage von „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“) beitrug. Auch die von der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingesetzte Nomenklaturkommission für anorganische Chemie²⁾ nahm sie an, mit der von mir selbst befürworteten Änderung, daß die römischen statt der arabischen Ziffern verwendet werden und die Bindestriche wegfallen sollten: Eisen(II)chlorid³⁾. Letzteres spart Raum; ersteres ist zweckmäßig, weil man auch sonst die Wertigkeit mit römischen Ziffern ausdrückt, z. B. Pb^{IV}Pb₂^{II}O₄, während die arabischen Ziffern, wie in den gewöhnlichen Formeln, die stöchiometrischen Verhältnisse wiedergeben.

Im deutschen Schrifttum herrscht hinsichtlich der Wahl der Ziffern, des Gebrauches der großen oder kleinen

Buchstaben, der Klammern und der Bindestriche rechte Willkür. E. H. Riesenfeld schreibt in seinem eben erschienenen „Lehrbuch der anorganischen Chemie“⁴⁾, das sich schnell Freunde erwerben dürfte, (S. 12): „zur Bezeichnung der Wertigkeitsstufe . . . werden vielfach statt der römischen die arabischen Ziffern gewählt, z. B. Eisen(2)-chlorid . . .“; er benutzt selbst die römischen.

Wenn es sich auch um keine sehr wichtige Frage und mehr um eine Äußerlichkeit handelt, so sollte man doch der jetzigen Verschiedenheit ein Ende machen. Als Vater dieser Wertigkeitsbezeichnung erlaube ich mir — indem ich mich besonders an die Verfasser von Lehr- und Schulbüchern und von Referaten wende — den Vorschlag, künftig durchweg einheitlich zu verfahren, aus den besprochenen Gründen zur Wertigkeitsbezeichnung ausschließlich die römischen Ziffern zu benutzen, zur Raumersparnis auf die Klammer zu verzichten und nur zu schreiben und zu drucken: EisenII-chlorid usw. [A. 88.]

⁴⁾ S. Hirzel, Leipzig 1934.

Berichtigung.

In meinem 2. Fortschrittsbericht über Kautschuk¹⁾ ist als Fußnote 80 a durch ein Versehen nochmals die Fußnote 79 abgedruckt worden. Es sollte das D. R. P. 558 890 der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft zitiert werden, worin die Polymerisation von Diolefinen in Emulsionsform mittels seifenartiger Stoffe beschrieben ist.
R. Pummerer.

¹⁾ Diese Ztschr. 47, 209 [1934].

schaftskammer für den Regierungsbezirk Wiesbaden ist auch die dem Chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden angegliederte Landwirtschaftlich-chemische Versuchsstation seit dem 1. Juli keine Anstalt der Landwirtschaftskammer mehr. Sie wird aber in der bisherigen Weise fortgeführt. Ihr Vorstand ist wie bisher Dr. R. Fresenius. (15)

RUNDSCHEIN

Landwirtschaftlich-chemische Versuchsstation Wiesbaden. Im Zuge des Neuaufbaus der bäuerlichen Berufsvertretung und der dadurch bedingten Auflösung der Landwirt-

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Technische Aufgabe ohne Angabe der Lösung. Das Reichsgericht hat die Berufung gegen das Urteil der Nichtigkeitsabteilung des Patentamtes, durch das ein Patent vernichtet wurde, zurückgewiesen¹⁾, da in dem Patentanspruch nur die technische Aufgabe gekennzeichnet, deren Lösung aber weder aus der Patentschrift zu entnehmen, noch für den Fachmann ohne weiteres gegeben war.

Es handelt sich um ein Patent für ein Leuchtschild. Vor dem Reichspatentamt hat die Klägerin ausgeführt, daß die Gegenstände des Patentes weder neu noch erfinderisch seien, so daß das Patent überhaupt nicht erteilt werden dürfe,

¹⁾ Mitteilungen vom Verband deutscher Patentanwälte, 122 [1934].

jetzt aber auf Klage für nichtig zu erklären sei (§ 10, Nr. 1 Pat.-Ges.). Zur Begründung hat die Klägerin ausgeführt, daß durch den Hauptanspruch eine klare und eindeutige Regel für die Herstellung von Leuchtbildern nicht gegeben sei. Das Reichsgericht hat die Berufung der Beklagten nach Anhörung eines Sachverständigen abgewiesen und die Entscheidung des Patentamtes bestätigt. [GVE. 43.]

Prioritätsfrist gemäß Unionsvertrag. Gemäß Artikel 4 des Unionvertrages hat ein Anmelder innerhalb von zwölf Monaten nach Anmeldung der Erfindung in einem der zur Union gehörenden Staaten ein Prioritätsrecht. Irgendwelche inzwischen eingetretenen Tatsachen, vor allem die Veröffentlichung oder Ausübung der Erfindung usw. sind unwirk-