

der Zinküberzüge als **Korrosionsschutz** bedingt. In den Zeiten der Umstellung der Betriebe auf eigene Rohstoffe ist die Verringerung der Korrosion von Verzinkungen von Bedeutung. Von allen metallischen Schutzüberzügen auf Eisen steht das Zink der Quantität nach an erster Stelle. Von den Verzinkungsarten wird die Feuerverzinkung am meisten angewandt und in vielen Fällen von öffentlichen Stellen gefordert<sup>7)</sup>. Der Korrosionsschutz dieser Überzüge ist um so besser, je reiner der Zinküberzug selbst ist.

Im Feuerverzinkungsbetrieb arbeitet man gewöhnlich mit einer Zinkbadtemperatur von 440—470°. Da besonders bei größerem Durchsatz dem Bade dauernd beträchtliche Wärmemengen entzogen werden, ist man gezwungen, den Verzinkungskessel zu überhitzen. Dabei kann die Arbeits temperatur der Kesselwände auf 470—510° steigen; sie liegt also in jenem Temperaturgebiet, in dem man mit dem intensivsten Angriff des Eisens der Verzinkungswanne durch das geschmolzene Zink zu rechnen hat. Dabei bilden sich große Mengen von Hartzinkkristallen, die in dem

Zinkbade durch den Tauchvorgang herumgewirbelt werden und die, in größerer Menge in dem Verzinkungsbefall feuerverzinkter Gegenstände vorkommend, den Korrosions widerstand der Verzinkung durch Lokalelementbildung stark herabsetzen und die Verzinkung minderwertig machen. Ferner ist durch den erhöhten Verschleiß die Lebensdauer des Kessels gering.

Systematische Versuche an verschiedenen legierten Eisensorten führten zur Auffindung eines **Werkstoffes für Verzinkungspfannen**<sup>8)</sup>, dessen Löslichkeitskurve in Abb. 1 punktiert eingetragen ist, und welcher über das gesamte Temperaturgebiet von 440—600° einen einheitlichen Lösungsangriff erfährt. Die gelöste Eisenmenge ist im ganzen Temperaturgebiet der Quadratwurzel aus der Einwirkungszeit proportional. Durch die Verwendung dieses Werkstoffes wird es möglich sein, wesentliche Verbesserungen bezüglich der Korrosionsbeständigkeit der Verzinkungen sowie der Lebensdauer der Verzinkungskessel zu erzielen. [A. 93.]

<sup>7)</sup> E. Naumann, Gas- u. Wasserfach 77, 528 [1934].

<sup>8)</sup> D. R. P. 617765, Öst. Pat. 142230.

## Über das Verhalten von Pigmentsuspensionen im elektrischen Hochspannungsfeld.

Von Dr. ERICH A. BECKER.

(Eingeg. 2. Juli 1935.)

Forschungslaboratorium des Lithopone-Kontors Köln.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935.

Frühere Versuche<sup>1)</sup> des Verfassers befaßten sich mit dem Problem des Absetzens von Pigmenten in verschiedenen Bindemitteln. Während es beim Absetzen von Pigmenten

in gewöhnlicher Ölfarbe höchstens zur Bildung sehr weicher, leicht wieder aufrührbarer Bodensätze kam, war das Absetzen von Pigmenten in Lacken oft von der Ausbildung außerordentlich harter Bodensätze begleitet. Bei dem Absetzen der Pigmente in Ölfarben wird es sich um ein einfaches Absinken der Pigmentteilchen infolge der Gravitation handeln, welches im wesentlichen durch das *Stokesche* bzw.

*Stokes-Oseensche* Gesetz bestimmt ist. Bei der Bodensatzbildung in Lacken

jedoch kein ausreichendes experimentelles Material vorlag, um eine Übertragung dieser Theorie auf das Gebiet der Pigmentsuspensionen ohne weiteres zu rechtfertigen. Um diese Lücke unserer Erkenntnis auszufüllen, stellte der Verf. s. Zt. mit primitiven Mitteln elektrophoretische Versuche an, um den Nachweis von elektrischen Ladungen in Emaillen bzw. Ölfarben zu erbringen.

Abb. 1 zeigt die Apparatur. Zwei mit Elektroden versehene Glasgefäße wurden mit Ölfarben bzw. Emaillelacken,

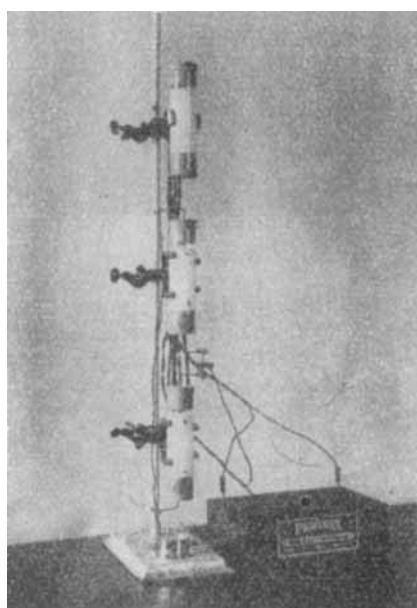


Abb. 1.

muß das Absinken dagegen noch von anderen Umständen begleitet sein.

Die vielfach herrschende Ansicht war, daß bei Emaillen mit starker Bodensatzbildung eine Koagulation derart eintritt, daß die elektrisch geladenen Pigmentteilchen und die entgegengesetzt geladenen Teilchen der dispersen Phase des Bindemittels sich unter Elektroneutralisation gegenseitig ausflocken und so den festen Bodensatz bilden. Es handelte sich bei dieser Hypothese um die aus der Kolloidchemie übernommene Koagulationstheorie, welche zwar für viele Kolloide experimentell eindeutig bewiesen ist, für welche

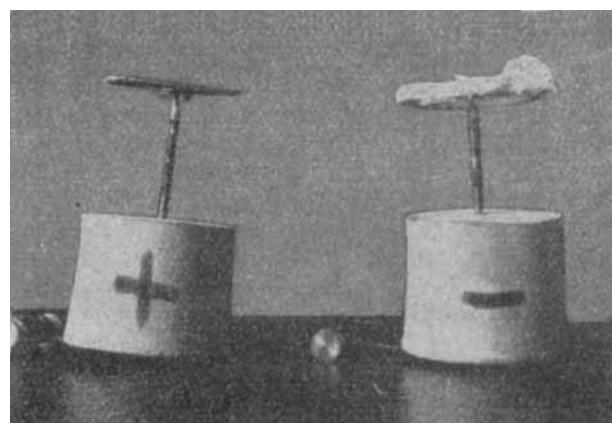


Abb. 2.

welche als Pigment Lithopone enthielten, so mit einer Anodenbatterie von 110 bzw. 220 V verbunden, daß einmal der negative Pol oben und der positive Pol unten und das andere Mal der positive Pol oben und der negative Pol unten war. Nach etwa 10 Tagen zeigte sich an den negativen Elektroden ein deutlicher, fester Belag, während die positiven Elektroden vollkommen frei waren (Abb. 2). Aus diesem Versuch ging hervor, daß positive Ladungen der gewanderten Pigmentteilchen vorliegen. In Leinöl zeigte sich auch nach 14 Tagen an keiner der Elektroden eine Abscheidung, nur war das Absinken des Pigments in dem Gefäß mit dem positiven Pol unten stärker als in dem Gefäß mit dem negativen Pol unten. Bei dem Nullversuch lag die Grenze zwischen beiden. Dieser Versuch ließ den Schluß zu, daß in Leinöl die

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 45, 761 [1932].

Pigmentteilchen erstens nur sehr schwach und zweitens negativ geladen waren.

Diese Versuche erbrachten den Beweis, daß man bei Pigmentsuspensionen in Ölen und Lacken mit elektrischen Ladungen zu rechnen hat, und demnach die elektrische Theorie der Bodensatzbildung einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhält. Hiernach sinken bei Emailen, die zur Bildung fester Bodensätze neigen, die aus Pigmentteilchen und durch elektroaffine Adsorption gebundenen Teilchen der dispersen Lackphase bestehenden Ausflockungen nach unten und verfritten sich zu sehr festen Bodensätzen.

Bei Ölfarben ist im Gegensatz zu Emailen eine solche gegenseitige Ausflockung nicht möglich, da Leinöl keine kolloidale Lösung darstellt und daher keine geladenen Teilchen im Leinöl angenommen werden können. Die gleichnamige Ladung der Pigmentteilchen in Öl ist der Beständigkeit der Suspension förderlich, zum mindesten verbietet sie die Ausbildung harter Bodensätze.

Durch die vorstehend geschilderten Versuche konnte lediglich die Wahrscheinlichkeit einer Gültigkeit der elektrischen Koagulationstheorie nähergebracht werden. Zu einer lückenlosen Stützung dieser Theorie blieben noch folgende Fragen offen:

1. Zeigen verschiedene Pigmente in ein und demselben Bindemittel stets den gleichen Ladungssinn oder laden sie sich verschieden auf?
2. Zeigt ein und dasselbe Pigment in verschiedenen Bindemitteln stets den gleichen Ladungssinn oder lädt es sich verschieden auf?
3. Weisen die blanken, pigmentfreien Bindemittel elektrisch geladene Teilchen der dispersen Phase auf? Diese Frage röhrt an die Kernfrage: ist das zu prüfende Bindemittel eine kolloidale Lösung oder eine echte Lösung? Falls es gelingen würde, in dem reinen Bindemittel im elektrischen Feld wandernde Teilchen festzustellen, so war damit der Beweis der Kolloidnatur erbracht. Andernfalls müßte eine solche zweifelhaft erscheinen, da für kolloidale Lösungen die Ladung der Teilchen der dispersen Phase typisch ist.

Diese Fragen konnten nicht durch Versuche mit der erwähnten primitiven Apparatur entschieden werden. Man muß hier mit sehr hohen Spannungen arbeiten, da einerseits bei den geladenen Pigmentteilchen die Ladung im Verhältnis zur Masse wahrscheinlich relativ klein ist und daher eine einigermaßen schnelle Wanderung der geladenen Pigmentteilchen namentlich gegen das Gravitationsfeld nur bei sehr starken elektrischen Feldern zu erwarten war. Andererseits war bei den sehr wahrscheinlich lyophilen Kolloidteilchen der dispersen Lackphase mit keinem sehr hohen elektrokinetischen Potential zu rechnen. Auch aus diesem Grunde mußte die Wanderung in hochgespannten Feldern beobachtet werden. Schließlich verlangte die große innere Reibung der untersuchten Suspensionen ein starkes Feld.

#### Beschreibung der Apparatur.

Für die neuen Versuche baute die Firma E. Leybold, Köln, eine Hochspannungsapparatur (Abb. 3 und 4). Der Wechselstrom des Netzes von 220 V Spannung wird über einen Regulierwiderstand  $W$  in die Primärspule eines Hochspannungstransformators geleitet. Ein parallel geschaltetes Voltmeter gibt die durch den Regulierwiderstand veränderliche Spannung im Primärkreis des Transformators an. In der Spule  $S$  des Sekundärkreises wird zunächst ein hochgespannter Wechselstrom induziert, welcher durch ein Glühventil und einen Kondensator in Gleichstrom verwandelt wird. Es kann eine Gleichhochspannung von maximal 20 000 V erzeugt werden. Die Stromentnahme beträgt maximal 30 mA. Die

Wirkungsweise des Glühventils und des Kondensators ist aus Abb. 5 ersichtlich.

Da der Einbau eines Hochspannungsmessers in den Sekundärkreis mit erheblichen Mehrkosten verbunden sein sollte, so wurde von der Lieferfirma die Apparatur geeicht. Jeder im Primärkreis herrschenden Niederspannung entsprach eine ganz bestimmte Gleichhochspannung im Sekundärkreis.

Die Gefäße bestanden aus zylindrischen Glaskolben von etwa 3 cm Durchmesser. Die Elektroden waren verchromt, damit sie durch eventuelle Spuren von Elektrolyten nicht vorzeitig korrodiert würden. Zur bequemen Einfüllung

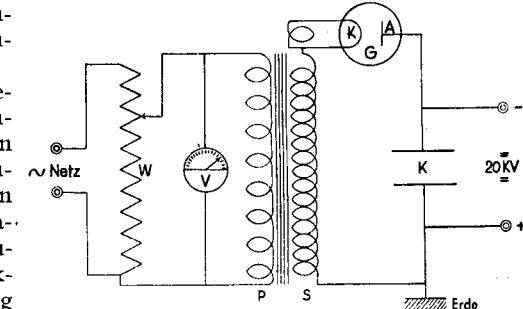


Abb. 3. Hochgleichspannungs-Apparatur.

der Bindemittel bzw. Pigmentsuspensionen waren der obere Stopfen und die obere Elektrode durchbohrt. Mittels einer Spritze ließen sich auf diese Weise die Gefäße bequem füllen. Der Abstand der Elektroden betrug bei sämtlichen Versuchen 30 mm. Bei vollausgesteuerter Apparatur, d. h.

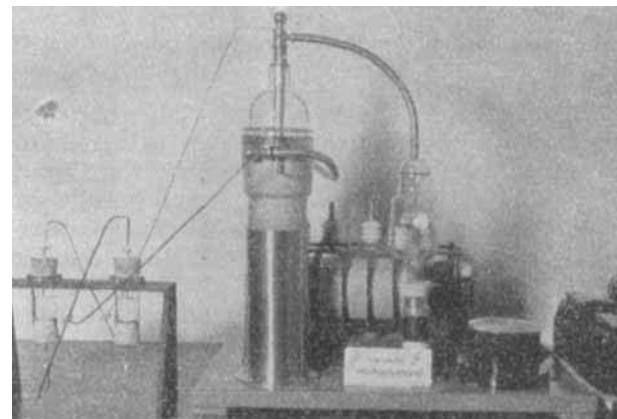


Abb. 4.

einer Spannung von 20 000 V, betrug der Spannungsabfall zwischen den Elektroden etwa 6700 V pro Zentimeter; es handelt sich also hier schon um recht starke elektrische Felder. Es waren jeweils die obere Elektrode des linken Gefäßes mit der unteren Elektrode des rechten Gefäßes und umgekehrt die untere

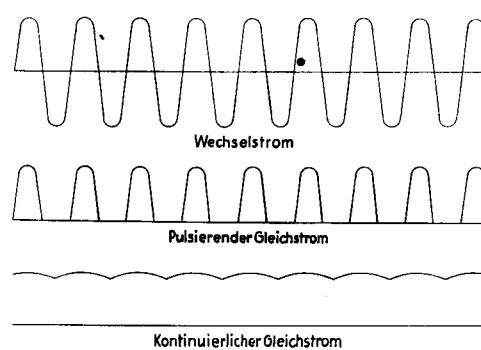


Abb. 5.

Elektrode des linken Gefäßes mit der oberen Elektrode des rechten Gefäßes leitend verbunden.

Zur Untersuchung gelangte eine große Zahl von Ölfarben bzw. Lackemailen. Es wurden folgende Pigmente geprüft:

Lithopone Rotsiegel 30% ZnS reingefällt. (Bei diesem Pigment handelt es sich um eine schwach alkalische Litho-

pone.) Lithopone Rotsiegel Spritlackqualität von neutraler Reaktion. Sachtolith Normalware. Sachtolith Spritlackware. Titanweiß Standard T. Titandioxyd. Zinkweiß-Weißsiegel. Kammerbleiweiß. Blanc fixe.

Als Bindemittel wurden neben gebl. Leinöl fünf typische Lackbindemittel benutzt, wie sie in der Praxis verwandt werden: Standöllack, der lediglich aus Standöl und Lackbenzin, Verlaufmittel und Sikkativ bestand. Celluloselack. Dieser bestand im wesentlichen aus 2 verschiedenen Wollen, Butylacetat, Essigäther und Toluol. Spritlack. Dieser bestand aus Manilakopal und 96%igem Alkohol. Kunstharzlack. Dieser enthielt Alkydal, Leinöl, Terpentinöl und Hydroterpin. Vorlack, im wesentlichen bestehend aus Kalkharz, Holzöl, Leinöl, etwas Dammar und als Verdünnungsmittel Lackbenzin.

### Ergebnisse.

Abb. 6 zeigt die Ergebnisse. Diese Darstellung ist schematisch gedacht. Die oberen Striche sollen stets die positive Elektrode und die unteren Striche stets die negative Elektrode wiedergeben. Das Verhalten in beiden Zellen war grund-

	Leinöl 52/7 10° 14300 V	Standöllack 2° 12600 V	Celluloselack 8° 14300 V	Spritlack 8° 14300 V	Kunstharzlack 8° 14300 V	Vorlack 2° 17700 V
Lithopone-Rotsiegel 30% ZnS (normal)	↑	↓	↓	↓	↓	↓
Lithopone-Rotsiegel 30% ZnS (Spritlack)	↑	↓	↓	↓	↓	↓
Sachtolith (normal)	↑	↓	↓	↓	↓	↓
Sachtolith (Spritlack)	↑	↓	↓	↓	↓	↓
Titanweiß Std. T	↑	↓	↓	↓	↓	↓
Titandioxyd	↑	↓	↓	↓	↓	↓
Zinkweiß Weißsiegel	↑	↓	↓	↓	↓	↓
Kammer- Bleiweiß	↑	↓	↓	↓	↓	↓
Blanc fixe	↑	↓	↓	↓	↓	↓

Abb. 6.

sätzlich immer das gleiche, nur war die Menge der Abscheidung an derjenigen Elektrode, bei der eine Wanderung gegen die Gravitation erfolgen mußte, naturgemäß etwas geringer, da hierbei eine Arbeit gegen die Erdanziehung geleistet werden mußte, während in dem anderen Falle Gravitationsfeld und elektrisches Feld in der gleichen Richtung wirkten.

Die untersuchten Ölfarben wurden jeweils einzeln 24 h unter einer Spannung von etwa 14300 V gehalten. Bei dieser Reihe mit Leinöl als Bindemittel erfolgte keine Abscheidung von Pigment an den Elektroden. Auch konnte keine Wanderung gegen das Schwerkraftfeld beobachtet werden. Es war bei verschiedenen Pigmenten eine schwache Tendenz ersichtlich, in den Gefäßen mit dem positiven Pol unten etwas stärker abzusinken. Bei anderen Pigmenten wieder war diese Tendenz eine Spur stärker in dem Gefäß mit der negativen Elektrode unten und schließlich gab es Pigmente, bei denen überhaupt keine Wirkung zu sehen war.

Von einem auch nur einigermaßen deutlichen Ladungssinn der Pigmente in Leinöl kann demnach keine Rede sein. Eine Ausnahme macht Kammerbleiweiß; hier schied sich jeweils an den positiven Elektroden ein deutlicher, fester Belag ab.

Emaillen mit Standöllack, welche 2 h unter einer Spannung von 17700 V belassen wurden, zeigten folgendes Verhalten: Bei Lithopone Rotsiegel Normalware wurde ein zäher Belag an den negativen Elektroden festgestellt; bei Lithopone Rotsiegel Spritlackware keine Wanderung der Teilchen; bei Sachtolith Normalware wieder zähe Beläge an den negativen Elektroden, bei Sachtolith Spritlackware, Titanweiß Standard und Titandioxyd keinerlei Ausscheidung; bei Zinkweiß Weißsiegel und Bleiweiß wieder ein ziemlich starker Belag an den negativen Elektroden; bei Blanc fixe keine Ausscheidung.

Ein Wanderung der Teilchen war nur bei den schwach alkalisch wirkenden Pigmenten Lithopone Rotsiegel Normalware und Sachtolith Normalware und bei den basischen Pigmenten Zinkweiß und Kammerbleiweiß festzustellen. In allen Fällen handelt es sich um positiv geladene Teilchen. Bei den neutral reagierenden Pigmenten Lithopone Spritlackware und Sachtolith Spritlackware, den Titanweißen und Blanc fixe war dagegen keine Aufladung vorhanden. Die Emaillen, bei denen sich nach 2 h keine Abscheidung zeigte, wurden weitere 15—20 h unter Spannung gehalten. Auch nach dieser Zeit konnte keinerlei Abscheidung an den Elektroden beobachtet werden. Es läßt sich also mit Sicherheit sagen, daß die betreffenden Pigmente keine Ladung zeigen.

Die 3. Reihe umfaßt die Cellulose-Emaillen. Diese wurden 8 h unter einer Spannung von 12600 V belassen. Eine weitere Erhöhung der Spannung war wegen einer starken Erwärmung der Emaillen nicht möglich. Diese Erwärmung dürfte auf eine schwache Leitung — wahrscheinlich durch Spuren von Elektrolyten, welche aus der Cellulosewolle stammen — erklärlieblich sein.

Die Teilchen sind mit einer umgekehrten, d. h. negativen Ladung versehen, da sie sich am positiven Pol abscheiden. Im Gegensatz zu der Standöllreihe zeigen diesmal die schwach alkalischen bzw. basischen Pigmente keine Aufladung. Eine Ausnahme macht das normale Sachtolith, welches in beiden Fällen eine entgegengesetzte Ladung zeigt.

Die nächste Gruppe umfaßt die Spritlackemaillen, welche wiederum 8 h unter 12600 V Spannung standen. Hier zeigt sich eine mehr oder weniger starke Abscheidung an den negativen Elektroden. Demnach hat man es wieder mit positiv geladenen Teilchen zu tun. Die Prüfung von Sachtolith Normalware und Zinkweiß mußte unterbleiben, da diese Pigmente in Spritlack eindicken. Ungeladen ist in dieser Reihe lediglich Blanc fixe.

Auch die Kunstharzemaillen wurden wie die vorstehenden Emaillen 8 h unter 12600 V Spannung belassen. Hier zeigt sich ebenfalls eine mehr oder weniger starke Abscheidung an den negativen Elektroden. Die Teilchen sind also wieder positiv geladen. Auffallend bei dieser Reihe sind die Mengen der an den Elektroden abgeschiedenen Pigmente. Die beiden Titanweißen zeigen unter sich quantitativ dieselbe, ziemlich starke Abscheidung. Auch bei den beiden Sachtolithsorten ist die Menge der Abscheidung unter sich gleich, nur gegenüber den Titanweißen wesentlich geringer. Eine Zwischenstellung nehmen die beiden Lithoponesorten ein.

Zuletzt seien die Vorlackemaillen besprochen, welche 2 h unter 17700 V Spannung standen. Bezeichnend für diese Emaillen sind die außerordentlich großen Mengen der Abscheidungen an der negativen Elektrode.

Abb. 7 zeigt ein besonders drastisches Beispiel (Titandioxyd). In der Abbildung sind die Elektroden genau so angeordnet wie in den Zellen; die Abscheidung an dem oberen negativen Pol ist etwas geringer, was sich zwangsläufig durch die Wanderung gegen die Gravitation erklärt. Die Beläge der Partien in der Nähe der Elektroden waren fast pulverförmig

trocken. Mit größerer Entfernung von den Elektroden nahmen die Abscheidungen mehr zähe, pastose Konsistenz an. Interessant war das Verhalten der Bleiweißemaille, welche nach 1 h in Brand geriet.

Die außerordentlich großen Mengen der Abscheidungen an den negativen Elektroden sind nicht durch die relativ hohe Spannung von 17700 V zu erklären, da ja die Zeit entsprechend kürzer war. In erster Linie wird bei ein und demselben Pigment die Menge der Abscheidung proportional sein dem Produkt aus Spannung und Zeit unter der Voraussetzung gleichen Elektrodenabstandes. Bei den früheren Versuchen ebenfalls in einem Vorlackbindemittel, bei Spannungen von 220 V und einem Elektrodenabstand von etwa 9 cm, benötigte ich eine Zeit von etwa 10 Tagen = 240 h. Da bei den neuen Versuchen in 2 h die Menge der Abscheidung etwa doppelt so groß war, so ist im Vergleich mit den früheren Versuchsergebnissen die Abscheidung nach 1 h in Ansatz zu bringen. Aus dem Produkt aus Spannungsabfall in Volt/cm und

der aufgewendeten Zeit errechnet sich in beiden Fällen tatsächlich eine ausgezeichnete Übereinstimmung der beiden Werte. Hiermit dürfte ein überzeugender Beweis geliefert sein, daß die Elektrophorese der untersuchten Emaillen bei hohen Spannungen qualitativ gleichartig verläuft wie bei niederen Spannungen, und durch die hohen Spannungen sich nicht etwa ein weiterer Effekt überlagert.

Daß nicht in allen Fällen stets die gleiche Spannung angewandt

wurde, erklärt sich einfach aus der Reihenfolge der durchgeführten Versuche, die etwas anders war als in der Tabelle wiedergegeben ist. Die zuerst geprüften Leinölfarben benötigten eine lange Versuchsdauer, weshalb die Apparatur zur Schonung des Glühventils nicht voll ausgesteuert wurde. Bei den Vorlack- und Weißlackemaillen, wo eine Abscheidung nach 2 h erfolgte, durfte die Spannung höher sein. Bei den dann folgenden Untersuchungen der Celluloselacke trat bei höherer Spannung als 13000 V merkliche Erwärmung ein.

Der Gleichmäßigkeit halber wurden dann die weiteren Emaillen unter den gleichen Bedingungen wie die Celluloseemaillen geprüft. Wenn die Menge der Abscheidung proportional ist dem Produkt aus Zeit und Höhe der Spannung, so hätte bei gleichen Bedingungen bei den Vorlack- und Standölemaillen eine längere Zeit angewandt werden müssen. Die in den Vorlackemaillen an sich schon sehr starken Ausscheidungen wären also eher noch stärker gewesen als beobachtet. Bei den Standölemaillen, bei denen nach 2 h keine Abscheidung erfolgt war, wurde im übrigen wie schon mitgeteilt eine weitere Zeit von 15—20 h beobachtet. Es erfolgte in dieser Zeit keine Abscheidung. Quantitativ vergleichbar sind nach vorstehendem direkt nur die unter den gleichen Zeit-Spannungs-Bedingungen geprüften Cellulose-, Spritlack- und Kunstharzemaillen, während die Weißlack- und Vorlackemaillen eher etwas zu geringe Mengen zeigten.

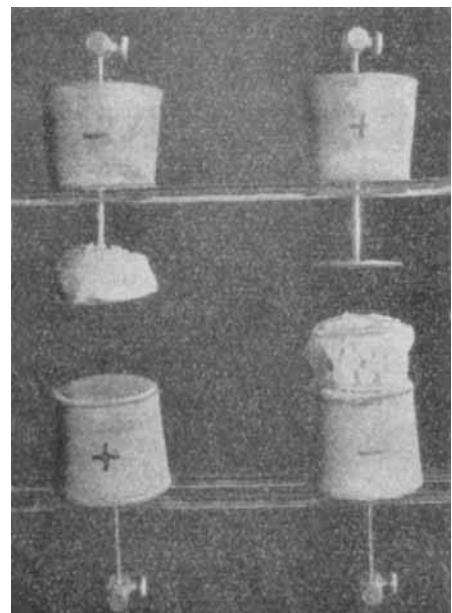


Abb. 7.

Aus den gesamten Ergebnissen lassen sich einige **Gesetzmäßigkeiten** ableiten, welche die beiden ersten der anfangs gestellten 3 Fragen beantworten.

1. Ein und dasselbe Pigment kann sich in verschiedenen Bindemitteln entweder gar nicht aufladen oder positiv aufladen oder negativ aufladen. Es besteht ein überragender Einfluß des Dispersionsmittels auf Art und Stärke der Ladung der Pigmentteilchen. In Leinöl findet keine Aufladung statt. In verschiedenen Lacken tritt hauptsächlich eine positive Ladung auf. Nur bei Celluloselack wurde eine negative Ladung beobachtet.

2. Vergleicht man die Ladung verschiedener Pigmente in ein und demselben Bindemittel, so findet man,

- a) entweder keine Aufladung oder eine positive Aufladung und
- b) entweder keine Aufladung oder eine negative Aufladung.

Niemals zeigt in ein und demselben Bindemittel das eine Pigment eine positive Ladung und das andere Pigment eine negative Ladung. Dies scheint insofern von großer Bedeutung zu sein, als man hiernach die Möglichkeit ausschließen muß, daß bei Pigmentgemischen in einem bestimmten Bindemittel sich die Pigmentteilchen durch entgegengesetzte Ladung ausflocken. Im übrigen geht aus der Tatsache, daß in ein und demselben Bindemittel entweder gar keine Aufladung oder eine positive bzw. negative Aufladung stattfindet und aus der verschiedenartigen Menge der Pigmentabscheidung an den Elektroden ein spez. Einfluß des Pigments hervor. Dies findet eine Bestärkung darin, daß chemisch verwandte Pigmente in ein und demselben Bindemittel meist auch eine gleich starke Ladung aufweisen.

3. Pigmente, welche in Leinöl-Standöl-Lack keine Aufladung zeigen — es handelt sich hier hauptsächlich um nicht alkalische bzw. nicht basische Pigmente — zeigen in Celluloselack eine Aufladung, und umgekehrt Pigmente, die in Celluloselack nicht aufgeladen sind — hier handelt es sich um schwach alkalische bzw. basische Pigmente — zeigen eine Aufladung in Leinöl-Standöl-Lack. Die Ladungen sind jeweils von entgegengesetztem Vorzeichen.

### Versuche mit pigmentfreien Bindemitteln.

Zunächst wurden die 6 Bindemittel mit dem in ihnen enthaltenen Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel überschichtet und die scharfe Trennungszone unter dem Einfluß hoher Spannungen auf wandernde Teilchen der dispersen Phase geprüft. Natürlich können diese Lösungsmittel niemals die Stelle des kolloidfreien Ultrafiltrats einnehmen, immerhin blieb dies die einzige Möglichkeit, zunächst einmal festzustellen, was an der Grenzfläche geschieht. Überraschenderweise trat unmittelbar nach Anlegung der Spannung ein ganz merkwürdiger Effekt ein. Die Füllungen gerieten in beiden Gefäßen in eine außerordentlich lebhafte Turbulenz, bis nach etwa 30—60 s eine vollkommen homogene Mischung vorhanden war. Sehr schön war dieser Effekt beim Überschichten von Leinöl-Standöl-Lack und Vorlack mit Lackbenzin, beim Überschichten des Kunstharzlacks mit Terpentinöl und des Celluloselacks mit Celluloseverdünner zu beobachten. Bei Überschichtung des Spirituslacks mit Alkohol trat qualitativ der gleiche Effekt ein, nur sehr viel langsamer. Daß außerordentlich starke Kräfte hier wirksam sind, zeigt besonders drastisch ein Fall, wo ein sehr zähes Standöl mit Lackbenzin überschichtet wurde. Auch diese Füllung geriet in eine sehr lebhafte Turbulenz, bis eine homogene Mischung vorhanden war. Bei Überschichtung von zwei ineinander löslichen Flüssigkeiten muß offensichtlich durch das elektrische Feld die Diffusion beider Flüssigkeiten ineinander außerordentlich stark gefördert werden.

Nachdem auf diesem Wege keine Beobachtung wanderner Teilchen im elektrischen Feld möglich war, wurden die reinen, unverdünnten Bindemittel zwischen den Elektroden 24 h unter einer Spannung von etwa 13500 V belassen. Bei Leinöl, Standöllack und Celluloselack zeigten sich an den Elektroden keinerlei Abscheidungen. Auch waren Viscositätsänderungen der Schichten innerhalb der Füllung nicht zu beobachten. (Hierzu wurde die Ausflußzeit verschiedener vorsichtig abgeheberter Zonen aus den einzelnen Gefäßen aus einer 5-cm<sup>3</sup>-Pipette bestimmt.) Die von Lins<sup>2)</sup> im vorigen Jahre zu seinen Ultrafiltrationsversuchen benutzten Standöle wurden ebenfalls hier geprüft. Es handelte sich um Standöle von verschiedenem Verkochungsgrad. Die Öle wurden mit Lackbenzin im Verhältnis 1:1 verdünnt und die Gemische auf wandernde Teilchen beobachtet. Auch bei diesen Standölen ließ sich in keinem einzigen Falle auch nur die Spur elektrisch geladener Teilchen feststellen, obwohl Dauerversuche bis zu 40 h bei etwa 14000 V durchgeführt wurden. In all den genannten Bindemitteln kann demnach von geladenen Teilchen der dispersen Phase wohl kaum die Rede sein.

Allein beim Spritlack hatte sich nach 24 h an den negativen Elektroden ein zäher Belag abgeschieden (Abb. 8). Hier muß es sich fraglos um gewanderte Kolloidteilchen der dispersen Phase handeln. Ein ähnlicher Effekt konnte, allerdings quantitativ wesentlich weniger ausgesprochen, bei dem Vorlackbindemittel festgestellt werden. In diesen Bindemitteln muß daher die Möglichkeit einer elektrischen Aufladung der dispersen Phase durchaus bejaht werden. Bei einem so einfach zusammengesetzten Lack wie dem Spirituslack ist es wohl selbstverständlich, daß der Harzkörper die disperse Phase und der Alkohol das Dispersionsmittel darstellt. Bei dem recht kompliziert zusammengesetzten Vorlack dürfte dagegen schwer zu entscheiden sein, was disperse Phase und was Dispersionsmittel ist.

Wenn durch die vorstehenden Prüfungen der Lackbindemittel wahrscheinlich gemacht ist, daß bei Spritlacken mit einer deutlichen Kolloidnatur zu rechnen ist, und diese Möglichkeit auch bei Vorlack zugelassen werden muß, so sprechen die negativen Befunde bei den übrigen Bindemitteln gegen eine Kolloidnatur, falls man die elektrische Ladung nicht allein von lyophoben, sondern auch von lyophilen Kolloiden als typisch für diese Kolloide ansieht. Es ist bekannt, daß zwar die lyophilen Kolloide, welche bekanntlich eine gewisse Verwandtschaft zum Dispersionsmittel haben, eine weniger ausgesprochene elektrische Ladung besitzen als die lyophoben Kolloide. Immerhin wandern aber auch die lyophilen Kolloide im elektrischen Feld. Der Verf. möchte hier nicht näher auf die Frage der Kolloidnatur von Leinöl, Standöl usw. eingehen. Es mag sein, daß im Standöl sogenannte Semikolloide vorhanden sind, welche zwischen der ausgesprochen kolloiden Dispersion und der molekularen Dispersion stehen. Es mag sein, daß diese Semikolloide keine Ladung zeigen. Jedenfalls läßt sich bestimmt aussagen, daß Leinöl, Standöl, Celluloselack und Kunstharzlack keine elektrische Ladung der, wenn überhaupt vorhandenen, kolloiddispersen Phase zeigen.

### Schlußfolgerungen.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die Erklärung der Bodensatzbildung durch Ausflockung entgegengesetzt geladener Pigmentteilchen und Kolloidteilchen des Bindemittels recht unwahrscheinlich geworden. Bei drei der untersuchten Lackbindemitteln konnten überhaupt keine elektrisch geladenen Teilchen festgestellt werden, so daß bei den entsprechenden Emaillen die Voraussetzung zu

<sup>2)</sup> Zur Kolloidchemie des Leinöls, des Leinöllandöls und anderer öiger Bindemittel der Praxis, diese Ztschr. 47, 564 [1934].

einer solchen elektroaffinen Adsorption bzw. Ausflockung entfällt. Nachdem auch in Spritlack und Vorlack sowohl die disperse Phase des Bindemittels wie die Pigmentteilchen beide positiv geladen sind, ist auch hier der Hypothese der Ausflockung entgegengesetzt geladener Teilchen der Boden entzogen.

Es wäre hier der Platz, etwas über das Zustandekommen der Ladungen der Pigmentteilchen und der beobachteten elektrischen Ladungen der dispersen Lackphasen auszusagen. Der Verfasser hat in einem Vortrag vor 2 Jahren in Berlin<sup>3)</sup> eine Reihe von Möglichkeiten genannt wie Ladung der Pigmentteilchen durch Ionenadsorption, erklärbar durch geringe Elektrolyt- und Feuchtigkeitsspuren in den Pigmenten bzw. Bindemitteln, Ladung durch Reibung infolge der Brownschen Bewegung der Teilchen, Aufladung durch Reiben der Pigmente bei der Herstellung. Verf. hält es z. Zt. für müßig, nach einer Erklärungsmöglichkeit für das Zustandekommen der Ladungen zu suchen, da eine solche infolge der bisher sehr spärlichen Beobachtungen an Pigmentfarben doch sehr hypothetisch bleiben müßte. Vorerst bleibt nichts übrig, als sich mit der Tatsache des Vorhandenseins von elektrischen Ladungen der Pigmentteilchen und teilweise der dispersen Lackteilchen abzufinden.

Was nun das eigentliche Absetzproblem betrifft, so ist Verf. der Ansicht, daß der mehr oder weniger starke Grad des Absetzens in Emaillen durch 3 Faktoren bestimmt ist.

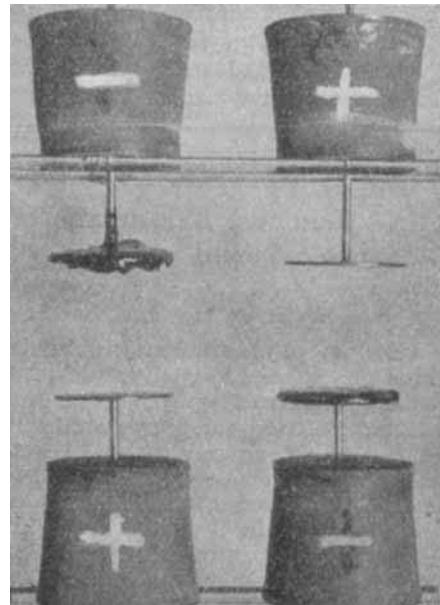


Abb. 8.

### 1. Die Gravitation.

Infolge der Gravitation unterliegen alle untersuchten Pigmente in den untersuchten Bindemitteln einer mehr oder weniger schnellen Sedimentation, welche in erster Annäherung durch das Stokessche Gesetz geregelt ist.

### 2. Die elektrische Ladung.

Diese tritt als hemmender Faktor für die Ausbildung fester Bodensätze auf, da die gleichnamige elektrische Ladung eine Vereinigung der Teilchen zu verhindern sucht. Hierbei ist darauf hinzuweisen, daß die Pigmente durchweg polydispers sind. Bei den größeren Partikelchen wird die Masse der Teilchen bereits so groß, daß sehr wahrscheinlich die Wirkung der Ladung nicht mehr stark in Erscheinung tritt. Wenn sich zwei gleichnamig geladene grobe Teilchen aufeinander zu bewegen, so wird wahrscheinlich die elektrische Abstoßung nicht ausreichen, um die kinetische Energie der Teilchen zu überwinden und somit eine Berührung der Teilchen zu verhindern. Je kleiner die Teilchen des Pigments sind, um so mehr tritt die Masse in den Hintergrund und die elektrische Ladung der Teilchen in den Vordergrund. Bei den feinen Teilchen kann also fraglos die elektrische Ladung eine hervorragende Rolle spielen.

<sup>3)</sup> Farben-Chemiker 4, 10 [1933].

### 3. Die Adsorption.

Es ist unter allen Umständen damit zu rechnen, daß die Pigmentteilchen nicht frei herumschwaben, sondern von Adsorptionsschichten bzw. Hüllen umgeben sind. Von der Beschaffenheit dieser Hüllen wird es nun mit großer Wahrscheinlichkeit abhängig sein, ob mehrere Teilchen, wenn sie zusammenstoßen, fest aneinander haften bleiben, oder ob sie sich relativ leicht wieder von einander trennen lassen, z. B. durch mechanisches Rühren. Man könnte sich z. B. durchaus vorstellen, daß Pigmentteilchen, welche harzartige Körper adsorbieren, auch wesentlich stärker aneinander haften, als wenn die Adsorptionsschichten bzw. Hüllen aus beispielsweise Leinölfettsäure bestehen.

Der Frage der Adsorptionsschichten wird wahrscheinlich auch aus folgendem Grunde eine ganz hervorragende Bedeutung zukommen. Bei der Sedimentation der polydispernen Pigmente sedimentieren die gröberen Teilchen schneller als die feineren. Beim Absinken werden daher die gröberen Teilchen auf die langsamer sinkenden feinen Teilchen stoßen und diese durch die Adsorptionsschicht fest an sich binden. Es tritt also auf diese Art und Weise eine stetige Vergrößerung der Aggregate ein, welche mit immer mehr zunehmender Geschwindigkeit sedimentieren.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Keramische Gesellschaft.

Hauptversammlung vom 15. bis 17. September 1935  
in Breslau.

Vorsitzender: Direktor Kabus, Berlin.

Die im physikalischen Hörsaal der Technischen Hochschule abgehaltene Tagung wurde in Abwesenheit des durch plötzliche Erkrankung verhinderten Vorsitzenden Geh. Regierungsrat Fellinger durch seinen Stellvertreter eröffnet, der neben mehr als zweihundert deutschen Fachgenossen zahlreiche Teilnehmer aus dem Auslande, besonders aus Schweden und der Tschechoslowakei, willkommen heißen konnte. Der vom Geschäftsführer der Gesellschaft, P. Knauf, erstattete Jahresbericht hob auch die rege Tätigkeit der verschiedenen Bezirksgruppen der Gesellschaft hervor und kündigte die Gründung einer thüringischen Bezirksgruppe an. Die Versammlung wählte dann einstimmig den Leiter der Englischen Keramischen Gesellschaft, Dr. J. W. Mellor, jetziger Vorstand des Untersuchungslaboratoriums der englischen feuerfesten Industrie, zum Ehrenmitglied der D. K. G. Nachdem Oberbürgermeister Dr. Fridrich im Namen der Stadt Breslau, der Gauleitung der NSDAP und der Regierung, ferner Prof. Dr. O. Krause, Breslau, als Vertreter des Rektors der Technischen Hochschule Breslau und zugleich im Namen der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie die Versammelten begrüßt hatten, ergriff der wissenschaftliche Leiter der D. K. G., Prof. Dr. Rieke, Berlin, das Wort zur Berichterstattung und wies u. a. eindringlich darauf hin, daß der Schwerpunkt der Tätigkeit der D. K. G. als technisch-wissenschaftlicher Gesellschaft in der praktischen Nutzbarmachung der gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse liege, was eine rückhaltlose Zusammenarbeit aller Mitglieder bedinge.

Hieran schlossen sich die Berichte der Obmänner der einzelnen Fachausschüsse; sie erstreckten sich vor allem auf die bei der Einfuhrbewilligung für ausländische Rohstoffe maßgebenden Gesichtspunkte, die zunehmende Verwendung der beim Kaolinschlamm abfallenden Sande und die Herausgabe neuer Eigenschaftsblätter für deutsche Rohstoffe (Rohstoffausschuß: Dr.-Ing. A. Laubenheimer, Köthen), die Durchforschung des gesamten Gebietes der Glasuren zwecks Festlegung ihrer Eigenschaften für die einzelnen Warenartungen (Ausschuß für Feinkeramik: Prof. Dr. W. Steger, Berlin), zu empfehlende Verfahren zur rationellen Analyse, zum Aufschluß von Korund und Zirkoniumverbindungen, zur Schnellbestimmung der Tonerde nach dem Oxychinolin-Verfahren, auch zur Prüfung feuerfester Leichtbausteine usw. (Materialprüfungs-

Verf. neigt zu der Ansicht, daß das mehr oder weniger schnelle und vor allen Dingen auch das mehr oder weniger feste Absetzen der Emaillen durch das Überwiegen bzw. Zurücktreten des einen oder anderen Faktors bedingt ist.

Bei den außerordentlich großen Grenzflächen von Pigment-Bindemittel-Systemen kommt diesen Grenzflächen und ihren Eigenschaften eine ganz überragende Bedeutung zu. So befruchtend die Kolloidchemie fraglos für die Anstrichforschung sein kann, so heißt es doch — wie die vorliegende Studie zeigt — in der Anwendung kolloid-chemischer Gesetzmäßigkeiten auf Pigment-Bindemittel-Systeme außerordentlich vorsichtig zu Werke zu gehen.

[A. 88.]

### Berichtigung.

### Neue maßanalytische Bestimmung des Aluminiums<sup>1)</sup>.

Von Studienrat W. Daubner.

In meiner Arbeit muß es auf Seite 589, 13. Zeile von unten heißen: „Zur Bereitung einer Lösung von tertiärem Ammoniumarseniat, deren Gehalt an Arsenpentoxyd 2,56% betragen soll..... usw.“ und nicht, wie irrtümlich angegeben, 0,9%.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 48, 589 [1935].

ausschuß: Dr. Pulfrich, Berlin), schließlich auf die Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit und anderer Eigenschaften feuerfester Bausteine (Feuerfester Ausschuß: Dr. H. Ackermann, Berlin).

Die Inhalte der am 15. und 16. September gehaltenen Vorträge waren den verschiedensten Gebieten der Keramik entnommen.

Prof. Dr. O. Krause, Breslau: „Die Einflüsse des keramischen Brandes auf Struktur, Sinterung und Eigenschaften keramischer Erzeugnisse.“

Nach Erläuterung der Begriffe „Strukturänderungen“ und „Sinterungsvorgänge“ wurde über planmäßige Untersuchungen berichtet, durchgeführt an Massen, die weitgehend bekannt, d. h. aus reinsten Rohstoffen hergestellt waren. Zum Brennen der Masseproben diente ein Ofen mit Molybdändrahtwicklung, dessen Temperatur genau einstellbar und dessen Atmosphäre aus synthetisch hergestellten Rauchgasen mit oder ohne Zusatz von Feuchtigkeit zusammengesetzt wurde. Gearbeitet wurde mit drei Versuchsmassen aus 50% Porzellanerde von Zettlitz und verschiedenen Mengen Feldspat und Quarz. Es zeigte sich, daß der Reaktionsverlauf von der Brenndauer und der Massenzusammensetzung abhängt. Die Auflösung des Quarzes erfolgte in allen drei Massen gleichmäßig in logarithmischer Abhängigkeit von der Zeit, unabhängig von der Feldspatmenge, auch unabhängig von etwa in der Ofenatmosphäre vorhandenem Wasserdampf. Zur Untersuchung des Kristallaufbaues wurde das Verfahren von Rosiwal benutzt. Von 1100° an ist die Gesamtmenge des Mullits bei verschiedenen hohen Temperaturen die gleiche, und es ändert sich nur die Textur der Masse, d. h. die Mullitkristalle wachsen. Verschieden zusammengesetzte Ofenatmosphären haben auf das Wachstum der Kristalle keinen Einfluß. Spezifisches Gewicht, Schwindung und Porosität der unter verschiedenen Brennbedingungen erhaltenen Massen wurden bestimmt, wobei sich gewisse Gesetzmäßigkeiten ergaben. Bei Temperaturen oberhalb 1300—1400° spielt bei der Sinterung der Massen auch ihre Viscosität eine gewisse Rolle. Die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre hat auf den Sinterungsvorgang nur bei den weniger hohen Temperaturen von 1000 bis 1100° Einfluß, weil dann durch Reduktion der Flüssigkeitsgehalt erhöht wird. Um eine rein weiße Brennfarbe zu erzielen, muß die Brenntemperatur so hoch wie möglich sein. Zu lange Brenndauer beeinflußt die Festigkeit ungünstig. Das Optimum der Brenntemperatur in bezug auf größte Druckfestigkeit dürfte bei den untersuchten Massen zwischen 1300 und 1400° liegen. Die Untersuchung erstreckte sich auch auf Kalksteingut- und Steatitmassen sowie den Einfluß der Brennatmosphäre