

Reduktionswirkung des beim Sc verwendeten sehr verdünnten Sr-Amalgams erklären. In Spalte 8 und 9 sind die reduzierten Erden in Milligramm und als Prozent der Gesamtmenge der eingeschlossenen Erden angegeben. In Spalte 9 spiegeln die Prozentsätze an zweiwertigen Erden die Stabilitätsbereiche der zweiwertigen Formen wider (vgl. Tab. 1, Spalte 7). Vom Eu mit dem größten Stabilitätsbereich des zweiwertigen Ions sind mindestens 90% der Gesamtmenge in zweiwertiger Form im Sr-Sulfat vorhanden. Ob die fehlenden 10% reoxydiert sind oder ob sie noch von der Lösung her dem Sr-Sulfat mechanisch anhaften, ist ungewiß. Vom Element mit dem nächst größten Stabilitätsbereich — dem Yb — sind 80% in Form von Yb^{II} im Sr-Sulfat enthalten. Danach folgt das Sm mit 70%,

darauf die Erden Sc und Gd, die in der Stabilität ihrer zweiwertigen Stufen zwischen Eu, Yb, Sm und den übrigen Erden stehen, mit 30 und 15%. Schließlich folgen Ce, Pr und Nd mit 4—5%. Die im Sr-Sulfat eingebauten Erden(II)-sulfate sind so stabil, daß sie meist sogar die Umwandlung des einhüllenden Sr-Sulfats in Carbonat durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung überstehen. Bei dieser Umwandlung treten bei einigen zweiwertigen Erden auffallende Farbreaktionen ein, die in Spalte 10 wiedergegeben sind.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß sich nach der beschriebenen Methode von allen Erden zweiwertige Formen darstellen lassen werden. Untersuchungen in dieser Richtung werden zurzeit ausgeführt. [A. 88.]

Der Einfluß der Werkstoffumstellung auf die Pigmentfragen*)

Von Prof. Dr. HANS WAGNER, Stuttgart

Eingeg. 2. Juli 1937

Als typisches und gleichzeitig vielleicht wichtigstes Beispiel der Werkstoffersparnis ist die Einführung der **Mennigever Schnitte** zu nennen. Theoretische Gründe sprechen sowohl dafür wie dagegen. An Quellproben kann man die Beobachtung geringerer Quellfähigkeit der Mennigever-Spat-Verschnitte machen und daraus unter Beibehaltung der heute von mancher Seite so sehr angegriffenen Seifenbildungstheorie auf eine der Filmverfestigung besonders günstige Lagerung und Art der Seifenbildung schließen¹⁾. Als Gegen Gründe lassen sich einerseits die Gefahr der Störung einheitlicher Filmbildung durch die groben Spatkristalle, andererseits die erhöhte Lichtdurchlässigkeit²⁾ anführen. Der praktische Freilagerversuch aber ergibt eine Bestätigung der für den Mennigever-Spat-Verschnitt sprechenden Gründe, und zwar bis zu einem Spatzusatz von 50%. Eine zweijährige Bewitterung, die im Auftrage des Fachausschusses für Anstrichtechnik in Stuttgart, Leverkusen und Kirchmöser durchgeführt wurde, ergab für Mennigever und Mennigever Schnitt 50%ig ohne Deckanstrich folgende Rostgrade:

	Stutt- gart	Lever- kusen	Kirch- möser
Mennigever, rein, in Leinölfirnis ..	1	0	0
Mennigever, rein, in Alkydalbinde- mittel	0—1	1	1—2
Mennigever Schnitt in Leinölfirnis	0	0	0
Mennigever Schnitt in Alkydal- bindemittel	0	0—1	0

Obwohl bei der Schichtdicke dieser zweimaligen Anstriche, die bei Mennigever rein 40—50 μ und bei Mennigever Schnitt 60—80 μ beträgt, mit UV-Durchlässigkeit bestimmt zu rechnen ist, scheint nach diesem Ergebnis die Gefahr der Filmzerstörung und Peroxydbildung durch UV-Strahlung recht gering zu sein. Dennoch ist es vorteilhaft, an Stelle von Schwerspat Deckpigmente wie Bleischachtofenschlacke, Hammerschlag oder Siliciumcarbid oder noch einfacher einen kornfeinen Schwerspat zu verwenden, wie er heute als Emulsionsspat in den Handel gebracht wird und unten noch besprochen wird.

Beim Hammerschlag, der zur Herstellung der Mennigever V 75 verwendet worden ist, ist zu unterscheiden zwischen dem diesen Namen allein mit Recht tragenden, in den Walzwerken anfallenden und durch Glühen von Fett und Kohlenstoff befreiten Werkstoff und dem natürlichen Magnetit, der irrtümlicherweise in gemahlenem

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt (Main) am 8. Juli 1937.

1) H. Wagner in Büchern der Anstrichtechnik I, VDI-Verlag, Berlin 1936, S. 37; H. Wagner, Fachvorträge der 74. Hauptversammlung des VDI, Berlin 1936, S. 147.

2) H. Wagner, Farben-Ztg. 42, 664 [1937].

und auf magnetischem Wege unvollkommen von Gangart befreitem Zustand auch als Hammerschlag in den Handel gebracht wird. Obwohl der geglühte Hammerschlag ebenso wie der Magnetit das Spinelgitter zeigt und auch ferromagnetisch ist, sind beide anstrichtechnisch doch nicht gleichartig, und es zeigt sich, daß Hammerschlagfarben besseren Verlauf haben —, und die Filme glatter werden und eine stärkere Haftfähigkeit besitzen. Die Stabilität gegen Oxydation ist aber bei beiden dieselbe, sofern im Hammerschlag wirkliches Eisen(II, III)-oxyd und nicht nur ein Gemisch von FeO und Fe_2O_3 vorliegt. Unter dem Einfluß der schwefeligen Säure der Kurzprüfungen läßt sich aber bei Hammerschlag, Magnetit und auch Schachtofenschlacke eine allmähliche Oberflächenoxydation feststellen.

Bei Freilagerversuchen konnte das vom Verfasser allerdings noch nicht beobachtet werden, ein neuer Beweis dafür, daß die Kurzprüfung anders verläuft als die Naturbewitterung. Obwohl Verfasser selbst einen kombinierten Kurzprüfungsgang vorgeschlagen hat³⁾, der Haftfähigkeit, Lichtdurchlässigkeit, pH -Wert, Quellung, Passivierungswirkung und strenge Unterscheidung zwischen Eignung zum Deck- und zum Grundaufstrich berücksichtigt, sowie die Heranziehung weiterer bewährter Kurzprüfmethoden, z. B. der nach Roßmann, muß doch erneut vor einer Bewertung von Rostschutzpigmenten auf Grund der Kurzprüfung allein gewarnt werden. Bei einer Kurzprüfung, die wir anstellt und in die so ziemlich alle neuerdings angebotenen Rostschutzfarben einbezogen waren, versagten z. B. alle eisenoxydhaltigen Pigmente ohne Ausnahme nach 4- bis 6maligem Gang, während Mennigever und Mennigever Schnitt nach 10maligem Gang noch kaum angegriffen waren, ein Ergebnis, das ganz bestimmt mit der Naturbewitterung nicht übereinstimmt und vermutlich auf die Intensivierung der SO_4^{2-} -Wirkung zurückzuführen ist. Daß in der Tat einzelne Sorten von Eisenoxyden, auch ohne Zinkweißzusatz, kaum hinter Mennigever zurückstehen, beweist die oben angeführte Versuchsreihe, bei der sich in Leinölfirnis folgende Rostgrade nach 2jähriger Bewitterung ergeben haben:

	Stutt- gart	Lever- kusen	Kirch- möser
Mennigever	1	0	0
Mennigever Schnitt	0	0	0
Eisenoxydrot 130 F	0—1	2	0—1
Eisenoxydrot 222	0	0	0
Eisenoxydrot aus Vitriol	0	0	1
Natürliches deutsches Eisenoxyd	1	4	4
Natürliches deutsches Eisenoxyd mit alkalischer Reaktion	2	3—4	3

Wenn man auf Grund dieser Freilagerversuche und auf Grund einer alle oben genannten Einzelpigmente umfassenden Kurzprüfung die hier aufgeführten Pigmente derart be-

*) H. Wagner, Korros. u. Metallschutz 18, 297 [1937].

wertet, daß 100 die völlige Haltbarkeit und Schutzwirkung und 0 das völlige Versagen bedeutet, so ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

	Bewertung nach 2jähriger Frei- lagerung	Bewertung nach Kurzprüfung
Mennige, rein	90	80
Mennigeverschnitt mit 50% Spat	95	70
Eisenoxydrot 222	90	25
Eisenoxydrot 130 F	85	30
Eisenoxydrot aus Vitriol	80	35
Eisenoxydschwarz	80	40
Natürliche Eisenoxydrot, alkalische Reaktion ...	70	50
Natürliche Eisenoxydrot, SiO ₂ -haltig	60	35

Nur Mennige zeigt demnach bei beiden Prüfungsarten ein gleich günstiges Ergebnis, während die Gesamtbewertung der Eisenoxyde im Naturversuch weit günstiger ist und insbes. die Überlegenheit der künstlichen Oxyde deutlich in Erscheinung tritt.

Beachtenswert ist das Verhalten der beiden deutschen Lahnoxyde, die sich nur durch ihren Alkaligehalt unterscheiden. Während die alkalische Sorte zwar auch im Freilagerversuch besser ist als die neutrale, aber doch mitsamt dieser recht niedrige Bewertung erfährt, findet die alkalische Sorte bei der Kurzprüfung nicht nur bedeutend höhere Bewertung als die neutrale, sondern nimmt unter den Eisenoxyden sogar die erste Stelle ein. Dies kann nur so erklärt werden, daß die Zeit der Kurzprüfung zum völligen Auswaschen des löslichen Alkalins nicht genügte, und dies damit seine passivierende Wirkung noch weiter ausüben konnte. Daraus geht jedenfalls hervor, daß bei Rostschutzfarben, die Nichtseifenbildner sind, die Passivierungswirkung durch lösliche Salze nicht zu unterschätzen ist, vorausgesetzt, daß der Deckanstrich vor dem Herauslösen dieser Salze schützen kann. Es ist damit auch denkbar, daß man Eisenoxydfarben nicht nur durch Zusatz eines Seifenbildners, wie Zinkweiß, sondern auch durch passivierende Zusätze verbessern kann, wobei allerdings weniger an Alkalien und Erdalkalien als an Chromaten zu denken ist.

Auch hierüber liegen vorläufige Ergebnisse vor, die sich allerdings nur auf Grundanstriche ohne Deckanstrich beziehen. Als Chromate wurden die verschiedensten Kristallformen und Mischkristallisationen von Bleichromaten und Zinkchromaten verwendet. Die Einzelauswertung muß einer späteren Veröffentlichung überlassen bleiben. Das Gesamtbild ist, daß der Chromatzusatz nur in wenigen Fällen von Erfolg ist, doch ist dabei die Möglichkeit der Chromatentfernung infolge fehlenden Deckanstrichs in Betracht zu ziehen. Trotzdem hat sich die Wirkung der löslichen Zinkchromate als größer erwiesen; in Einzelfällen mußte der Zusatz von Bleichromaten geradezu als rostfördernd bezeichnet werden. Die Durchschnittswerte sind folgende:

Rein	Mit neutralen Blei- chromaten	Mit basischen Blei- chromaten	Mit Zink- chromaten
Mennige, rein	0,5	0,5	0
Mennigeverschnitt...	0	0,5	0
Eisenoxydrot 130 F ..	1	2	2
Eisenoxydrot 222 ...	0	0,5	1
Eisenoxydrot aus Vitriol	0,5	1,5	2
Eisenoxydrot, deutsch, natürlich ..	3	4	1
Eisenoxydrot, deutsch, natürlich, alkalisch	3	2,5	2
Eisenoxydschwarz...	1,5	5	2,5

Von den Zinkchromaten hat sich das nach D. R. P. 644036 hergestellte basische Chromat in einzelnen Fällen wesentlich wirksamer gezeigt als das Handelsprodukt.

Wenn es auf Grund obiger Ausführungen auch geraten scheint, von einer alleinigen Bewertung eines Rostschutzpigments auf Grund der Kurzprüfungen abzusehen, so wäre es doch verfehlt, diese überhaupt als wertlos zu betrachten.

Ihr Wert liegt darin, daß sie über den Gefahrenbereich jedes Pigmentes, über seine schwache Stelle, Auskunft geben und damit Hinweise auf die Art der Verwendbarkeit, z. B., ob mehr zum Grund- oder mehr zum Deckanstrich, und auch auf die Rolle, die das Bindemittel zu übernehmen hat. Zeigt sich etwa starke Empfindlichkeit gegen schweflige Säure, so ist ein besonders SO₄-fester Deckanstrich zu wählen, wird starke Passivierungswirkung durch lösliche Salze festgestellt, so hat der Deckanstrich besonders wasserfest zu sein, ist das Pigment stark quellfähig, so empfiehlt sich nicht nur wasserfester Deckanstrich, sondern auch die Verwendung eines quellsicheren Bindemittels (Standöl) in der Grundierung. Und zudem kann sich aus den Beobachtungen bei der Kurzprüfung die Möglichkeit einer Verbesserung der Rostschutzpigmente ergeben.

Bei den Eisenoxyden treten Durchrostungen bei pinselgestrichenen Anstrichen stets entlang den Pinselrinnen auf. Diese sind auch beim frischen Anstrich besser sichtbar als etwa bei einem Mennigeanstrich. Werden Eisenoxyde auf Zinkblech in Leinöl wassergelagert oder auch naturbewittert, so erweisen sie sich mehr oder weniger durchlässig, und zwar nur entlang den Pinselrinnen, wie man mit der Cadmium-

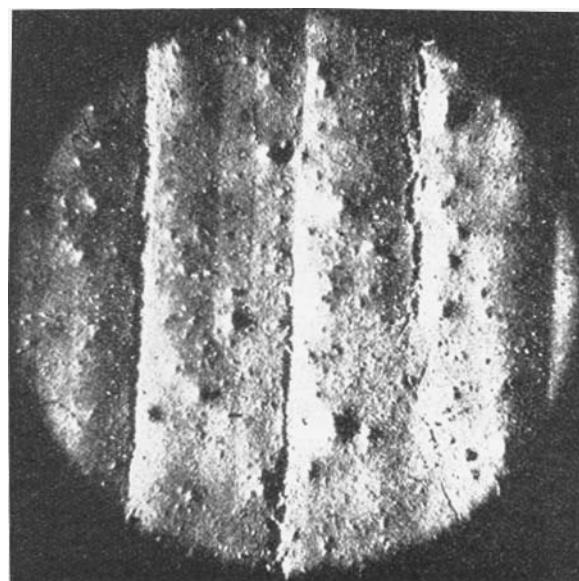


Abb. 1. Eisenoxydrotanstrich auf Zinkblech nach einjähriger Bewitterung. Rißbildung entlang der Pinselfurchen. 35 fach vergr.

sulfatprobe deutlich machen kann. Bei Naturoxyden mit grobdispersen Anteilen beobachtet man sogar eine durch ungenügende Elastizität bedingte Rißbildung entlang den Pinselstrichen (Abb. 1). Man erkennt demnach, daß die Pinselfurchen die Gefahrzonen sind, naturgemäß um so stärker, je ausgeprägter sie sind, d. h. je schlechter der Verlauf der Farbe ist⁴⁾. Das gilt ebenso für die mechanische wie für die optische Filmbeanspruchung²⁾. In der Praxis wird diese Gefahr durch mehrmaligen Auftrag und Querstreichen zwar wesentlich verringert, aber keineswegs aufgehoben. Der Frage des Verlaufs von Eisenoxydfarben ist daher besondere Beachtung zu schenken. Abb. 2 zeigt Schnitte durch Anstrichschichten quer zum Pinselstrich, und zwar in derselben Vergrößerung. Die Anstriche sind mit den technisch streichfertig gemachten Pigmenten in Leinöl aufgetragen, so daß gleiche Bedingungen vorausgesetzt werden können. Die gemessenen Höchstsichtschichtdicken sind:

1. Eisenoxydrot, künstlich, mit Bleiweißdecke 50 μ .
2. Bleimennige mit Bleiweißdecke 50 μ .
3. Mennigeverschnitt, zweimal gestrichen, 65 μ .
4. Hammerschlag mit Bleiweißdecke, 100 μ .
5. Eisenglimmer, einmal gestrichen, 125 μ .
6. Natürliches Eisenoxydrot, einmal gestrichen, 120 μ .

⁴⁾ Vgl. hierzu E. Meier in Bücher der Anstrichtechnik I, 1936, S. 26. Auch dort wird, besonders in Abb. 5, gezeigt, daß die Zerstörung des Farbfilms von den Pinselfurchen ausgeht.

Die Mennigeschicht ist infolge guten Verlaufs sehr gleichmäßig, ebenso auch die Bleiweißdeckschicht; Gefahrpunkte durch geringe Schichtdicke lassen sich kaum feststellen. Dagegen finden sich solche bei dem infolge Feindispersität sehr dünnen Eisenoxydfilm (durch Pfeile gekennzeichnet). Der Film des Mennigesverschnitts ist auffallend dick, aber sehr gleichmäßig, ohne Gefahrpunkte, Anhäufungen grober Spatkristalle sind nicht erkennbar. Der Hammerschlagfilm ist etwas ungleichmäßig. Man sieht aber hier die

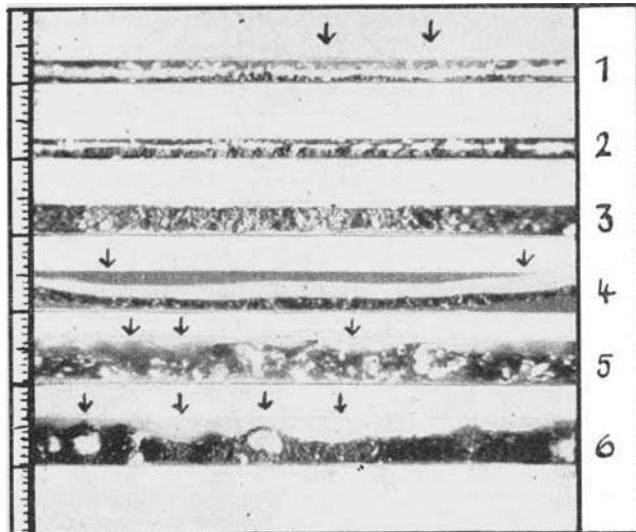


Abb. 2. Ölanstrichschichten in 40 facher Vergrößerung
(1 mm = 40 μ).

1. Eisenoxydrot künstl. einmal mit Bleiweißdecke.
2. Bleimennige einmal mit Bleiweißdecke.
3. Mennigesverschnitt zweimal.
4. Hammerschlag einmal mit Bleiweißdecke.
5. Eisenglimmer einmal.
6. Natürl. Eisenoxyd einmal.

Die Pfeile deuten die Gefahrstellen an. Schnitte quer zum Pinselstrich.

ausgleichende Wirkung der Bleiweißdecke, die jedoch das Gefahrmoment nur beheben oder verringern kann, wenn sie selbst als wetter- und wasserfest angesprochen werden kann. Beim Eisenglimmer ist die grobe Schichtung deutlich erkennbar. Die Pinselfurchen sind hier ganz besonders gut zu sehen. Daß, wie an anderer Stelle gezeigt⁵⁾, selbst eine Eisenglimmerschicht von 230 μ infolge Kantenreflexionen noch Licht ungleichmäßig durchläßt, ist nach diesem Bilde durchaus verständlich. Das natürliche, an groben Kristallaggregaten reiche Eisenoxyd Nr. 6 ergibt eine besonders ungleichmäßige Schicht mit Anhäufung der natürlichen Substrate, und zwar vorzugsweise an den dicken Stellen; hier sind die dicksten wie die dünnsten Stellen Gefahrzonen. Im übrigen ist der hier gezeigte ein Sonderfall, der nicht auf alle natürlichen Oxydrote übertragen werden darf.

Der Verlauf der Pigmentdispersion steht ferner in direktem Zusammenhang mit der **Benetzbarkeit des Pigmentes**. Wenn beide auch nicht direkt proportional sind, so darf man doch sagen, daß Pigmente mit hoher Benetzungsgeschwindigkeit für ein bestimmtes Bindemittel den besten Verlauf zeigen. Mit der Gruppierung in vorzugsweise oxophile und vorzugsweise carbophile Pigmente allein ist es aber nicht getan. Auch im carbophilen Bereich selbst sind wesentliche Unterschiede festzustellen, die nicht nur Viscositätsfunktionen sind. Das heißt: auch Öl- und Lackstoffe, die dieselbe Turboviscosität zeigen, verhalten sich häufig verschieden gegenüber ein und demselben Pigment. Ohne weiteres ist das einleuchtend bei solchen Stoffen, die infolge Gehaltes an reaktiven Gruppen nicht nur in mechanische Beziehung zum Pigment treten, sondern zu chemischen Reaktionen oder zum mindesten Adsorptionen chemosorptiven Charakters Anlaß geben können. Aber auch wenn dies nicht der Fall ist, können durch ungenügende Benetzbarkeit Störungen der dispersen Systeme auftreten.

Die Praxis unterscheidet aber zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht. Es wird ganz allgemein vom Eindicken des Zinkweißes in Alkydharzlacken und EL-Firnis, vom Eindicken der Ocker im EL-Firnis und vom „Sulzen“ der Krappackle in Alkydharzlacken gesprochen. In der Tat aber ist zu unterscheiden zwischen den durch chemische und kolloidchemische Reaktionen bedingten Konsistenzänderungen, die sich in Gelbildung, Schleimigwerden oder gar in Synärese äußern, und dem durch ungenügende Benetzung bedingten Absetzen bzw. der Bildung harter, nicht mehr auführbarer Bodensätze. Die letzten sind stets durch das Vorhandensein einer trockenen, krümeligen Pigmentmasse gekennzeichnet. Die richtige Einteilung dieser Erscheinungen ist natürlich die erste Voraussetzung für alle Versuche, diese lästigen Systemänderungen zu beseitigen.

Zur Prüfung auf Benetzbarkeit durch ein bestimmtes Bindemittel hat sich folgende einfache Probe als zweckmäßig erwiesen (Abb. 3). Zwei Ultramarinsorten wurden in Gläser eingestampft und dann mit dem Bindemittel, Leinöl, niedrigviscoses Standöl und EL-Firnis, überschichtet. Die linke Ultramarinsorte war durch diese 3 Bindemittel in gleicher Weise benetzbar, die rechte dagegen innerhalb ein-tägiger Beobachtungszeit nur durch Leinöl; das niedrigviscose Standöl hatte nur $\frac{3}{4}$, der EL-Firnis kaum $\frac{1}{4}$ benetzt. Man sieht, daß auch innerhalb einzelner Pigmentgruppen die Benetzungsverhältnisse, wie sie hier als Benetzungs geschwindigkeit oder Benetzungsintensität zum Ausdruck kommen, sehr verschieden sein können. Das zeigt sich auch bei der Bewertung der Ölersparnis durch die eben erwähnten niedrigviscosen Standöle. Von verschiedenen Seiten ist über eine wesentliche Ölersparnis durch Herstellung pigmentreicherer Dispersionen berichtet worden⁶⁾, doch schien sich diese Ersparnis nicht allgemein zu bestätigen. Der Grund dürfte darin liegen, daß sie in der Tat nur da zu beobachten ist, wo gute Benetzbarkeit des Pigments für das Standöl vor-

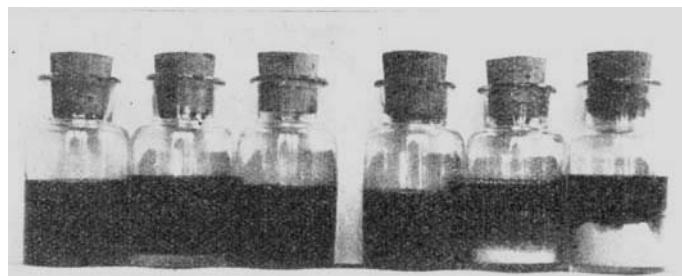


Abb. 3. Benetzung von Pigment durch Flüssigkeiten mit der Überschichtungsprobe.

Links: Ultramarin hell. Rechts: Ultramarin dunkel.
Reihenfolge der Bindemittel von links jeweils: Leinöl, Niedrigviscoses Standöl, EL-Firnis.

liegt, während sie im andern Fall gleich 0 sein kann. Das zeigt die folgende Tabelle:

Ölbedarf zur streichfertigen Fließpunktsanreibung (auf 100 Pigment):

	Leinölfirnis TV=10,5	Oloöl TV=16	Ölersparnis %
Mennige, rein	15,3	14,5	0,8
Hammerschlag	23,7	21,9	1,8
Siliciumcarbid	33,7	31,5	2,2
Chromgelb, rhombisch	38,9	35,7	3,2
Zinkgelb	43,2	39	4,2
Eisenoxydschwarz	43,2	37,5	5,7
Natürliches Oxydrot	33,3	27,3	6
Eisenoxydrot, künstlich ..	42	32	10
Chromgelb, monoklin	55,5	42,8	12,7

⁵⁾ E. Asper in Bücher der Anstrichtechnik II, 1937, S. 14. Es darf an dieser Stelle noch besonders auf die erfolgreichen Arbeiten von F. Schmid, Farben-Ztg. 42, 35 [1937], über die Öleinsparung bei Zinkweiß- und Zinkoxydfarben hingewiesen werden, die zeigen, daß es in der Tat möglich ist, den Ölbedarf dieser Pigmente noch über die oben angegebenen Zahlen hinaus zu verringern. Z. B. erreicht Schmid bei Ockerzinkoxyd eine Ölverringerung von 50 auf 23 % für die streichfertige Farbe.

Eine andere, heute sehr beliebte Form der Ölersparnis ist die **Verwendung von Emulsionen**. Allerdings kann man bei den ölhaltigen Emulsionen von Ölersparnis nur dann reden, wenn diese in einer Konzentration verarbeitet werden, welche die Bildung eines in der Tat ölarmeren Films bedingt, denn im andern Fall haben wir im wesentlichen nur eine Ersparnis an organischem Lösungsmittel und dessen Ersatz durch das leichter zu verarbeitende Wasser. Von Verbraucherseite wurde bis heute nicht richtig verstanden, daß die öl- oder überhaupt emulgativen Emulsionen bei konzentrierter Verarbeitung infolge Brechens oder Phasenumkehr Filme ergeben, die zum mindesten optisch öl- oder lackartig sind und damit zur Erzielung einer Deckwirkung Pigmente und Füllstoffe benötigen, deren Brechungsexponent wesentlich höher liegt als der des Bindemittels. Das schließt für solche Emulsionen die Verwendung der Kreide aus, und auch der übliche grobkörnige Schwerspat ist ungeeignet. An ihre Stelle treten entweder ausgesprochene Deckpigmente wie Lithopone, Zinkweiß, Titanweiß oder aber der feinstgemahlene Schwerspat, der als Emulsionsspat im Handel ist und oben schon erwähnt wurde.

Dieser Spat besitzt die Korngröße des Blanc fixe, ohne mit ihm identisch zu sein, denn er besteht aus durch Mahlen zertrümmerten Einzelkristallen und nicht aus mikrokristallinen Aggregaten. Darum zeigt er in erhöhtem Maß den Glanz und die Glätte der Spat anstriche und hat auch nur wenig höheren Bindemittelbedarf, was im Bereich der Emulsionen eine wesentliche Binderersparnis bedeutet. Damit erscheint heute das Bariumsulfat im Handel in den verschiedensten Korngrößen und Kristallformen, als grobdisperser Naturspat, als Nadelspat und Kugelspat aus Salzschmelze, als feindisperser kristalliner Emulsionsspat und als mikrokristallines gefälltes Blanc fixe, und jede Industrie ist in der Lage, die für ihre Zwecke bestgeeignete Sorte auszusuchen⁶⁾.

Diese Ausdehnung der Spatverwendung ist das vorläufige Ende einer Umwertung auf dem Farbfüllstoff- und Substratgebiet, die mit der Bevorzugung des Kalkspats an Stelle der Kreide begonnen hat. Es sind ja nicht nur das geringe Lichtbrechungsvermögen und die durch den mikrokristallinen Charakter bedingte starke Farbaufhellung, die an der Kreide als unangenehm empfunden wurden, sondern hinzukommt die i. allg. viel zu wenig beachtete Hydrolysier-

⁶⁾ H. Wagner und A. Jorzig, Farben-Ztg. 89, 775 [1934].

barkeit, die infolge Ätzkalkbildung zu Farb- und Filmzerstörungen Anlaß geben kann. In dieser Hinsicht erweisen sich schon die Jurakalkmehle günstiger, sofern sie tonfrei sind, am günstigsten aber der Kalkspat, der heute zur Herstellung künstlicher Ocker in ausgedehntem Maße verwendet wird und in Englischroten und Mischgrünen schon längst an die Stelle des wasserlöslichen Calciumsulfats (Lenzins) getreten ist. Dafür scheint sich für das letztere eine neue Möglichkeit aufzutun, insofern eine ganz bestimmte Hydratstufe, über die nähere Mitteilungen allerdings noch fehlen, den direkten Ölfarbanstrich auf Zement und frischem Zementputz ermöglichen soll. Freilich hat dieses Verfahren zur Zeit der Gültigkeit der Verordnung 12 nur dann für uns Interesse, wenn es auch auf Ölaustauschstoffe übertragbar ist.

Mit der Bevorzugung gips- und kreidefreier Emulsionssorten geht die Bevorzugung besonderer Kaolinsorten zum Leimanstrich Hand in Hand, besonders bei Verwendung von Methylcelluloseleimen. Ebenso wird der Kaolin neben Kalkspat auch bei sog. deutschen Ockern aus Eisenoxydgelb reichlich verwendet. Zur Vermeidung der oben gekennzeichneten, in Öl- und besonders Lackbindemitteln auftretenden Konsistenzänderungen sind jedoch nur solche Kaoline zu wählen, die wenig quellbar und wenig plastisch sind, d.h. möglichst geringe Basenaustauschfähigkeit besitzen. Anders aber ist es, wenn der Kaolin nur die Rolle eines Zusatzstoffes mit kolloidchemischen Wirkungen zu übernehmen hat. Dann ist ein hohes Basenaustauschvermögen notwendig, wie es etwa die Natriumbentonite zeigen. Besonders erfreulich ist, daß es gelungen ist, aus deutschen Silikaten Quelltonen herzustellen, die im Basenaustausch und innerkristallinen Quellvermögen den amerikanischen Bentoniten gleichkommen und uns daher von diesen unabhängig machen⁷⁾. Ein Blick in die Patentliteratur zeigt, wie wichtig die Bentonite heute in der gesamten Anstrichtechnik geworden sind, sei es als Schutzkolloide und Schwebestoffe, sei es als Stabilisatoren für Suspensionen und Emulsionen oder gar in nichtgequollenem Zustand als wasserentziehende Mittel in Dispersionen und Filmen.

[A. 97.]

⁷⁾ K. Endell, H. Fendius, U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 15, 595 [1934], U. Hofmann u. W. Bille, Kolloid-Z. 77, 238 [1936]. Ferner Brit. Pat. 404041, 384138, 422116; D. R. P. 632014, 436499, 612423 u. a. Vgl. H. Wagner, Kolloid-Z. 79, 247 [1937].

ZUSCHRIFTEN

Bemerkung zur Arbeit von Fromherz und Heiß:

„Zur Kenntnis der oligodynamischen Wirkung des Silbers.“

Diese Ztschr. 50, 679 [1937].

Daß die oligodynamischen Wirkungen auf der Ionisation des Metalls beruhen, haben bereits die Arbeiten von Dreser (1893), Krönig u. Paul (1897), Doerr (1920), Egg u. Jung (1929) u. a. m. erwiesen. Ursache der Ionisation kann, braucht aber nicht ein Potentialunterschied sein. Elektrometrische Konzentrationsbestimmungen sind von Neergaard (1923), Smith u. Giesy (1925), Andresen (1927) und Leitner (1929) gemacht worden. Eine gute Übersicht mit etwa 300 Literaturzitaten geben Neisser u. Eichbaum; seitdem sind zu diesem Thema keine wesentlich neuen Beiträge geliefert worden.

Literatur: Dreser, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 32, 456 [1893]. — Krönig u. Paul, Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 25, 1 [1897]. — Doerr, Biochem. Z. 106, 110 [1920]; 107, 207 [1920]; 118, 58 [1921]. — Egg u. Jung, Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 46 [1929]. — Neergaard, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 100, 162 [1923]; 107, 316 [1925]; 108, 295 [1925]; 109, 143, 164 [1925]; 110, 103 [1925]. — Smith u. Giesy, J. Amer. pharmac. Ass. 14, 10 [1925]. — Andresen, Z. Bakt. I. Orig.

105, 444 [1927]. — Leitner, Klin. Wschr. 8, 1952 [1929]; Z. Bakt. I. Orig. 112, 368 [1929]; Biochem. Z. 221, 42 [1930]. — Neisser u. Eichbaum, Erg. Hyg. Bakt. Immun. Therap. 13, 170 [1932].

Dr. Wilhelm Zimmermann
Chemiker am Hygienischen Institut der Universität Breslau.

Erwiderung.

Unsere Versuche über die oligodynamische Wirkung des Silbers (1) sollten keineswegs den Eindruck erwecken, als ob wir als erste auf den Gedanken gekommen seien, daß die oligodynamische Wirkung auf der Ionisation des Metalls beruht. In der Einleitung unserer Abhandlung wurde klar zum Ausdruck gebracht, daß umfangreiche Untersuchungen der letzten 40 Jahre immer mehr der Erkenntnis Bahn gebrochen haben, daß die oligodynamische Wirkung von löslichen, wenn auch teilweise schwerlöslichen Silberverbindungen wie Silberhalogeniden herrührt, die bekanntlich praktisch vollständig in Ionen dissoziert sind.

Unser Ziel war vielmehr, fußend auf dieser Erkenntnis, die zahlreichen Erscheinungsformen der Oligodynamie, die zum Teil einer Erklärung durch Silberionenwirkung zu widersprechen schienen (2) und der oligodynamischen Wirkung einen etwas mystischen Charakter verliehen, durch einfache und übersichtliche Versuche als natürliche Folge eines einheitlichen Prinzips, nämlich der elektrochemischen Wirkung von Konzentrations- und Spannungsdifferenzen, zu veranschaulichen.