

## Beispiele der Verwendung der Pipettemethode bei der Feinheitsanalyse unter besonderer Berücksichtigung der Feinheitsuntersuchungen von Mineralfarben. (Auszug.)\*)

(Eingeg. 15. April 1935.)

Von Prof. Dr. A. H. M. ANDREASEN und Dipl.-Ing. S. BERG.

Laboratorium für Mörtel, Glas und Keramik an der Technischen Hochschule Kopenhagen.

Die starke Entwicklung der Technik in der Herstellung, Behandlung, Untersuchung und Anwendung der feineren Stoffe, die die letzten Jahre gebracht haben, hat nicht allein eine Erörterung des Feinheitsbegriffes notwendig gemacht, sondern auch größere Bedürfnisse an die feinheitsanalytischen Methoden gestellt.

Was die Bezeichnung der Feinheit betrifft, so hat sich gezeigt, daß nicht nur eine Zahl, sondern eine Kurve erforderlich ist, die auf die eine oder andere Weise ausdrückt, wie sich die Stoffmenge auf die verschiedenen Korngrößen verteilt. Die feinheitsanalytischen Verfahren müssen demnach ein möglichst bequemes und genaues Mittel für die Feststellung einer solchen Kurve darbieten.

Für Korngrößen größer als etwa 0,1 mm ist die Siebanalyse das vorherrschende Verfahren, und die durch Siebung mit einer Reihe von Sieben erhaltenen Ergebnisse werden denn auch am einfachsten durch die sogenannte Kennlinie

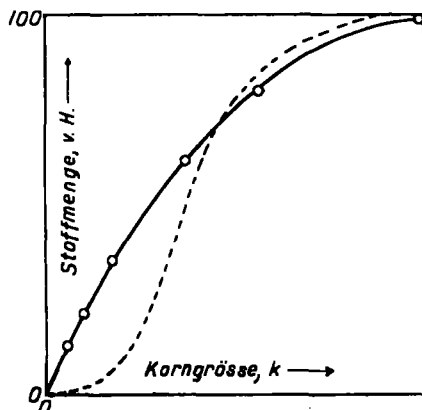


Abb. 1.

oder Charakteristik ausgedrückt, die angibt, wie die durchgefallene Stoffmenge mit der Maschenweite der benutzten Siebe (subs. der diesen Maschenweiten entsprechenden Korngröße) anwächst (vgl. Abb. 1).

Bei Korngrößen kleiner als etwa 0,1 mm fängt die Siebanalyse an zu versagen, teils weil die Herstellung eines derart feinen, genügend gleichartigen Gewebes schwierig ist, teils weil die kleinen Körner, von denen hier die Rede ist, Neigung zum Zusammenhaften, evtl. zur Klumpenbildung aufweisen, und bei Korngrößen kleiner als etwa 0,05 mm ist die Siebung denn auch als undurchführbar anzusehen.

Indessen ist im Laufe der letzten Jahre ein neues Sedimentationsmeßverfahren, die sogenannte Pipettemethode, aufgekommen. Das Verfahren beruht darauf, daß man zu bestimmten Zeitpunkten aus einer gewissen Tiefe der ursprünglich homogenen Aufschlämmung des betreffenden Stoffes mit einer Pipette eine Probe entnimmt, wonach die Stoffmenge in ihr bestimmt wird. Die Stoffkonzentrationen einer solchen Probe, dividiert durch die ursprüngliche Konzentration der Aufschlämmung, stellt nämlich ein direktes Maß für den Anteil des Produkts dar, dessen Korngröße kleiner als die ist, die der Fallgeschwindigkeit entspricht, die durch Entnahmetiefe und Entnahmezeit bestimmt ist.

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft“ zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 14 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellungen bis zum 15. Juni 1935 zum Sonderpreis von RM. 1,35 statt RM. 1,70. Bestellschein im Anzeigenteil.

In einer Reihe von Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir die Anwendbarkeit des Verfahrens näher erörtert und einen Apparat angegeben (Abb. 2), mit dem man ohne weiteres mehrere solcher Bestimmungen bei verschiedenen Korngrößen durchführen kann, so daß sich die Feinheitscharakteristik oder Kennlinie des betreffenden Stoffes direkt feststellen

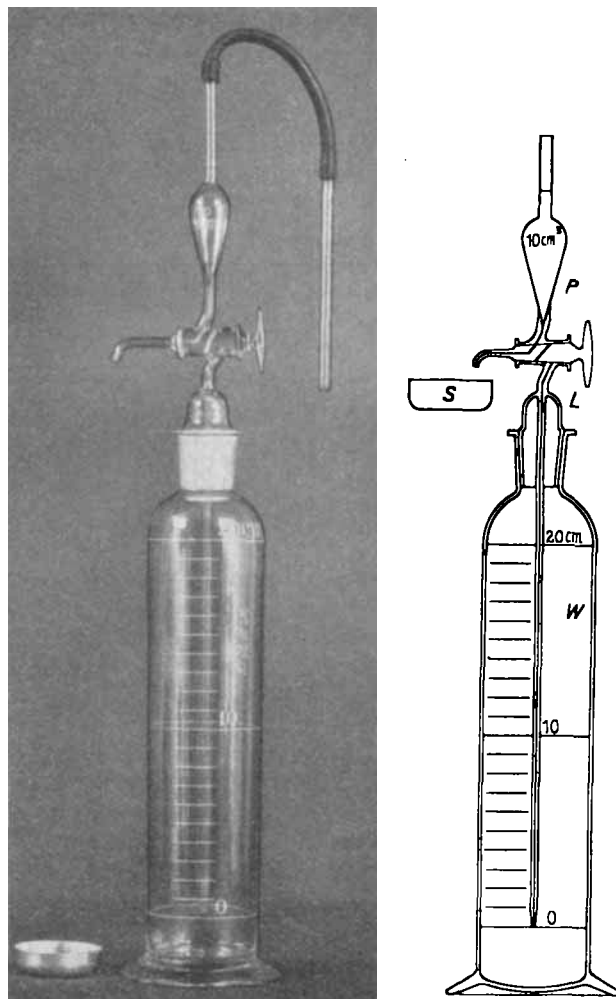


Abb. 2.

läßt. Bei Stoffen von dem spez. Gewicht der Gesteine gestattet der Apparat unter Benutzung von Wasser als Sedimentationsflüssigkeit Messungen innerhalb des Korngrößenbereichs von etwa 30 bis 0,3  $\mu$ , unter Benutzung von Glykol (z. B. bei Zementuntersuchungen) Messungen in dem Bereich von 100 bis 1  $\mu$ , und unter Benutzung von Glycerin Bestimmungen herauf bis zu etwa 300  $\mu$ , d. h. herauf bis zu den halbfemen Sieben. Die für eine Bestimmung notwendige Stoffmenge beträgt etwa 5 bis 15 g.

Eine Betrachtung über den Sedimentationsvorgang wird ergeben, daß die durch die Pipette entnommene Stoffmenge einen Ausdruck für den Anteil des untersuchten Stoffes darstellt, der von kleinerer Korngröße als die der Fallgeschwindigkeit  $h/t$  entsprechende ist. Wird der Begriff

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Andreasen, Ber. dtsch. keram. Ges. 11, 249, 675 [1930]; weiter Zement 18, 698 [1930].

Korngröße  $k$  als Kantenlänge des Würfels, der das gleiche Volumen wie das betrachtete Korn hat, definiert, so kann man hier (vgl. das Stokesche Gesetz) setzen:

$$k = 141 \cdot \left( \frac{h \cdot \eta}{t(\rho_k - \rho_f)} \right)^{\frac{1}{2}},$$

wo  $\rho_k$  das spez. Gewicht des festen Körpers ist,  $\rho_f$  das der Flüssigkeit und  $\eta$  deren Viskosität, und wo  $k$  in  $\mu$ ,  $h$  in cm und  $t$  in min gemessen sind.

Bei jeder Probeentnahme bestimmt man also einen Punkt der Charakteristik des betreffenden Produkts, und bei der täglichen Betriebskontrolle wird oft die Bestimmung eines ev. zweier solcher Punkte hinreichend sein. Will man den Verlauf dieser Kurve noch weiter festlegen, so kann bequem eine Analyse ausgeführt werden durch Probeentnahme zu den in Tabelle 1 angegebenen Zeiten, in der gleichzeitig in der 5. und 6. Spalte die diesen Zeiten entsprechenden Korngrößen für Stoffe mit den spez. Gew.

Tabelle 1.

Beginn 10 h	t min	h cm	$\sqrt{\frac{h}{t}}$	k · 1000 mm bei		
				$\rho_k$ = 2,50	$\rho_k$ = 2,65	$\rho_k$ = 3,10
1. Probe 10 h 05 min..	5	19,6	1,98	22,9	21,8	91,1
2. Probe 10 h 15 min..	15	19,2	1,13	13,1	12,5	52,1
3. Probe 10 h 45 min..	45	18,7	0,644	7,44	7,09	29,8
4. Probe 12 h 30 min..	150	18,3	0,349	4,05	3,84	16,1
5. Probe 17 h 30 min..	450	17,9	0,200	2,31	2,20	9,19
6. Probe 9 h — min..	1380	17,4	0,112	1,30	1,24	5,21

von 2,50 bzw. 2,65, aufgeschlämmt in Wasser von 20° (d. h.  $\rho_f = 0,998$ ,  $\eta = 0,0102$ ), angegeben sind und in der 7. Spalte die entsprechenden Korngrößen für einen Stoff mit  $\rho_k = 3,1$  (Zement), aufgeschlämmt in Äthylenglykol von 20° (d. h.  $\rho_f = 1,11$ ,  $\eta = 0,214$ ).

Auf Grund der mit dem Apparat ausgeführten Untersuchungen kann dessen Meßunsicherheit auf 2–5% angesetzt werden. Durch Nachfüllen mit der Sedimentationsflüssigkeit kann man die Analyse bequem wiederholen, wobei man über die durch die erste Analyse hervorgerufenen Verschiebungen hinwegsieht oder auch, wie anderswo gezeigt, für diese korrigiert<sup>2)</sup>.

Der Apparat hat sich in vielen Betriebs- und Forschungslaboratorien gut eingebürgert, und in dieser Verbindung soll auf eine Reihe von Veröffentlichungen aus weit verschiedenen industriellen Bezirken hingewiesen werden. So ist u. a. der Apparat bei Kohlenstaub von Groß<sup>3)</sup>, bei Getreidemehlen von Gründer<sup>4)</sup>, bei Zementen von Haegermann<sup>5)</sup> und bei keramischen Rohmaterialien von Lehmann<sup>6)</sup>, von Vinther und Lasso<sup>7)</sup> und weiter von Isomatsu<sup>8)</sup> und von Salmang<sup>9)</sup> angewandt worden.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, in welcher Weise man bei einer Reihe von Stoffen weit verschiedener Art mit Hilfe des besprochenen Verfahrens in den Stand gesetzt wird, die Feinheitskennlinien der betreffenden Stoffe mit großer Genauigkeit und innerhalb ausgedehnter Korngrößenbereiche festzustellen, wobei jedoch oft be-

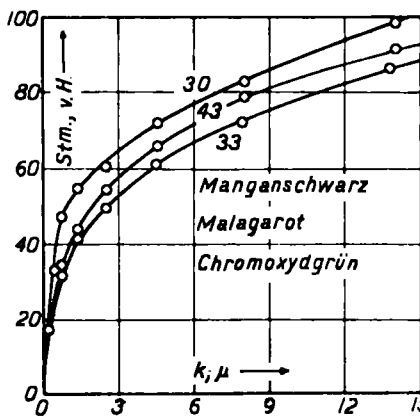


Abb. 3.

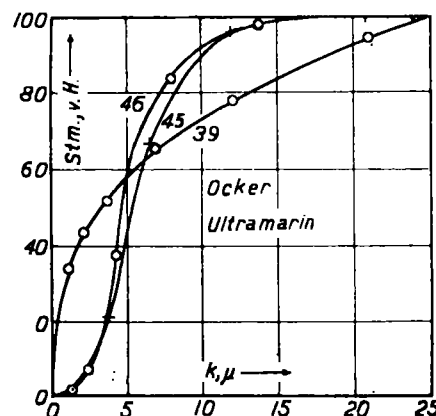


Abb. 4.

sondere Veranstaltungen getroffen werden müssen, um eine so stabile Dispersion zu erreichen, daß man damit rechnen darf, daß der Stoff in Einzelpartikeln vorliegt.

Bei den meisten, nicht löslichen Kieselsäuremineralien scheint die Anwendung von destilliertem Wasser (ev. Glykol oder Glycerin) hinreichend, um Koagulation fernzuhalten. Dieses gilt z. B. sowohl für die kristallinen als auch für die amorphen Formen des Quarzes, die Feldspate und die Feldspat-Resttone, weiterhin für Stoffe wie Porzellan und Glas.

Bei der Verwendung von kalkhaltigem Wasser anstatt destilliertem oder beim Vorhandensein von Kalk in den betreffenden Stoffen werden die oben genannten, guten Stabilitätsverhältnisse stark verschlechtert.

Dieser Umstand ist dann auch nach und nach z. B. in der mechanischen Bodenanalyse erkannt worden, und man versucht hier die Stabilität aufrechtzuerhalten durch eine Entfernung des Kalkes in chemischer Weise sowohl als auch durch Zusatz von besonderen, peptisierenden Elektrolyten. Als solche sind u. a. Ammoniak, normale Alkalicarbonat, -oxalate oder -citrate vorgeschlagen worden; z. B. hat Vageler<sup>10)</sup> hier Lithiumcarbonat als ideal bezeichnet. Nach unseren Erfahrungen kommt man jedoch hier viel sicherer zum Ziele unter Verwendung des von uns bei früheren Gelegenheiten für die Feinheitsanalyse empfohlenen Natriumpyrophosphates. Selbst bei Schlämmerkide erhält man mit diesem Elektrolyt eine augenscheinlich vollkommen stabile Suspension, und aus Reagensglasversuchen ergab sich ein Stabilitätsbereich entsprechend den Konzentrationen 0,0002–0,01 Mol/l.

In der ausführlichen Arbeit wird an einer Reihe von Beispielen gezeigt, wie man bei zweckmäßiger Wahl von Methode und Mittel meistens eine sichere Bestimmung der Feinheit des betreffenden Stoffes durchführen kann. Die Beispiele sind alle dem Gebiet der Mineralfarben entnommen. Bekanntlich finden wir hier eine Menge von Stoffen sehr verschiedener Herkunft, bei denen indessen in allen Fällen die Feinheit so groß ist, daß eine Siebung nicht mehr in Betracht kommen kann, und wo sich die Pipettemethode augenscheinlich sowohl, was Genauigkeit als auch was Betriebsfähigkeit betrifft, vorzüglich eignet und ein Zahlenmaterial liefert, das weder durch rein praktische Messungen über Deckungsvermögen und Farbkraft noch durch mikroskopische oder nephelometrische Untersuchungen ersetzt werden kann<sup>11)</sup>.

Die Stoffe, die untersucht worden sind, sind in erster Reihe nach ihrer technischen Bedeutung, dann nach ihrer Eigenart ausgewählt. Es ist den Verfassern nicht ganz gelungen, etwas Allgemeingültiges und für alle Fälle Zu-

<sup>2)</sup> Loco cit. Vgl. auch Kolloid-Z. 49, 253 [1929].

<sup>3)</sup> Groß, Berichte des Reichskohlenrates A 4, gedruckt in Glückauf 69, 485 [1933].

<sup>4)</sup> Gründer, Das Mühlenlaboratorium 2, Nr. 14 [1932].

<sup>5)</sup> Haegermann, Tonind.-Ztg. 57, 541 [1933].

<sup>6)</sup> Lehmann, Sprechsaal Keramik, Glas, Email 65, 655 [1932].

<sup>7)</sup> Vinther und Lasso, Ber. dtsh. keram. Ges. 14, 259 [1933].

<sup>8)</sup> Isomatsu, Rep. Imp. Japan. Ceram. Expt. Inst. 11, 13 [1933].

<sup>9)</sup> Salmang, Ber. dtsh. keram. Ges. 15, 331 [1934].

<sup>10)</sup> Vageler, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (Berlin 1932), S. 310.

<sup>11)</sup> Vgl. z. B. Stutz und Pfund, Ind. Engng. Chem. 19, 51 [1927].

treffendes festzulegen, auch ist es nicht überall gelungen, durch ein dem einzelnen Stoff angepaßtes Verfahren einwandfreie Kennlinien darzustellen. Indessen hoffen wir, daß das gewonnene Material ein genügend klares Bild davon gibt, welchen Wert man bei den hier in Betracht kommenden Körpern der Erfassung der Feinheit durch Kennlinien zuschreiben darf, und welchen Richtlinien zu folgen ist, um zu der für den einzelnen Fall zweckmäßigsten Betriebsanalyse zu gelangen.

Die behandelten Stoffe sind folgende:

I. Weiße Farben: 1. Bariumsulfate, a) zerkleinerter Schwespat, b) Blanc fixe in Teigform, c) Blanc fixe, getrocknet; 2. Zinkweiß; 3. Lithopon; 4. Titanweiß; 5. Bleiweiß.

II. Schwarze Farben: 1. Verschiedene Ruße; 2. Graphit; 3. Manganschwartz; 4. Eisenoxydschwartz.

III. Rote Farben: 1. Mennige; 2. Verschiedene Eisenoxydfarben, a) gebrannte, b) auf nassem Weg hergestellte.

IV. Gelbe Farben: 1. Chromgelb; 2. Eisenoxydgelb, a) Ockerarten, b) künstliches Eisenoxydgelb.

V. Grüne Farben: Chromoxydgrün.

VI. Blaue Farben: 1. Miloriblauf; 2. Ultramarin.

In Abb. 3 und 4 sind einige der erhaltenen Resultate in graphischer Darstellung angegeben.

Den zahlreichen Einzeluntersuchungen zufolge erhält man augenscheinlich die am leichtesten feststellbaren Analysenresultate und die am meisten ausgeprägte Eindeutigkeit im Kurvenverlauf in den Fällen, wo die Feinheit allein durch Zerkleinerung zuwege gebracht worden ist, während bei Stoffen, deren Feinheit bei Kondensationsprozessen entstanden ist, mehr Sorgfalt bei der Zubereitung der Aufschlämmung angewendet werden muß. [A. 38.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### The Institute of Metals.

#### 27. Hauptversammlung, London, 6. und 7. März 1935.

Die diesjährige Frühjahrsversammlung des Institute of Metals beschäftigte sich in ihrem wissenschaftlichen Teil vornehmlich mit zwei chemisch und technisch interessierenden Problemen, nämlich mit der Frage nach dem Aufbau der Legierungen und mit der Korrosion. Daneben wurden in mehreren Berichten Untersuchungen über technische Fragenkomplexe (mechanische Eigenschaften, Ermüdung, Gußfehler von Legierungen) und über die Reinheitsprüfung von Aluminium mitgeteilt.

P. J. Durrant, Cambridge: „Die  $\epsilon$ -,  $\gamma$ - und  $\beta$ -Phasen des Systems Cadmium—Silber.“

In Fortsetzung einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> über die cadmiumreichen Legierungen des Systems Cadmium—Silber untersucht Durrant den mittleren Teil des gleichen Zustandsdiagrammes von 30 bis 60 % Ag erneut nach thermischen und mikrophotographischen Verfahren. Zwei Methoden werden bei der Aufnahme von Kurven zur thermischen Untersuchung angewendet: 1. Differenz-Kurven gegen einen reinen Silberregulus und 2. direkte Temperatur/Zeit-Kurven. Das Erstarrungsintervall ist in dem betrachteten Bereich schmal und wird durch drei peritektische Horizontale bei 592°, 640° und 736° unterbrochen. Während die  $\epsilon$ - und die  $\gamma$ -Phase bis herunter zu Zimmertemperatur beständig sind, erleidet die  $\beta$ -Phase bei Abkühlung zwei Umwandlungen. Die Temperatur des Überganges  $\beta \rightarrow \beta'$  liegt bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\gamma$  bei 470°, im Gleichgewicht mit  $\alpha$  dagegen verläuft sie bei 440°. Die niedrigere Umwandlung  $\beta' \rightarrow \beta''$  tritt bei 230° bzw. 240° unter den gleichen Bedingungen wie oben auf. Die Phasengrenzen wurden mikroskopisch festgelegt, auch die thermisch beobachteten Umwandlungstemperaturen wurden so kontrolliert. Der Übergang  $\beta \rightarrow \beta' \rightarrow \beta''$  ist jeweils mit starken Änderungen in der Ausdehnung der Zustandsfelder verbunden, dadurch ergeben sich Eutektoidpunkte, bei denen Zerfall der Legierungen eintritt. Die Struktur solcher eutektoid zerfallenen Phasen entspricht der des Widmanstätten Typus. —

D. Hanson u. W. T. Pell-Walpole, Birmingham, University: „Der Aufbau und die Eigenschaften der Cadmium-Zinn-Legierungen.“

Nach Besprechung der bisher vorliegenden Literatur über das System Cadmium—Zinn teilen die Verfasser thermische und mikrophotographische Untersuchungen an Cadmium-Zinn-Legierungen mit, die die früheren Arbeiten berichtigen und ergänzen. Zinn und Cadmium existieren nur in je einer Modifikation (oberhalb Zimmertemperatur), sie bilden bei 176° und 33 % Cd ein Eutektikum. Oberhalb 131° nimmt Zinn 5 bis 6 % Cd in fester Lösung auf, bei 131° entsteht ein heterogenes Gebiet, dessen Grenzen bei 127° zu 1,25 bzw. 5 % Cd ermittelt wurden. Die cadmiumreichere Phase zerfällt bei dieser

Temperatur unter Bildung eines Eutektoids. Dieser eutektoidale Zerfall erscheint in allen Legierungen mit Cadmiumgehalten von 1,25 bis 99,5 %. Proben mit 40 bis 90 % Cd weisen außerdem noch einen schwach ausgeprägten Umwandlungspunkt bei 170° auf, diese Umwandlung bewirkt gleichzeitig eine Abnahme der Löslichkeit von Zinn in Cadmium.

Bei der Herstellung der Schiffe mußte mit besonderer Sorgfalt verfahren werden, da schon geringe Kaltbearbeitung eine Veränderung des Gefüges bewirkt. Das Schleifen der Proben geschah unter Paraffin, poliert wurde mit Aluminiumoxyd und anschließend mit Magnesia; als geeignetes Ätzmittel erwies sich eine verdünnte Lösung von Kaliumdichromat in Salpetersäure.

Weiterhin wurden Zugfestigkeit und Härte der zinnreichen Legierungen (0 bis 10 % Cd) nach verschiedener Warmbehandlung gemessen. Höchstwerte ergaben sich bei Proben mit 5 % Cd, die nach dreitägigem Erhitzen auf 160° von dieser Temperatur abgeschreckt wurden (Festigkeit 9 tons/in.<sup>2</sup>, Brinellhärte 34). Mit der Zeit nehmen Festigkeit und Härte ab, nach mehr als zehnwöchigem Lagern wurde an der gleichen Legierung ein konstanter Wert von 5,3 tons/in.<sup>2</sup> für die Festigkeit und 21 für die Brinellhärte erhalten.

Cadmium hat auf die Korngröße des Zinns einen stark verfeinernden Einfluß. Eine Legierung mit 1 % Cd zeigte nach dem Auswalzen um 80 % eine Kornzahl von 26000/cm<sup>2</sup> gegenüber 1600 bei reinem Zinn. Weiterer Zusatz von Cadmium ist ohne stärkeren Einfluß. Eine Legierung mit 5 % Cd hat nach eintägigem Anlassen auf 160° eine Kornzahl von 48000/cm<sup>2</sup>. —

F. D. Weaver u. H. Heywood, Redhill: „Letternmetall-Legierungen.“

Die für die Drucktechnik wichtigen „Typenmetalle“ bestehen aus Bleilegierungen mit 10 bis 20 % Antimon und 2 bis 10 % Zinn. Zur Festlegung der Konstitution und der Eigenschaften solcher Letternmetalle wird von den Verfassern der bleireiche Teil des ternären Zustandsdiagrammes für das System Pb-Sb-Sn bis zu 24 % Sb und 14 % Sn nach den Methoden der thermischen Analyse und durch Gefügeuntersuchung ausgearbeitet. Die Untersuchungen von Iwasé und Aoki wurden im allgemeinen bestätigt. Ein ternäres Eutektikum mit einem Schmelzpunkt von 239° ist bei einer Zusammensetzung von 84 % Pb, 12 % Sb und 4 % Sn vorhanden. Ein von Loebe angegebener ternärer peritektischer Punkt konnte als eutektischer Punkt eines pseudobinären Systems von Blei und der Verbindung SnSb festgelegt werden. Versuche an einer größeren Zahl von Schnitten mit konstantem Zinngehalt durch das ternäre System führten zur Aufstellung des Raummodells für den bleireichen Teil.

Vergleichende Untersuchungen zeigten, daß die Struktur der gegossenen Legierungen erheblich verfeinert war gegenüber derjenigen der langsam abgekühlten; die elektrolytische Ätzung ließ jedoch erkennen, daß die Konstituenten in beiden Fällen die gleichen waren. Die mikroskopische Prüfung von industriell verwendeten Typenmetallen ergab Übereinstimmung mit dem aufgestellten Zustandsdiagramm.

<sup>1)</sup> J. Inst. Metals 45, 99 [1931].