

Zusammenfassung.

Es wurde die Energie- und Stoffbilanz eines 4500 KW-Carbid- bzw. Ferrosiliciumofens auf Grund von Betriebszahlen und besonderen Messungen ermittelt und mit den theoretisch zu erwartenden Ausbeuten verglichen.

Literaturzusammenstellung.

W. Pick u. W. Conrad, Die Herstellung des hochprozentigen Ferrosiliciums im elektrischen Ofen. Halle 1909.

C. Hering, Trans. Americ. Electrochem. Soc. 1909, XIV, 265.

Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. 3, S. 177 u. Bd. 10, S. 505.

P. Askenasy, Technische Elektrochemie, I. Braunschweig 1916.

Schläpfer, Ztschr. Elektrochem. 1925 (1919), S. 409/14.

F. A. Raven, Trans. am. electro. Soc. 37, 329/40 [1920].

M. A. Coutagne, Rev. d. Metal. 17, 540/68 [1920].

[A. 238.]

Neue Theorie des Trocknens fester Öle

von Dr. A. V. BLOM, Bern.

(Eingeg. 17. Sept. 1926.)

1. Einleitung.

Vor kurzem hat Schreiber¹⁾ festgestellt, daß über die Trockenvorgänge fester Öle gegenwärtig noch keine allgemein anerkannte und einheitliche Auffassung besteht. Man betrachtete die Frage vom chemischen Standpunkte. Aus der Hautbildung schloß man vor schnell auf einen rein oxydativen Vorgang. Die Annahme, daß Gelatinierung der Öle und Trocknung in dünnen Schichten nahe verwandte Vorgänge seien, brachte keine Klärung. In letzter Zeit hat man begonnen, neue Forschungsrichtungen einzuschlagen.

2. Grundlage einer neuen Theorie.

Mit steigendem Molekulargewicht nehmen bei den Verbindungen höherer Fettsäuren die Oberflächenspannungen im allgemeinen ab. Bilden sich im Öl aus irgendeinem Grunde Molekülkomplexe, so werden sie capillaraktiver sein, als das umgebende Medium. Nach allgemeiner gültiger Regel haben sie das Bestreben, an die freie Oberfläche zu wandern. Dort häufen sie sich mehr und mehr an, bis es zur Ausbildung einer zusammenhängenden Oberflächenhaut kommt. Das ist das erste äußere Merkmal des beginnenden Trocknens. Es wird „das Anziehen“ des Anstriches genannt. Mit der Einwirkung des Sauerstoffes hat die Entstehung der kolloidalen Membran direkt nichts zu tun, so wenig wie die bekannte Hautbildung auf der Milch.

3. Die Keimbildung.

Als Grundbedingung für das Trocknen wird das Postulat aufgestellt, daß eine wesentliche Vergrößerung einzelner Moleküle oder die Vereinigung von Molekülen zu Komplexen zur Bildung von Keimen mit geringerer Oberflächenspannung führe, als sie das Öl besitzt. Es bleibt also vorerst von nebensächlicher Bedeutung, welcher Art der induzierende Vorgang sei.

Nach der Ostwaldschen Stufenregel wird die primäre Bildung der unbeständigsten Formen bevorzugt. Als Keime kommen daher alle möglichen lockeren Verbände in Frage, die den hochmolekularen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen ihren Ursprung verdanken. Chemische und physikalische Ursachen beherrschen die Keimbildung. Aus der homogenen Ölphase entsteht ein heterodisperses Gebilde als metastabile Stufe zwischen dem Isokolloid und dem Kolloid.

¹⁾ „Farbe und Lack“ 31, 295 [1926].

Bei der Kinetik der Keimbildung scheint mir das Rätsel der Öltrocknung lösbar zu werden. Das Verhalten einer dünnen Ölschicht ist gekennzeichnet, wenn die Keimbildungsgeschwindigkeit analog definiert wird, wie bei unterkühlten Schmelzen oder übersättigten Lösungen.

Wird die Keimbildung erschwert (z. B. durch das Standölkochen), so trocknet das Öl langsamer. In gleicher Weise wirkt die Adsorption bereits gebildeter Mizellen durch hochdisperse Pigmente. Dem Praktiker ist diese Erscheinung bei gewissen Rußarten und beim französischen Ocker geläufig, ohne daß man bisher ihr Wesen klar gedeutet hätte. Es dürften aber wohl ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie Biltz²⁾ bei der Adsorption von Dextrin durch Eisenoxydgel, Landsteiner und Uhlirz³⁾ beim Zusammentreffen von Eiweißstoffen mit Kaolin beobachtet haben.

Eine Beschleunigung der Keimbildung kürzt die Trockenzeit ab. Lichtstrahlen wirken unter Umständen in diesem Sinne, bei Holzöl offenbar stärker, als bei Leinöl. Technisch ausgenutzt wird der Effekt in den sogenannten Trockenmitteln. Gewisse Schwermetalle bilden im Öl Seifen, die kolloidal in Lösung gehen. Zuzufolge ihrer langgestreckten Molekülkette, die an einem Ende durch das Metallatom beschwert ist, sind sie besonders befähigt, Keime zu bilden. Farbkörper, die geeignete Schwermetallverbindungen enthalten oder in der Farbhaut erzeugen, wirken also beschleunigend auf die Trocknung. Man kann von diesem Gesichtspunkte aus die Pigmente drei Kategorien zuordnen:

- a) Inerte Pigmente.
- β) Hemmende Pigmente.
- γ) Beschleunigende Pigmente.

Die α-Pigmente verändern die Trockengeschwindigkeit nicht, weil sie die Keimbildung in keiner Weise beeinflussen.

Die β-Pigmente verzögern die Trocknung, indem sie die normal gebildeten Mizellen so lange aus dem System entfernen, bis das Adsorptionsvermögen erschöpft ist. Sie gehen dann in α-Pigmente über.

Die γ-Pigmente zeichnen sich dadurch aus, daß sie keimbildende Amikronen in das Bindemittel entsenden. Anstrichtechnisch kommt ihnen besondere Bedeutung zu.

Mit diesen kurzen Darlegungen gewinnen wir den Anschluß an die Ausführungen über die Morphologie der Pigmente⁴⁾. Manche bisher unerklärlichen Erscheinungen, wie plötzliches Stocken oder starkes Häuten einer Ölfarbe, werden nach der entwickelten neuen Anschauung verständlich, und man dürfte leichter Mittel zu ihrer Vermeidung finden.

Werden spontan zu viele Keime erzeugt (z. B. durch Einblasen von Luft oder Vermischung mit Standöl), so daß eine Verdickung oder Gelatinierung eintritt, so trocknet das Öl schlecht oder gar nicht. Die Wanderung der Mizellen an die freie Oberfläche ist ja gehemmt. Jede Maßnahme, welche die Ausbildung einer Oberflächenhaut verzögert, macht normales Trocknen unmöglich. Das Verständnis für den ganzen komplizierten Reaktionsmechanismus wird durch die Berücksichtigung des Primäreffektes beim Öltrocknen entschieden gefördert.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 83, 706 [1913].

³⁾ Zentrbl. Bakteriell. Parasitenkunde u. Infektionskrankheiten 40, 265 [1905].

⁴⁾ Korrosion u. Metallschutz 2, 158, 190 [1926].

4. Die Hautbildung.

Sobald einmal aggregative Ultramikronen als Keime in der Ölphase entstanden sind, werden sie gemäß der Gibbsschen Adsorptionsgleichung von der freien Oberfläche angezogen und dort festgehalten. Das elektrokinetische Potential treibt sie an die Grenzfläche. Dort reichern sie sich allmählich an, lagern sich immer dichter zusammen, koagulieren schließlich und bilden eine Oberflächenhaut. Infolge des steigenden Konzentrationsdruckes wird die Solvathülle der Mizellen ausgepreßt. Schließlich kommen die reaktionsfähigen Komplexe durch fortschreitende Verdichtung einander so nahe, daß die Molekularattraktion wirksam wird, und chemische Unsetzungen sich abspielen können.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten der kolloiden Teilchen sind geringer, als diejenigen echt gelöster Stoffe. Der Anreicherungsprozeß an der Oberfläche nimmt daher verhältnismäßig viel Zeit in Anspruch. Man pflegt das „die Induktionszeit“ zu nennen. In diesem Stadium ändern sich die Säurezahlen der Öle nicht wesentlich. Starke Belichtung kann den Koagulationsprozeß beeinflussen, was für die Anstrichtechnik nicht ohne Bedeutung ist.

Die fortschreitende Verfestigung des Ölfilmes wird nun mehr und mehr vom Ablauf chemischer Reaktionen beherrscht. Aufnahme und Abgabe von Gasen zeigen das nach Ablauf der Induktionszeit an. Die Säurezahlen steigen rapid an. Gleichzeitig tritt in der oberflächennähe eine deutliche Verschiebungselastizität auf. Das Poiseuillesche Gesetz gilt dort nicht mehr. Die Zähigkeit der Membran wird von der Schergeschwindigkeit abhängig.

Ist einmal die semipermeable Oberflächenhaut gebildet, so schreitet die Verfestigung schrittweise nach innen fort. Je dicker die Farbschicht ist, um so längere Zeit nimmt das Durchtrocknen in Anspruch. In einem gewissen Abstände von der freien Oberfläche verschwindet das Trockenvermögen. Mit einer einfachen Gelatinierung des Öles kann der ganze Vorgang nicht verständlich gemacht werden. Die Gelbildung mag nebenher auch stattfinden; sie ist aber als Anomalie zu betrachten. Das Typische ist die schichtweise Verfestigung von der Oberfläche her. Sie bestimmt die Textur des Filmes.

Je dichter die Oberflächenhaut wird, um so langsamer dringen keimerzeugende Agentien von außen ein. Eine völlige Durchtrocknung hängt ab von der Beziehung zwischen Schichtdicke und Durchlässigkeit der Membran. Scharfe Schwellenwerte gibt es natürlich nicht, das würde dem Charakter des Vorganges widersprechen.

Diese Auffassung macht es verständlich, daß Ölfilme noch jahrelangen Veränderungen unterliegen. Die Kondensationsprozesse beginnen an der freien Oberfläche, weil die Pressung der Mizellen dort am stärksten ist. Ein gewisses statisches Gleichgewicht wird in relativ kurzer Zeit erreicht. Nach innen zu verlaufen die Reaktionen aber um so langsamer, je größer der Abstand von der Grenzschicht wird. Selbst nach scheinbar völligem Durchtrocknen kommen die Umwandlungsprozesse innerhalb des Filmes nicht zum Stillstande. Darin beruht aber gerade der Wert trocknender Öle als Bindemittel. Die Verlangsamung der Agglomerations- und Kondensationsprozesse bedeutet eine Verlängerung der Lebensdauer eines Anstriches.

Je nach der chemischen Zusammensetzung des Öles entstehen verschiedene Keime. Daher müssen ihre Filme auch andere Eigenschaften aufweisen. Aus der

Fülle des experimentellen Materiales greife ich nur zwei Analysen von Marcuss⁵⁾ heraus. Er fand im Leinölfilm 5% unverändertes Öl, im Mohnölfilm 18%. Nach meiner Auffassung handelt es sich um den Ölanteil, der als Solvathülle die Mizellen umgibt. Im Durchschnitt sind also die Mohnölkeime stärker solvatisiert. Es braucht daher einen stärkeren Druck, bzw. eine größere Keimmenge, um in der Oberfläche die Molekularkomplexe so weit aneinander zu pressen, daß Kondensationen stattfinden können. Das Mohnöl muß also langsamer trocknen als das Leinöl. Sein Film wird, da er lockerer gebaut ist, eher zur Synärese neigen. Für Holzöl gilt genau das Gegenteil. Theorie und Praxis stehen miteinander in Einklang.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie von der Keimbildung und der Anreicherung der Mizellen an der Oberfläche scheint mir bei konsequenter Anwendung eine einheitliche Auffassung des Öltrocknens zu ermöglichen.

2. Die Vorbehandlung der Öle, die Vermischung mit Pigmenten bestimmter Beschaffenheit, die Ausführung der Anstriche und die Alterungsvorgänge werden in einen inneren Zusammenhang gebracht.

3. Aus diesen Vorstellungen lassen sich Forschungsmethoden und Grundsätze für die Herstellung und Bewertung von Anstrichmitteln ableiten. [A. 269.]

Neue Farbstoffe und Musterkarten¹⁾

von Prof. Dr. PAUL KRAIS.

(Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.)

(Eingeg. 25. Dez. 1926.)

J. R. Geigy A.-G. in Basel.

Diphenylblauschwarz OG supra ist ein Diazotierungsfarbstoff, der meist mit Metatolylendiamin entwickelt wird und blumige, tiefschwarze Töne gibt.

Diphenylchromblauschwarz B supra und BU supra sind Direktfarbstoffe, die besonders für Ätzartikel Verwendung finden. Die Färbungen werden mit Chromkali und Kupfervitriol nachbehandelt.

Kunstseide mit Acetatseideeffekten, 40 Muster, teils einfarbig, teils farbig und weiß, zwei- und dreifarbig, hergestellt mit Setacyldirektfarbstoffen.

Erioechtgelb AE ist ein neuer saurer Egalisierungsfarbstoff von guter Licht- und Schweißechtheit.

Erioechtflorin BL egalisiert gut und ist besonders lichtecht, ebenso Erioechtbrillantfuchsin BBL konz. und Erioanthracencyanin JR.

Die Wollfarbstoffe, 2. Aufl. wird durch drei Nachträge ergänzt. 1a enthält 9 neue Säurefarbstoffe, 1b 10 neue Erio- und andere echte Farbstoffe, 1c 7 neue Chrombeizenfarbstoffe.

Irgafarben BN für Hand-, Rouleau- und Spritzdruck. Es handelt sich um 18 neue Farbstoffe, die sich bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Dämpfen auf vegetabilischen Fasern, ferner auf Seide und Kunstseide wasch- und reibecht fixieren lassen.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Direktechtscharlach 10 BS und WS, ferner Direkt-echtviolett 6 BL sind neue säureechte Baumwollfarbstoffe.

Chlorantinfarbstoffe nennt sich eine reichhaltige Musterkarte, in welcher neben genauen Echtheitsangaben 30 Chlorantinfarbstoffe in je 3 Tiefen auf Garn, außerdem eine Anzahl von Mischfärbungen vorgeführt werden.

Pyrogenreinblau 3 GL ist ein neuer Schwefelfarbstoff von lebhaft blauem Ton.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 476 [1926].

¹⁾ Letzter Bericht Ztschr. angew. Chem. 39, 744 [1926].