

Nr.	Kation	Reagens bzw. Entwickler	Aussehen der Zone bei E.G.	E.G. bei der Tüpfel-Analyse (Feig. ³) in γ	E.G. bei der Chromatographie in γ
1	Fe ⁺⁺⁺	K ₄ FeON ₆	Blauer Ring von Berlinerblau	0,04	0,01
2	Cu ⁺⁺	K ₄ FeON ₆	Braunroter Ring	—	0,02
		H ₂ S	Braunschwarze Färbung	—	0,4
		Rubeanwasserstoffsäure + NH ₄ OH	Schwarzer Ring	0,006	0,006
3	Co ⁺⁺	α -Nitroso- β -Naphthol	Brauner Ring	0,05	0,06
		Rubeanwasserstoffsäure + NH ₄ OH	Braunschwarze Zone	0,03	0,04
4	Ni ⁺⁺	(NH ₄) ₂ S	Braunschwarze Zone	—	0,2
		(NH ₄) ₂ S	Grün-schwarzer Ring	—	0,3
		Rubeanwasserstoffsäure + NH ₄ OH	Violetter Ring	0,012	0,04
5	Ti ⁺	(NH ₄) ₂ S	Schwarzer Ring	—	1,2
		KJ	Gelber Ring	0,6	0,12
6	UO ₂ ⁺⁺	K ₄ FeON ₆	Blaßgelber Ring	0,92	0,45
7	Ag ⁺	(NH ₄) ₂ S	Schwarzer Ring	—	1,0
		p-Dimethylamino-benzylidenrhodamin	Violetter Ring	0,02	0,02
8	Pb ⁺⁺	Mn ⁺⁺ + OH ⁻	Schwarzer Ring	2	0,11
		(NH ₄) ₂ S	Tiefschwarzer Ring	—	0,54
		K ₂ CrO ₄	Gelber Ring	—	0,54
9	Od ⁺⁺	(NH ₄) ₂ S	Gelber Ring	—	0,54

Nachweisverfahren gegenüber der Tüpfelmethode entweder fast dieselbe geblieben oder in einigen Fällen verbessert worden ist. Die unverkennbare Parallelität rührt natürlich daher, daß für beide Verfahren, wie überhaupt für jede Farbfällung, dieselben Umstände, nämlich Farbtiefe und Schwerlöslichkeit des Niederschlags, empfindlichkeitsbestimmend sind.

Daneben ist aber bei der Mikrochromatographie ein gewisser überlagerter Gang fallender Empfindlichkeit von oben nach unten in der Adsorptionsreihe bemerkbar. So stehen Ag⁺ und Ti⁺, die an sich stark gefärbte und sehr schwerlösliche Niederschläge bilden, in der E.G. hinter den reihen-höheren Elementen (Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺) stark zurück. Die Ursache dürfte in folgendem Umstand zu sehen sein:

In der gewöhnlichen Chromatographie ist zwar die atomare Adsorptionsdichte aller Kationen dieselbe (Schwab u. Dattler²⁾); da aber hier mit höchstverdünnten Lösungen gearbeitet wird, ist es wahrscheinlich, daß das Austauschgleichgewicht für die schwächstadsorbierbaren Glieder bereits merklich reversibel wird und dadurch mit der Adsorptionsdichte die Farbtintensität der Zone sinkt.

Der Anstrichfilm als wissenschaftliches Problem*)

Von Dr. A. V. BLOM, Eidgen. Materialprüfungsanstalt, Zürich

Im Zusammenhang mit der Behandlung laminarer kolloider Systeme, wie sie sich in der Anstrichtechnik ergeben, und ihrer Kennzeichnung als besonderer „Filmzustand“ der Materie¹⁾ wurden vor einigen Jahren einige Gesetzmäßigkeiten, die bei der Filmbildung auftreten, zur Diskussion gestellt. Heute seien diese Gedankengänge, soweit sie für die Herstellung, Anwendung und Prüfung von Anstrichstoffen von Belang erscheinen, etwas weiter entwickelt und in größerem Rahmen betrachtet. Die Verhältnisse bei Ölfarben und Öllacken werden besonders berücksichtigt.

Der Lacksud.

Schon das Verkochen der Öle kann als Vorstufe der Filmbildung angesehen werden. Nach Th. F. Bradley²⁾ verhält sich Leinöl nahezu wie ein hexafunktionaler Stoff. Die Formel von W. H. Carothers ermöglicht einen gewissen Einblick in den Reaktionsmechanismus.

Die Zerteilung von Harzen in trocknenden Ölen ist bedingt durch den polaren-apolaren Charakter der beiden Reaktionsteilnehmer. Das Harz wird durch Erhitzen erweicht, indem die hochdispersen Anteile rascher rotieren. In diesem Zustand größerer Beweglichkeit vermögen die Makromoleküle nach den Vorstellungen von W. E. Wormum³⁾ zunächst intermicellar, dann intramicellar und schließlich permutoid zu quellen, wobei das Öl als Dispersionsmittel dient. Gleichzeitig treten Umesterungen auf, welche die Homogenität des Lacksudes beeinflussen und seine Polarität ändern. Nach T. P. Hilditch besitzen

2. Kombination.

Bisher wurden die Elemente in ihrer eigenen reinen Lösung nachgewiesen. Es fragt sich, inwieweit die Nachweisempfindlichkeit leidet, wenn mehrere Elemente in mikroskopischen Konzentrationen getrennt bzw. nebeneinander nachgewiesen werden sollen. Eine Herabsetzung der Empfindlichkeit ist wegen der Sekundäradsorption zu erwarten. Um dies wenigstens grundsätzlich zu prüfen, wurden Eisen(III) und Kupfer(II) nebeneinander untersucht.

a) Fe³⁺:Cu²⁺ = 1:1. V.: Eine Nitratlösung, die 0,096 mg Fe³⁺ und 0,100 mg Cu²⁺ pro cm³ enthält. E.: Kaliumferrocyanid und Salzsäure.

In 0,01 cm³ dieser Lösung trat beim Entwickeln zunächst ohne Salzsäure die braune Kupferzone, nach Ansäuern auch die Zone von Berlinerblau, beide sehr deutlich, hervor.

Die Lösung wurde nun noch 10fach verdünnt. Nunmehr hatte der Nachweis von Cu(II) in 0,01 cm³ Lösung seine Grenze erreicht, während der Nachweis des reihenhöheren Fe(III) immer noch sehr deutlich gelang.

Grenzwert für die Trennung und den gleichzeitigen Nachweis: Fe³⁺:Cu²⁺ = 1:1 — bis je 0,1 γ .

b) Fe³⁺:Cu²⁺ = 1:10. V.: Eine Nitratlösung, die 0,0054 mg Fe³⁺ und 0,0567 mg Cu²⁺ pro cm³ enthält. E.: Kaliumferrocyanid und Salzsäure.

In 0,1 cm³ dieser Lösung ist auf der Säule in der oben angegebenen Weise sowohl Eisen als auch Kupfer deutlich und gut getrennt wahrzunehmen, bei weiterer Verdünnung aber nicht mehr. Es lassen sich demnach bei

$$\text{Fe}^{3+}:\text{Cu}^{2+} = 1:10 \begin{cases} 0,54 \gamma \text{ Fe}^{3+} \\ 5,7 \gamma \text{ Cu}^{2+} \end{cases}$$

noch trennen bzw. nebeneinander nachweisen.

Man sieht also, wie zu erwarten, daß die Gegenwart eines zweiten Ions mit ähnlichen chromatographischen und Fällungseigenschaften die Grenze der Erfäßbarkeit verschlechtert, u. zw. in um so stärkerem Maße, je mehr von dem anderen Ion vorhanden ist. Immerhin sind mikrochemische Trennungen von recht geringen Mengen noch möglich.

Herrn Geh.-Rat H. Wieland als Institutsdirektor sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchung. Einer von uns (G.) dankt ferner der Deutschen Akademie und Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Gewährung eines Stipendiums.

¹⁾ G.-M. Schwab u. G. Dattler, diese Ztschr. 51, 709 [1937].

²⁾ Kines, 16. August 1939. [A. 73.]

die Fettsäurereste die Neigung, sich gleichmäßig unter die Ölmoleküle zu verteilen, so daß asymmetrische Moleküle entstehen. Eine ähnliche Neigung dürfen wir vielleicht zwischen Ölen und Harzen beim Lacksieden annehmen.

Moleküle von niedriger Funktionalität wirken verzögernd auf die Gelatinierung; solche von hoher Funktionalität führen zu Verknüpfungen durch Polymerisation. Verschieben sich beim Kochen isolierte Doppelbindungen in konjugierte Lage, so erhöht sich die Funktionalität des Systems. Werden ölfähige Harze dem Lacksud einverleibt, so löst die allmähliche Abspaltung von Formaldehyd neue Verkettungsreaktionen aus.

Filmbildung.

Der Übergang einer dünnen Flüssigkeitsschicht von einer gewissen Viscosität in eine feste Haut mit plastischen und elastischen Eigenschaften ist offenbar an ganz besondere Strukturverhältnisse gebunden. Wollen wir tiefer in den Reaktionsmechanismus eindringen, so brauchen wir anschauliche Vorstellungen von den Vorgängen bei der Filmbildung.

Aus dem Lack verdunsten nach dem Aufstrich zunächst die Lösungs- und Verdünnungsmittel, was die Entwicklung meßbarer Festigkeitseigenschaften zur Folge hat. An aktiven Gruppen greift sodann der Luftsauerstoff in den Prozeß ein. Es bilden sich Peroxyde, die als reaktionsfähige Stoffe neue primäre Bindungen zwischen Makromolekülen zustande bringen. Je nach der Stellung der Doppelbindung im Molekül kann die Reaktion anders verlaufen⁴⁾. Auch die Lichtstrahlen beeinflussen den Filmbildungsprozeß.

¹⁾ Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.

²⁾ Kolloid-Z. 54, 210 [1931].

³⁾ Ind. Engng. Chem. 30, 689 [1938].

⁴⁾ Harrogate Conference 1939.

⁵⁾ R. S. Morrell u. E. O. Phillips, Chem. and Ind. 58, 159 [1939].

So entstehen aus flüssigen Systemen allmählich feste, die als Farbfilm den Gegenstand unserer Untersuchungen bilden. Ihre Struktur muß abhängig sein von der Vorgeschichte beim Lackkochen und von den äußeren Bedingungen während der Filmbildung.

Mechanische Prüfungen.

Da die Reaktionsmöglichkeiten außerordentlich mannigfaltig sind, werden uns rein chemische Methoden nur Einzelergebnisse liefern. Allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten dürfen wir wohl nur dann erwarten, wenn indirekte Meßmethoden zur Anwendung gelangen, die sich nicht mehr um das Schicksal von Einzelmolekülen kümmern, sondern den entstehenden Gesamtkomplex ins Auge fassen. Aus der Eiweißchemie ist bekannt, daß bereits eine Vorstufe mit bloß 20 Aminosäureresten Kombinationsmöglichkeiten von der astronomischen Größenordnung 10^{19} aufweist. Der Anstrichfilm als wissenschaftliches Problem führt uns daher zwangsweise aus den Gebieten der klassischen Chemie hinaus zu Forschungsmethoden, die von Physikern und Ingenieuren entwickelt worden sind.

Zu den wichtigsten genauen Bestimmungsmethoden, die an Filmen auszuführen sind, gehört der Zugversuch. Eine Zusammenstellung von Spannungs-Dehnungs-Kurven ganz verschieden aufgebauter Lackfilme beweist, daß man Gebilde von hoher Elastizität und Festigkeit bis zu solchen von fast rein plastischem Formänderungsvermögen antrifft⁵⁾. Der Einfluß von Weichhaltern wird aus dieser Darstellungsweise sehr deutlich.

Wie wichtig die Beachtung der Luftfeuchtigkeit bei der Durchführung der Zugversuche ist, lehrt die Erfahrung. Für die rechnerische Auswertung der Versuche sei darauf hingewiesen, daß die Dichte des Wassers mit zunehmendem Adsorptionsgrad anwächst. Amerikanische Messungen am Holz haben ergeben, daß das spezifische Gewicht des Adsorptionswassers über 1,28 steigen kann.

Die Zugfestigkeit von Filmen hängt von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches ab, weil der Verdunstungsvorgang bereits seinen Einfluß auf die Filmstruktur geltend macht. So erhält man z. B. aus Äther-Alkohol mit einer bestimmten Nitrocellulose viel festere Filme als aus Acetonlösung. Bei Acetylcellulose haben wir noch größere Unterschiede festgestellt.

Die Versuchstemperatur übt einen großen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften aus, wie man am Beispiel stark plastifizierter Nitrolacke sieht. Bei sehr niedriger Temperatur geht der ursprünglich plastische Film in einen spröden mit hohem Elastizitätsmodul über. Für Fäden aus Viscose haben K. H. Meyer u. W. Lotmar folgende Zahlen ermittelt:

Temp.	20°	—190°
Elastizitätsmodul	850 kg/mm ²	1350 kg/mm ²

Bei der Alterung sinken schließlich die Festigkeitseigenschaften. Dabei verwischen sich oft die Unterschiede, die ursprünglich wegen der Verschiedenheit der Kettenlänge zu beobachten waren.

Fortschreitende Polymerisation bewirkt einen Anstieg des Elastizitätsmoduls. Beim Kolophonium ist der Effekt kaum wahrzunehmen. Beim Schellack bleibt er gering, aber deutlich wahrnehmbar. Bei härtenden Kunstharzen ist er dagegen stark ausgeprägt. Für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls sei auf die Methode der Schallgeschwindigkeitsmessung hingewiesen.

Um allgemein gültige Ergebnisse zu erhalten, lohnt es sich wohl, den tieferen Ursachen der Festigkeitsänderungen experimentell nachzuforschen und sie in ihrer Beziehung zur Filmstruktur näher zu verfolgen, damit bestimmte Arbeitshypothesen entwickelt werden können.

Isogeltheorie.

Im Verlauf der Filmbildung entstehen nebeneinander Makromoleküle verschiedener Größe, aber ähnlichem Bau. Vornehmlich die Umesterungsreaktionen sorgen für einen gewissen Ausgleich zwischen dem Öl und dem Harz im Lacksud. Die hochmolekularen Anteile sind, zufolge ihrer Artverwandtschaft, durch die Vorstufen von geringerem Molekulargewicht quellbar. Zur Bildung hochwertiger Filme ist es vielleicht notwendig, daß diese Quellung bis zur permutoiden Stufe fortschreitet, so daß eine völlige Dispersion der höheren Polymerisationsprodukte in den niedrigeren erfolgt.

In den Ausgangsstoffen und in den Zwischenstufen sind polare und polarisierbare Gruppen vorhanden, die zu Gebilden führen, deren Zusammenhang auf sekundäre Kräfte zurückzuführen ist, wie Schwärme, Assoziationen, Micellen und Aggregate. Damit sind die Vorbedingungen zur Gelbildung erfüllt. (Das Auftreten einer meßbaren Fließgrenze ist ein Kriterium dafür.)

Da die Filmbausteine eine unter sich ähnliche Struktur aufweisen, kann man die Filme, insbes. diejenigen aus Ölen und Öllacken, wohl als Isogele auffassen. R. Houwink⁶⁾ schreibt diese Struktur den Harzen zu und unterscheidet zwischen kugelförmig verknäulten und länglichen Micellen. A. Eibner⁷⁾ vermutet beim Ölfilm einen Isokolloidzustand. Es ist daher naheliegend, diese Theorie auf die Mischester des Lacksud zu übertragen, sobald eine Fließgrenze erreicht wird. Eine recht anschauliche Darstellung verdanken wir W. E. Wornum⁸⁾.

So nützlich sich diese Theorie für die Deutung mancher Erscheinungen erweist, birgt sie doch in gewissen Fällen Schwierigkeiten für das Verständnis der deformationsmechanischen Eigenschaften.

Zweiphasentheorie.

Das Vorhandensein zweier Phasen in festen amorphen Körpern hat wohl zum ersten Male M. Brillouin⁹⁾ zur Erklärung mechanischer Eigenschaften gefordert. Er unterschied zwischen einem temperaturunabhängigen Anteil, der als Träger elastischer Eigenschaften angesehen wird, und einem temperaturabhängigen Anteil als Träger plastischer Eigenschaften. Über die Strukturverhältnisse waren zur damaligen Zeit natürlich noch keine bestimmten Vorstellungen möglich.

Zahlreiche neuere Arbeiten über Beziehungen zwischen Struktur und Deformationsvermögen — es sei vor allem auf das grundlegende Werk von R. Houwink¹⁰⁾ verwiesen — ermöglichen eine genauere Begründung der Zweiphasentheorie. Bei der Filmbildung dürfte die Vernetzung der Moleküle nicht zu einem stetigen Gemisch verschiedener Polymerisationsgrade führen, wie es die Isogeltheorie streng genommen verlangt, sondern der Vorgang nach zwei Richtungen hin verlaufen. Moleküle mit geeignet gelegenen aktiven Stellen sollen auf Grund von primären Bindungen ein elastisches Gerüst aufbauen, das weitgehend temperaturunabhängig ist. Die übrigen Moleküle sollen auf Grund sekundärer Kräfte eine plastische, temperaturabhängige Phase bilden, die volumenmäßig überwiegt.

Die Vorstellung eines Gelgerüsts ist alt und findet sich bereits bei Bütschli und Nägeli vor. Es sind aber nicht alle möglichen Folgerungen daraus gezogen worden. Seitdem L. N. G. Filon u. F. C. Harris¹¹⁾ gezeigt haben, wie man beim Glas auf photoelastischem Wege die Zweiphasentheorie nachprüfen kann, gewann sie stark an Brauchbarkeit. Um sie für die Filme nutzbar zu machen, ist der spannungsoptische Koeffizient als Materialkonstante zu benutzen¹²⁾.

Bei Versuchen mit Kunstharzen fand A. Kuske¹³⁾, daß die spannungsoptischen Koeffizienten von elastischer und plastischer Phase verschieden sind. Aus dem Produkt von spannungsoptischem Koeffizienten mal Elastizitätsmodul läßt sich eine dehnungsoptische Konstante berechnen. Wird ein Phenol-Formaldehyd-Harz gehärtet, so bleiben Elastizitätsmodul und spannungsoptischer Koeffizient des elastischen Anteils nahezu konstant, während der spannungsoptische Koeffizient des plastischen Anteils dabei sinkt. Wir haben demnach experimentell erfaßbare Unterschiede zwischen den beiden Phasen, was eine starke Stütze der Theorie bedeutet.

Ein Lackfilm gleicht im Sinne von J. H. Poynting u. J. J. Thomson¹⁴⁾ einem gekoppelten System, bestehend aus einer Feder (elastisches Gerüst) und einem Stempel, der sich in einem Zylinder mit einer zähen Flüssigkeit bewegt (plastisches Medium). (Abb. 1.) Als Thermorückfederung bezeichnet man die Erscheinung, daß beim Erwärmen eines vorher

⁵⁾ Physikalische Eigenschaften und Feirbau von Natur- und Kunstharzen. Leipzig 1934.

⁷⁾ Das Öltrocknen als kolloider Vorgang. Berlin 1930.

⁸⁾ J. Oil Colour Chemist's Ass. 16, 321 [1933].

⁹⁾ Ann. phys. chim. 13, 377 [1908].

¹⁰⁾ Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Dresden und Leipzig 1938.

¹¹⁾ Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 103, 561 [1923].

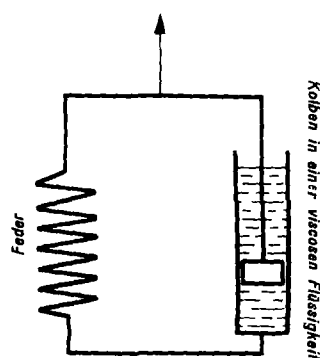
¹²⁾ Blom, Kolloid-Z. 80, 212 [1937].

¹³⁾ A. Kuske, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. 8, 139 [1938].

¹⁴⁾ Properties of Matter. London 1902.

⁶⁾ Vgl. R. Houwink: Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig 1939, Kap. 13, S. 492.

deformierten Körpers die Spannungen sich ausgleichen. Durch die äußere Kraft tritt eine Verformung des elastischen Gerüsts ein, die nach der Entlastung nicht zurückgehen kann, solange die Reibung im zähen Medium zu groß ist. Man kann das als „eingefrorene elastische Deformation“ bezeichnen. Sobald der Film genügend erwärmt wird, sinkt die Zähigkeit des plastischen Anteils so weit, daß die inneren Spannungen sich ausgleichen können. Mit Hilfe des Modells ist das leicht verständlich. Nach denselben Modellvorstellungen lassen sich elastische Nachwirkung, Hysterese, Kriechen und Alterungsvorgänge erklären. Sind in einem Lack überhaupt keine primären Vernetzungsmöglichkeiten vorhanden (z. B. Bitumen-



Elastizität Plastizität
Abb. 1.

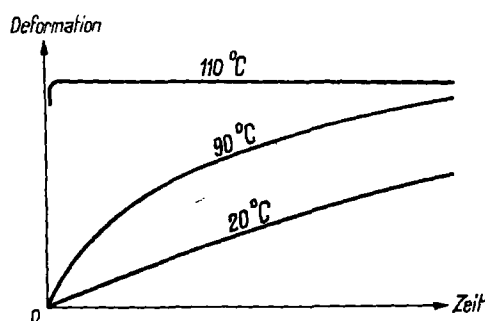


Abb. 2. Deformationsgeschwindigkeit von Phenolformaldehydharz im B-Zustand.

Gerüst ungehemmt federn kann. Bei tieferen Temperaturen gibt die Kurve der Deformationsgeschwindigkeit ein Maß für die Konkurrenz beider Phasen.

Abb. 3 gibt ein Beispiel aus deformationsmechanischen Strukturforschungen an Acetylcellulosefilmen wieder; es fällt sofort auf, daß die Belastungs-Dehnungs-Kurven, die bei Dehnungsgeschwindigkeiten von 25–250 mm/min aufgenommen worden sind, nur sehr geringe Unterschiede aufweisen. Bei der niedrigsten Dehnungsgeschwindigkeit kann sich gerade noch ein geringes plastisches Formänderungsvermögen geltend machen. Bei der größten Geschwindigkeit hingegen bekommt man eine höhere Belastungsgrenze, woraus man auf eine gewisse Trägheit bei der Deformation schließen muß. Es braucht eine meßbare Zeit, bis die Micellbündel hinreichend weit aneinander vorbeigeglitten sind, daß der Bruch eintreten kann. Durch Zusatz von Plastifizierungsmitteln werden diese Unterschiede völlig verwischt. Die

langen Micellbündel, eingebettet in die plastische Phase, gleiten sehr leicht aneinander vorbei, weil sie kein elastisches Gerüst, wie bei dreidimensional vernetzten Makromolekülen, ausbilden können.

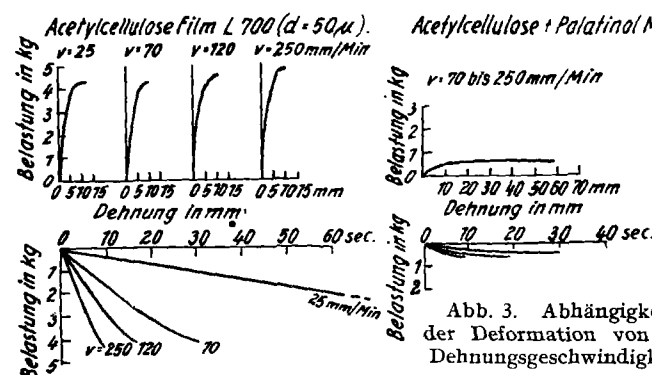


Abb. 3. Abhängigkeit der Deformation von der Dehnungsgeschwindigkeit.

Tiefer in den Zusammenhang zwischen Struktur und Formänderungsvermögen dringen wir ein, wenn die Dehnungs-Zeit-Kurven analysiert werden. Während beim unplastifizierten Film die Kurven weit auseinanderliegen, fallen sie nach der Plastifizierung zusammen. Nur ihre Länge bleibt verschieden. Charakteristisch für diese Kurven ist einerseits der Winkel, den sie mit der Zeitachse bilden, andererseits ihr Verlauf (gerade oder gekrümmt). Sobald ein größeres Versuchsmaterial vorliegt, soll der Zusammenhang dieser beiden Faktoren mit den Strukturverhältnissen im Lichte der Zweiphasentheorie dargestellt werden.

Bei der Extraktion von natürlichem Kautschuk erhält man etwa 80% in Solform, der Rest bleibt als Gel zurück. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel bleibt der Solkautschuk als plastische Masse, der Gelkautschuk dagegen als elastisches Gebilde zurück. Die Umwandlung beider Phasen ineinander verläuft sehr langsam. Beim Chloroprenkautschuk dagegen geht die plastische Phase sehr rasch in die elastische über, weil offenbar noch funktionale Stellen wirksam sind. Eine Spur von Phenyl-β-naphthylamin genügt aber bereits, um die Umwandlung völlig zu unterbinden. Man sieht, daß die Vorstellungen der Zweiphasentheorie auch für andere Polymere nützlich sein können, um beobachtete Erscheinungen anschaulich zu machen.

In Öllackfilmen vergrößert sich während der Alterung allmählich der elastische Anteil auf Kosten des plastischen. Aber auch die Zähigkeit des plastischen Anteils kann im Laufe der Zeit ansteigen, was sich durch Verringerung der plastischen Verformbarkeit kundtut. So ermöglicht die Zweiphasentheorie ein tieferes Eindringen in die Vorgänge während der Alterung der Filme und darf daher auch in dieser Hinsicht als nützliche Arbeitshypothese Beachtung finden. Da die Schlußfolgerungen deformationsmechanisch und polarisationsoptisch nachprüfbar sind, vermeidet man leere Spekulationen.

Eingeg. 29. September 1939. [A. 89.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

The Electrochemical Society

11.–13. September 1939, New York.

W. E. Campbell und U. B. Thomas, New Jersey: Eine elektrolytische Reduktionsmethode zur Untersuchung von Deckfilmen auf Metalloberflächen.

Vortr. beschreibt ein in den Laboratorien der Bell Telephone Cie. entwickeltes empfindliches Verfahren zur Dickenbestimmung unsichtbar dünner oxydischer und sulfidischer Oberflächenfilme auf Kupfer und Silber (die Anwendung auf andere Metalle ist nicht ausgeschlossen) mit Hilfe elektrolytischer Reduktion. Das Versuchsstück wird als Kathode geschaltet und bei sehr geringer Stromdichte unter gleichzeitiger Beobachtung des Kathodenpotentials elektrolysiert. Der Endpunkt der Reduktion ist durch einen scharfen Potentialsprung angezeigt, der dem Übergang vom Reduktionspotential zu dem der Wasserstoffabscheidung entspricht. Aus Strommenge und Oberfläche wird die Schichtdicke berechnet, wobei für Cu_2O und Cu_2S die makroskopischen Dichtewerte zugrunde gelegt werden. Als Elektrolyt hat KCl ($10/10$) vor dem zuerst verwendeten NH_4Cl den Vorzug, daß es Cu_2O chemisch nicht angreift. Bei der Arbeit mit sehr dünnen Schichten und demgemäß sehr schwachen

Strömen ($\sim 0,005 \text{ mA/cm}^2$) ist KCl daher vorzuziehen, wenngleich die Potentialsprünge hier weniger ausgeprägt sind.

Die Apparatur besteht aus einer Glaszelle mit aufgeschliffenem Deckel, der Hähne und Schliffe für Elektrolytfüllung, Stromzuleitungen, Bezugselektrode sowie für die Gaszu- und -ableitung trägt. Es wird mit sauerstofffreier Elektrolytlösung im Stickstoffstrom gearbeitet.

Die Oberflächen der Proben betrugen zwischen 2 und 40 cm^2 , die Reduktionszeiten wurden der bequemen Beobachtbarkeit halber durch entsprechende Wahl der Stromdichte in der Größe von 300–600 s gehalten. Meßergebnisse, die mit verschiedenen Stromdichten gewonnen wurden, stimmen, von einem geringen systematischen Gang abgesehen, gut untereinander und mit optischen Messungen überein (6% Abweichung der errechneten Filmdicken bei 4000% Stromänderung). Der Vergleich mit der auf einer Kuhlmanwaage bestimmten Gewichtszunahme oxydierter Bleche ergab Abweichungen von wenigen Prozenten zwischen den Ergebnissen beider Methoden. Die Vorbereitung der Proben zur Oxydation erfolgte durch Schleifen, Entfetten, Polieren, Waschen mit Wasser und Methylalkohol, Trocknen im Vakuum. Unter stets gleichen Bedingungen (Schmirgel von 10 μ Korngröße, Al_2O_3 und Tuch als Poliermittel) wurde auf die Erzielung einer stets gleichen „Standard-Rauhigkeit“ hingearbeitet (das Verhältnis der „wahren“ zur „geometrischen“ Oberfläche wird nicht diskutiert; die Filmdicken sind auf die letztere bezogen. D. Ref.).