

Über ölfreie und Wasser-in-Öl-Emulsionen*)

Von Prof. Dr. HANS WAGNER und

Dr.-Ing. GEORG FISCHER

37. Mitt. aus dem Forschungsinstitut

für Farbentechnik, Stuttgart

Eingeg. 20. Juni 1936

Durch die Einführung der an emulgierten Öl- und Lackstoffen reichen Emulsionsbindemittel („Wasserlacke“) hat die Technik dieser Anstrichstoffe schon vor der Ölverknappung einen starken Auftrieb erfahren und sich insbes. für den Innen- und Außenanstrich von Putzen durchgesetzt. Nachdem durch die „Verordnung 12“ für diese Untergründe, sofern sie noch nicht gestrichen waren, ölhaltige Bindemittel verboten waren, sind ziemlich rasch ölfreie Emulsionen im Handel erschienen; sie sind aber noch keineswegs so in der Praxis geprüft, daß man über ihren Wert ein endgültiges Urteil fällen könnte. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob es Proben gibt, die wenigstens eine bestimmte Kennzeichnung, Einteilung und vorläufige Bewertung ermöglichen. Für die ölhaltigen Emulsionen haben die Verfasser solche Wege bereits gewiesen¹⁾.

Eine Prüfung der heute im Handel befindlichen Stoffe, soweit ihr Preis eine Allgemeinverwendung für den Putz-Außenanstrich gestattet, ergibt, daß sie neben dem Emulgator in der Hauptsache Wachskörper und daneben geringe Mengen synthetischer und anderer Filmbildner, wie Latex, Chlorkautschuk, Acrylharze, Vinylharze, Phenolharze enthalten. Wachs ist dabei als rein physikalischer Begriff aufzufassen und es ist mit Absicht dem Wachskörper der Filmbildner gegenübergestellt, weil weder die echten Wachse noch die Mineralwachse Xerogele ergeben, wie sie von einem Anstrichstoff zu erwarten sind. Sowohl aus Wachslösungen wie aus Wachsseifen und Wachsemulsionen entsteht beim Verdunsten der wäßrigen Phase bzw. des Lösungsmittels im wesentlichen eine unelastische, temperatur- und lösungsreversible plastische Masse, die entweder von Kristallaten durchsetzt ist oder sogar überhaupt nur aus einem Kristallbrei besteht und demzufolge dazu neigt, sich in Richtung der blättchen- oder schuppenartigen Kristallgebilde zu verschieben oder auseinanderzufallen. Weder der als Schutzkolloid in der wäßrigen Phase vorhandene Leim noch geringe Mengen der oben erwähnten, kohlenwasserstoff- oder esterlöslichen Filmbildner vermögen an dieser Grundbeschaffenheit etwas zu ändern. Die im Anschluß an die früher¹⁾ vorgeschlagene Bezeichnung CL-Film genannten Emulsionsfilme aus leimhaltigen Wachsemulsionen sind also gekennzeichnet durch eine vorwiegend kristalline Struktur von äußerst geringer Elastizität, mäßiger bis schlechter Haftfähigkeit und geringer Teilchenkohäsion und dadurch bedingter Neigung zum Zerfall. Durch diese für ein Anstrichmittel ungünstigen Eigenschaften ist die Anwendung beschränkt auf den Innenanstrich auf noch nicht gestrichenem Putz und auf den Außenanstrich bei ausgesprochen unebenem und porigem Untergrund. Anstriche auf gehobeltem Holz im Freien platzen nach 8 Tagen bis 4 Wochen entlang den engporigen Spätholzzonen vollständig ab.

Bei größerem Gehalt an Filmbildnern können sich u. U. die elastischen Eigenschaften des eigentlichen Film-

bildners mit den plastischen Eigenschaften der Wachskristallitate günstig vereinen, und es kann auch eine etwaige ungenügende Wasserechtheit des Films verringert werden. Der so entstehende Film (HC-Film oder bei Gegenwart namhafter Mengen von Leimstoffen in der wäßrigen Phase der Emulsion CL-Film) ist in seinen Eigenschaften dem früher als HL bezeichneten Film ähnlich. Es wird ein typischer Lackfilm sein, eine zum Gel erstarrte intermicellare Flüssigkeit, durch welche sich das in diesem Fall mit Wachskristalliten durchsetzte Micellargerüst der Leimstoffe- und nichtflüchtigen Emulgatoren zieht. Sind die Filme, die aus den kurzweg als Harzstoffe bezeichneten Filmbildnern der genannten Art entstehen, an sich mechanisch widerstandsfähig, quellsicher, wasserfest, elastisch, so werden auch die Filme der Emulsionen dieselben Eigenschaften zeigen, sofern diese Filmbildner in genügender

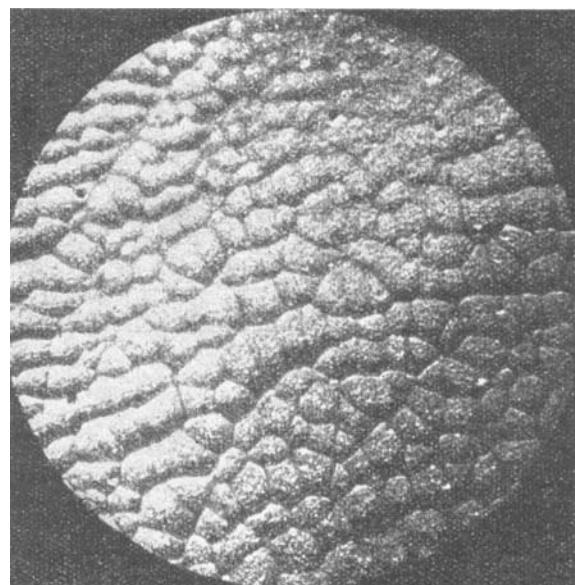


Abb. 1. Film einer Vinylharz und Wachs enthaltenden Emulsion. Oberflächenaufnahme. 250fach vergrößert.

Menge zugegen sind. Die Herstellung dieser ölfreien Emulsionen ist allerdings noch viel zu teuer; außerdem ist es trotz vorzüglicher Emulgatoren und Benetzer noch kaum möglich, die vom Verbraucher gewünschte Beständigkeit der Emulsion selbst und die nötige Verstreichbarkeit und Verdünnbarkeit zu erreichen, weil der Lackkörper dieser Emulsionen nicht unmittelbar, sondern in Lösung emulgiert wird.

Die geschilderten Verhältnisse werden durch Abb. 1—3 verdeutlicht. Abb. 1 zeigt eine Hellfeldoberflächenaufnahme einer wachshaltigen Vinylharzemulsion mit deutlich wabenartigen Bildungen, die zeigen, daß hier eine Gelstruktur zum Ausdruck kommt, die sich durch die Wachskristallitate durchzieht und den mechanischen Charakter des Films bedingt. Wir haben in diesem Fall einen HL-Film mit

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 9. Juli 1936.

¹⁾ H. Wagner u. E. Pabst, Farben-Ztg. 40, 1245 [1935].

ganz besonders, vom praktischen Standpunkt aus vielleicht übermäßig ausgebildeter H-Struktur.

In den Abb. 2 und 3 sind 4 Emulsionsfilmquerschnitte einander gegenübergestellt, eine reine Wachsemulsion, eine vorzugsweise Wachs enthaltende Emulsion und zwei typische HL-Filme (Alkydal- und Albertolemulsion). Auf Abb. 2 erkennt man die sehr einheitliche fast klare Schicht der beiden „Wasserlackfilme“ und ebenso die blätterige Struktur der Wachsfilme. Auf Abb. 3 sind dieselben Filme im polarisierten Licht dargestellt. Man erkennt den kristallinen Charakter der Wachsfilme, während die HL-Filme nur mit wenigen Kristallisaten durchsetzt sind.

Neben den Versuchen zur Herstellung eines völlig ölfreien Anstrichs sucht man auf dem Gebiete der ölhaltigen Emulsionen u. a. auch durch Verwendung von **Wasser-in-Ol-Emulsionen** Öl zu sparen. Solche Emulsionen sind an sich nicht neu; *Ruhrmann*²⁾ vertritt die Ansicht, daß *van Eyck* sich solcher Emulsionen bedient hat. In die moderne Malerei wurden sie durch *Lindmar*³⁾ eingeführt,

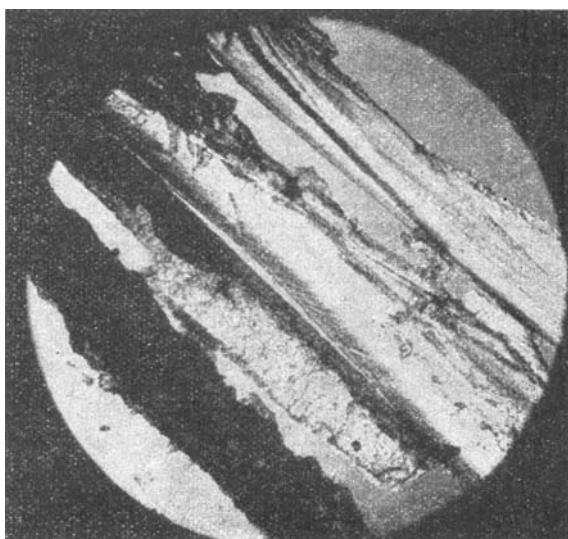


Abb. 2. Querschnitte von Emulsionsfilmen. Links 2 wachshaltige, rechts zwei Wasserlackfilme. Hellfeld, 250fach.

in der Anstrichtechnik erschienen sie schon vor rund 10 Jahren. Bei diesen Emulsionen enthält die wässrige Phase namhafte Mengen Leimstoffe, deren Wabenstruktur vielleicht der Haltbarkeit auf der Leinwand oder im Innenraum förderlich ist. Die ölsparenden WO-Emulsionen, die neuerdings im Handel erscheinen, sind aber so arm an Leimstoffen oder hydrophilen Emulgatoren, daß diese jedenfalls zu Wabebildung keinen Anlaß geben können.

Aus theoretischen Erwägungen heraus wurde der Wert solcher Emulsionen für den Anstrich, und vor allem Außenanstrich, stark bezweifelt bzw. die Ansicht vertreten, daß eine durch HL-Filmbildung, also Phasenumkehr, gekennzeichnete OW-Emulsion zu denselben Filmen führen müsse. Praktische Versuchsergebnisse zeigten, daß sich entsprechend bereitete WO-Emulsionen bei der Bewitterung zum mindesten nicht schlechter verhielten als Öl-Regelanstriche.

Die Filmbildung solcher mit geringen Mengen hydrophiler Emulgatoren hergestellter Emulsionen zeigt keine Wabebildung. Beim Trocknen der reinen Emulsionen treten Wassertröpfchen aus der geschlossenen Ölschicht aus und verdunsten. Das zurückbleibende Wasser (7—10%) zieht die hydrophilen Anteile der Ölphase an sich und

bildet Agglomerate mit ihnen, die regellos durch die Schicht durchgelagert sind und häufig Kugelgestalt besitzen. Unter bestimmten Umständen und bei Gegenwart bestimmter Emulgatoren, z. B. Seifen, kann es dabei zu einer gewissen

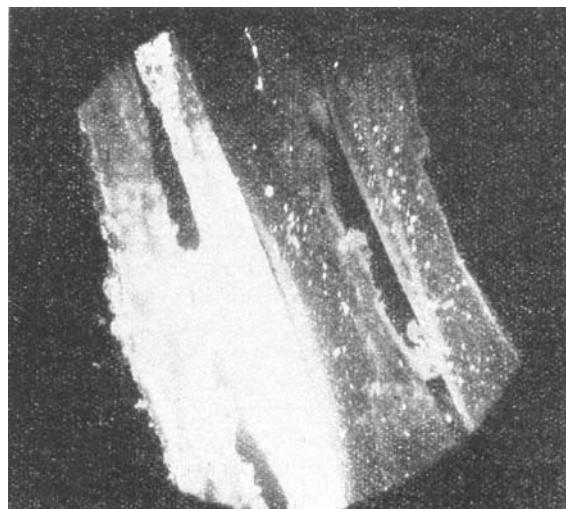


Abb. 3. Dieselben Querschnitte in polarisiertem Licht.

losen Orientierung kommen, die entfernt an netzartige Gebilde erinnert (Abb. 4).

Die WO-Emulsionen der besprochenen Art unterscheiden sich von den OW-Emulsionen durch die Art der Trocknung, die Lichtreflexion der getrockneten Filmoberfläche, das Verhalten gegen Wasser und die Wasserdurchlässigkeit. Auf die beiden letzten Eigenschaften, die sich sehr leicht feststellen lassen, läßt sich eine Systematik der Emulsionsfilme gründen. Alle aus OW-Emulsionen entstehenden Filme sind gekennzeichnet durch das Vorhandensein eines aus der wässrigen Phase entstandenen

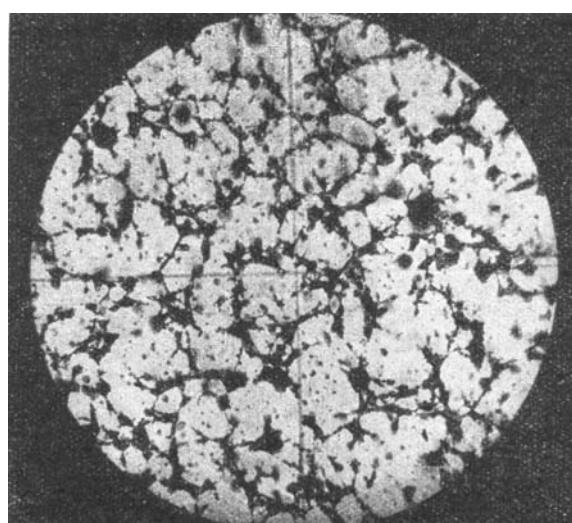


Abb. 4. Struktur eines „Films aus WO-Emulsion.“

Gerüstes, dessen Verhalten gegen Wasser den ganzen Film beeinflußt. Bei den öl- oder überhaupt emulgat-armen L-Filmen ist die Haltbarkeit durch die des Emulgators und Schutzkolloids bestimmt. Diese Stoffe bilden ein ausgesprochenes Wabengerüst, das je nach der Reversibilität des Leimstoffes mehr oder weniger rasch durch Wasser in die ursprüngliche Emulsion zurückverwandelt, damit weiß gefärbt und vom Untergrund gelöst wird. Der aus

²⁾ Techn. Mitt. Malerei 1934, 41.

³⁾ D. R. P. 482137.

brechenden Emulsionen entstehende OL-Film besteht aus einer Leimgerüstgrundschicht und einer nur stellenweise von Leimnetzen durchzogenen Öloberschicht und wird durch seitlich in die Grundsicht eindringendes Wasser milchig.

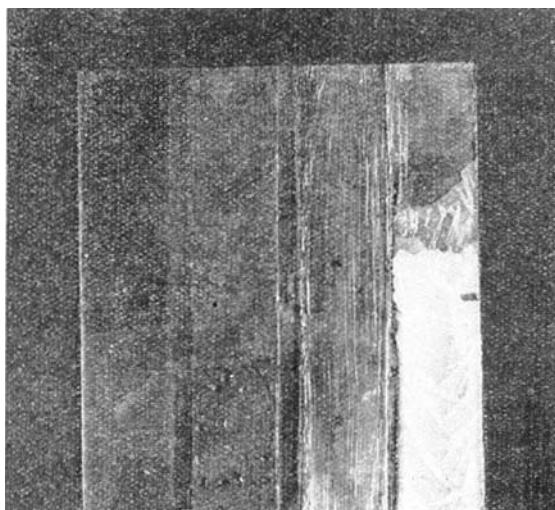


Abb. 5. Wasserprobe von Emulsionsfilmen.
Von links nach rechts: Film aus WO-Emulsion, OL-Film, HL-Film, L-Film, die letzten drei aus OW-Emulsionen.

und vom Untergrund abgelöst. Der in gewissem Sinne Phasenumkehr zeigende HL-Film ist durch die ganze Schicht von einem netzartigen, aber nicht durchweg ununterbrochenen Leimgerüst durchzogen, das die auch hier trotz der Phasenumkehr noch vorhandene Wasserbenetzung barkeit bedingt, die sich in langsamer Trübung ohne Ablösung vom Untergrund äußert. Bei den von den Verfassern geprüften, an Emulgatoren armen WO-Emulsionen ist, wie oben beschrieben, wohl unter bestimmten Umständen ein ganz lockeres, vielfach durchbrochenes, aus den nicht-flüchtigen hydrophilen Anteilen und dem zurückgehaltenen Wasser bestehendes Gerüst vorhanden, das vielleicht mit einem vielfach durchlöcherten beschädigten Netz verglichen werden kann. Aber auch wenn dieses unvollständige Netz vorhanden ist, was ja nur in besonderen Fällen zutrifft, ist es derart von der Ölphase eingehüllt, daß keine freien Enden bis zur Oberfläche kommen. So ist erklärlich, daß sich solche Filme beim Einstellen in Wasser wie die aus reinem Öl gebildeten Filme verhalten, d. h. sie trüben sich erst nach Stunden, wogegen bei allen OW-Emulsionen sofort oder innerhalb weniger Minuten starke Trübung eintritt (Abb. 5).

Ganz entsprechend verhalten sich die Emulsionen bei der Wasserdurchlässigkeitsprobe auf Zinkblech nach Betupfen mit Cadmiumsulfat. Der L-Film und fast ebenso der Cl-Film sind in Sekunden mit ausgeschiedenem Cadmium bedeckt, beim OL-

Film tritt Ausscheidung von Cadmium innerhalb 5 min an denjenigen Stellen ein, wo das Leimgerüst durch die Öloberschicht durchreicht, beim HL-Film und beim HCl-Film tritt innerhalb derselben Zeit eine Cadmiumausscheidung ebenfalls an denjenigen Stellen ein, an denen durch an die Oberfläche tretende Leimnetze eine wasserdurchlässige Verbindung mit dem Untergrund möglich ist. Beim WO-Emulsionsfilm dagegen kann eine Cadmiumausscheidung bis zur Verdunstung der Cadmiumlösung nicht beobachtet werden.

Wird die oben beschriebene Wasserlagerung mehrfach wiederholt, so tritt die Trübung der Filme aus WO-Emul-

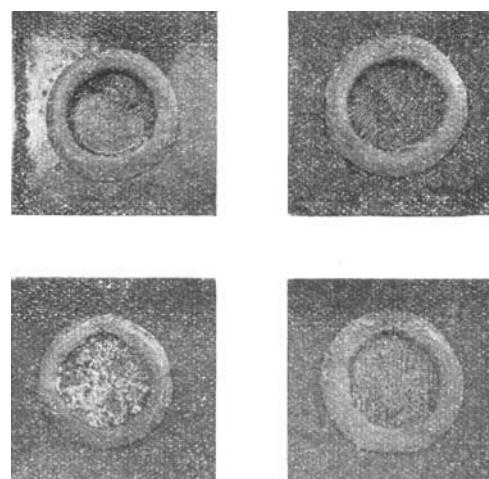


Abb. 6. Durchlässigkeitsprobe von Emulsionsfilmen. Oben: Ölfilm, WO-Film. Unten: HL-Film, OL-Film.

sionen doch rascher ein als bei reinen Ölfilmen. Die WO-Filme als „ölgleich“ zu bezeichnen, ist demnach nicht berechtigt; doch muß man ihnen die Bezeichnung „ölartig“ zuerkennen.

Die a. a. O. gegebene Systematik der Emulsionsbindemittel für Anstrichzwecke läßt sich auf Grund dieser

Übersichtstafel.

	Öl-in-Wasser-Emulsionen				Wasser-in-Öl-Emulsion	Öl
	1. ölarme Casein-emulsion	2. wachsreiche Casein-emulsion	3. öleiche brechende Emulsion	4. öleiche Alkydal-emulsion	5. Standölemulsion m. alkal. Emulgator	6. Standöl wie zu 5. verwendet
Art der Film-bildung	L-Film	Cl-Film	OL-Film	HL-Film	WO-Film	O-Film
Glanz des Films	4%	14%	12%	12%	25—34%	36%
Lichtdurchlässigkeit des Films	90%	82%	94%	93,5%	99,5%	99,5%
Ritzhärte des getr. Films..	200 g	350 g	300 g	520 g	500—580 g	350 g
Wasserlage-rungsprobe ..	sofort weiß, ganz abgelöst	nach 1 min weiß, nicht quellend	nach 1/2 min weiß, streifig, nach 4 min abgelöst	nach 1/2 min schwach weißlich, nicht ablösbar	nach 2 h schwach weißlich, nicht abgelöst	nach 3 h schwach weißlich, ablösbar
Wasserdurchläs-sigkeitsprobe	sofort starke Cd-Aus-scheidung	nach 30 s Cd-Aus-scheidung	nach 5 min zieml. Cd-Ausscheidung	nach 5 min geringe Cd-Ausscheidung	keine Cd-Ausscheidung	keine Cd-Ausscheidung
Struktur*) des Films.....	wenig krist. Anteile	fast ganz kristallin	wenige kristalline Anteile	praktisch keine krist. Anteile		

*) Die Angaben bezüglich Struktur gelten nur für solche Emulsionen, die kein Holzöl enthalten. Bei Holzölgegenwart ist stets starke Kristallbildung (β -Eläostearinsäureglycerid) festzustellen.

Beobachtungen unter Einbeziehung der WO-Emulsionsfilme etwa wie folgt erweitern:

A. Filme aus OW-Emulsionen.

(Wobei O allgemein als hydrophobes Emulgat aufzufassen ist.)

I. Leim- oder L-Filme, entstehend aus ölarmen OW-Emulsionen, gekennzeichnet durch Waben- oder wenigstens Netzstruktur, Wasserdurchlässigkeit, Reversibilität, vorzugsweise amorph.

Ia. C- oder Wachsfilme, entstehend aus Wachs-, seifen- und Wachsemulsionen, gekennzeichnet durch kristalline Struktur ohne Wabenbildung, wasserundurchlässig, irreversibel, wenig haftfähig.

Häufige Kombination: CL-Film.

II. Z- oder Zwischenfilme, entstehend aus ölfreien OW-Emulsionen, durch Phasenumkehr oder „Brechen“ in ölfähige, aber doch noch Netzstruktur zeigende Filme übergehend, vorzugsweise amorph, partiell hydrophob, partiell reversibel.

IIa. OL- oder gebrochene Filme, zweischichtig, Oberfläche ölfähig, Unterschicht L-Film.

IIb. HL-Filme, einheitliche Schicht mit schwachem, aber erkennbarem Netzgerüst.

B. Filme aus WO-Emulsionen.

III. O- oder ölfähige Filme, amorph, ohne mikroskopisch wahrnehmbare Orientierung, vom reinen Ölfilm durch Gegenwart

hydrophiler Anteile, von den Filmen I bis II durch das Fehlen der Netzstruktur gekennzeichnet.

Die mikroskopische Feststellung der Zugehörigkeit der Filme zu den einzelnen Gruppen ermöglicht eine gewisse Haltbarkeitsvoraussage, die für den L-Film ausgesprochen ungünstig ist, sofern wir den Außenanstrich in Betracht ziehen, ebenso für den C-Film, jedoch aus ganz anderen Gründen und in anderer Hinsicht. Die Haltbarkeitsaussichten der Z-Filme sind wesentlich günstiger, und unter ihnen vornehmlich die des HL-Films, und diese Emulsionen werden in Zukunft noch mehr als bisher zu den unentbehrlichen Anstrichstoffen gehören, besonders natürlich, wenn sie ölfrei sind wie z. B. die HC- bzw. HCL-Filme. Schließlich aber ergibt sich für den O-Film eine besondere Haltbarkeit, die uns die von mancher Seite gemachten praktischen Erfahrungen verstehen hilft, und man darf daher an dieser Form des Ölsparsens nicht achtlos vorübergehen, wenn auch in den meisten Fällen die mit Wasser verarbeitbare OW-Emulsion den technischen Vorrang haben wird. [A. 136.]

Döbereiners katalytische Sendung*)

Von Dr.-Ing. ERICH THEIS,

Mannheim

Eingeg. 6. Juli 1936

Als vor einer Anzahl von Jahren der damalige Leiter des Forschungslaboratoriums Oppau der I. G. Farbenindustrie, Dr. Mittasch, den Plan gefaßt hatte, den Werdegang der katalytischen Forschung von ihren Anfängen an bis zu dem Zeitpunkt der ersten großtechnischen Anwendung in einem Buche niederzulegen, und als er dabei mich zu seinem Mitarbeiter gewählt hatte, handelte es sich darum, altes, teilweise längst vergessenes Erfahrungs- und Gedankengut zugänglicher zu machen und Dinge von bleibendem Wert in die Erinnerung zurückzurufen¹⁾.

Wenn ich jetzt über einen Ausschnitt aus jenem geschichtlichen Werdegang sprechen soll, so möchte ich Ihre Aufmerksamkeit auf einen Mann richten, der, am Anfang der Entwicklung der Katalyse stehend — diesen Namen trug sie aber damals noch nicht —, auf uns bei unserer historischen Arbeit einen großen Eindruck gemacht hat, auf eine vorbildliche Forscherpersönlichkeit, der die Menschenkenntnis eines Goethe und die Unvoreingenommenheit eines Karl August von Weimar den Weg frei gemacht hatten vom stellungslosen, nicht promovierten Apotheker gehilfen zum angesehenen Professor der Chemie in Jena: Johann Wolfgang Döbereiner (1780—1849).

Johann Wolfgang Döbereiner ist in der Geschichte der Chemie bekannt durch seine zahlreichen wertvollen Arbeiten über die Platinmetalle und über viele Gegenstände auf anorganischem, organischem und analytischem Gebiet; er ist weiteren Kreisen bekannt durch seine Gedanken zum System der chemischen Elemente — seine Triaden —; sein Name ist aber vor allem der Nachwelt geläufig im Zusammenhang mit der Katalyse, jenen oft genug als Wunder der

Chemie empfundenen Erscheinungen, die über eine einfache stöchiometrische Wechselwirkung der Stoffe weit hinausgehen und die vor hundert Jahren — 1835 — von Berzelius unter einem gemeinsamen Namen — eben dem Namen „Katalyse“ — zusammengefaßt worden sind.

Döbereiner war es, durch den zum ersten Male die Fachwelt einer Erscheinung dieser Art gewahr wurde, und zwar in seiner Entdeckung über „höchst merkwürdige“ Wirkungen des Platins.

Das war im Jahre 1823.

Wir wissen heute, daß schon vor dieser Entdeckung bei verschiedenen Gelegenheiten Forscher auf katalytische Erscheinungen gestoßen waren. Wir entsinnen uns, daß schon lange vorher — 1806 — sogar der Zwischenreaktionsmechanismus einer Katalyse aufgedeckt worden war, nämlich in der viel genannten Untersuchung von Desormes und Clément über die sauerstoffübertragende Rolle des Stickoxyds bei dem — in seinen Anfängen bis ins 17. Jahrhundert zurückgehenden — Schwefelsäure-Bleikammer-Verfahren. Es sei ferner daran erinnert, daß es damals schon längst bekannt war, Äthyläther aus Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure zu gewinnen; daß die Verzuckerung von Stärke durch verdünnte Säuren bereits 1781 von Parmentier durchgeführt worden war; daß Scheele 1782 die Veresterung organischer Säuren mit Hilfe von Mineralsäuren und die Verseifung von Estern mittels Alkali und Säure aufgefunden hatte; daß Priestley 1783 und Deimann und Mitarbeiter, die bekannten „holländischen Chemiker“, 1795 sich mit der Bildung von Äthylen aus Alkoholdampf beim Überleiten über erhitzte Tonerde beschäftigten und van Marum, der Entdecker der Verflüssigung des Ammoniaks, 1796 die Abspaltung von Wasserstoff aus Alkoholdampf an glühendem Kupfer untersuchte; daß schon Thénard 1813 — und nicht einmal als erster — die Zersetzung von Ammoniak an Eisen studierte und Gay-Lussac 1815 die Spal-

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Geschichte der Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 10. Juli 1936.

¹⁾ Mittasch u. Theis: Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse, Berlin 1932.