

# Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 18.

## Zur Frage der Plastizität.

Von Emil Podszus (Neukölln),

(Eingegangen am 28. Oktober 1916.)

Erste Mitteilung.

Plastische Eigenschaften besitzen mehr oder weniger alle Stoffe, insofern sie bei genügender Druckanwendung unter Ueberschreitung ihrer Elastizitätsgrenze dauernde Deformationen, die auch nach Aufhören des Druckes bestehen bleiben, zulassen, ohne daß sie dabei ihren festen Zusammenhang verlieren. Mit den Ursachen der Plastizität haben sich eine große Anzahl Arbeiten beschäftigt. Aus ihnen ergibt sich, daß man unter dem Begriff der Plastizität eine große Zahl sehr verschiedener Eigenschaften zusammenfaßt, die offenbar nicht auf die gleichen Ursachen zurückgeführt werden können. Die Plastizität der Metalle hat eine eingehende Untersuchung erfahren, entsprechend ihrer Bedeutung für die Bearbeitbarkeit; weniger erforscht sind die Ursachen der Plastizität erstarrender, insbesondere einheitlicher amorpher Massen mit langsam wachsender Viskosität und Kristallisationsgeschwindigkeit und geringer Kernzahl in dem Intervall der Formbarkeit.

Eine weitergehende Untersuchung hat dann wiederum die Frage der plastisch formbaren Massen der Tone erfahren. Alle diejenigen Massen, die ihre Plastizität der Gegenwart einer Anmacheflüssigkeit verdanken, haben bis zum gewissen Grade verwandte Eigenschaften. In einer Reihe von Arbeiten, die sich auf die Plastizität der Tone beziehen, ist darauf hingewiesen, daß für das Bestehen einer Plastizität dieser Art kolloide Eigenschaften der Masse vorhanden sein müssen (Schlösing, Förster, Rohland u. a.<sup>1)</sup>). Trotz der einge-

henderen Bearbeitung ist man bis heute nicht zu einer einheitlichen Auffassung und vollen Erklärung gelangt, zumal die kolloiden Eigenschaften eine große Mannigfaltigkeit von Erscheinungen umfassen. Wie weit insbesondere die Ausnahmestellung der Tone, abgesehen von ihrer chemischen Zusammensetzung auch in ihrer Plastizität durch kolloide Eigenschaften bedingt ist, oder durch andere, ist noch nicht voll aufgeklärt. Denn überall da, wo kolloide Eigenschaften bestimmter Massen auftreten, zeigen sich so viele verschiedene Arten von Plastizität, die oft mit der besonderen der Tone, die die eigentlich keramischen Verfahren der Formbarkeit so z. B. durch Gießen ermöglichen, nur eine gewisse Bildsamkeit gemeinsam besitzen, wie sie auch bei vollständig einheitlichen Stoffen (Wachs, Natrium usw.) auftreten, ohne daß gleiche Ursachen zu Grunde liegen, obwohl man auch bei den Tonen, wie bei den Metallen annehmen könnte, daß die gegenseitige Verschiebbarkeit der Teilchen durch eine große Zahl von Gleitflächen, die dann durch die Form des Kaolinites gegeben sind, bedingt werde. Eine Entscheidung ist nun auch darum schwierig, weil es bei nicht tonhaltigen Stoffen nicht gelungen ist, eine ähnliche Plastizität zu erzeugen oder sich den Tonen gleich verhaltende Massen künstlich darzustellen.

Vorliegende Arbeit berichtet über eine Anzahl von Versuchen, nichttonhaltigen Stoffen eine ähnliche Plastizität zu verleihen und sie in gleicher Weise formbar zu machen. Diese Versuche konnten, trotzdem sie längere Zeit zurückliegen, aus äußeren Gründen noch nicht abgeschlossen werden. Es erscheint trotzdem

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. dazu die Literaturzusammenstellung in R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, 3. Bd. I. Arbeit, Artikel: Die Tone.

bei ihrem jetzigen Stande angebracht, darüber zu berichten, weil sie schon manche Einblicke in den Mechanismus der Plastizität gestatten.

Soweit sich bisher übersehen läßt, haben die meisten der vertretenen Anschauungen über die Plastizität der Tone ihre Berechtigung, insofern sie verschiedene notwendige Eigenschaften beschreiben, deren gemeinsamen Vorhandensein erst die Tone ihre eigenartige Stellung verdanken. Es scheinen dabei nicht so sehr die chemische Eigenart das wesentliche Moment zu sein, sondern vielmehr physikalische und kolloidchemische Eigenschaften.

Als besondere Merkmale der plastischen Eigenart nach Art der Tone sind anzusehen die Standfestigkeit beim freien Verformen, das Nichthaften des Formlings an der Gipsform, die Gießfähigkeit in Gipsformen, worunter nicht nur die Möglichkeit zu verstehen ist, einen gießbaren Schlicker herzustellen; sondern der durch Ansaugen gebildete Scherben muß sich leicht risselos von der Form lösen lassen. Die letztere Eigenschaft verdient besondere Beachtung, weil sich hier charakteristische Unterschiede ergeben. Nach der geläufigen Anschauung scheint es nur darauf anzukommen, die zum Anmachen notwendige Wassermenge auf das möglichst geringste Maß zu bringen, ohne die Gießbarkeit zu beeinträchtigen. Aus diesem Streben fließt die Anwendung des Soda-gußverfahrens. Man muß jedoch bei dem Gießverfahren zwei Punkte unterscheiden; einmal die Fähigkeit der Ablösung des Scherbens nach dem Gießen von der Form, ohne Rissebildung, dann die Eigenschaft, mit einer möglichst geringen Wassermenge gießbare Massen zu geben. Der erste Punkt scheint zunächst ziemlich selbstverständlich zu sein, da praktisch sich alle tonhaltigen Massen leicht ablösen lassen. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den nicht tonhaltigen Massen, bei denen die Ablösung, wie später auseinandergesetzt wird, nicht ohne weiteres zu erzielen ist.

Um den Tonen analoge Massen zu schaffen, wurden zunächst die untersuchten Stoffe in eine feine, möglichst runde Gestalt gebracht, da diese eine leichte Verschiebung befördern soll.

Damit die Verhältnisse möglichst eindeutig sind, erstreckt sich die Untersuchung zunächst auf ganze reine Stoffe, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$  und zum Teil auch auf seltene Erden.

Um bei diesen von einer zufälligen Struktur des Aufbaues bei der Herstellung der Oxyde

aus zersetzten Gelen und Salzen frei zu sein, wurden diese Oxyde entweder geschmolzen, oder bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt, bis eine genügende Sinterung eingetreten war, welche die vorhandenen Lücken entweder schloß oder so verbreiterte, daß sie durch den folgenden Mahlprozeß aufgeteilt wurden, so daß die entstehenden Körnungen durchaus frei von Rissen waren. Das Zerkleinern geschah in Kugelmöhlen. Hierbei ergab sich die Schwierigkeit, daß die meisten Stoffe, die fast immer sehr hart sind, stets im Laufe des Mahlprozesses einen Teil der Möhlensubstanz einarbeiteten. Bei Verwendung der üblichen Porzellanmöhlen ist dieser recht erheblich und kann nicht wieder entfernt werden. Beim Naßmahlen beträgt die Menge, die während 100 Stunden eingemahlen wird, meist mehrere Prozent. Ein klares Bild über das tatsächliche Verhalten der reinen Massen konnte auf diesem Wege nicht gewonnen werden. Es wurden daher Stahlmöhlen mit Stahlkugeln oder Kugeln aus der Substanz des Mahlgutes angewandt. Diese Möhlen waren besonders für diese Zwecke hergestellt. Der innere Raum hatte die Form eines länglichen Rotationsellipsoides und faßte etwa 3 l. Die Achse der Mühle war an dem Gestell in einem Winkel von  $40^\circ$  zur Drehungsachse gelagert. Daher führten die Kugeln nicht rollende, sondern auch unregelmäßig fallende Bewegungen aus. Die Kugeln, die meist aus Stahl bestanden, waren in ihrer Größe von 4 cm bis 1 cm abgestuft und füllten etwa  $\frac{1}{3}$  des Raumes aus. Die Mühle lief mit 50 Touren. Die beim Mahlen hineinkommenden Eisenmengen konnten bequem durch Säuren entfernt werden, die das Pulver nur unwesentlich angriffen.

Es wurde dann zunächst versucht, durch Feinmahlen den Teilchen die nötige Korngröße zu erteilen und festzustellen, wie weit man dabei bei einem Mahlprozeß kommen kann. Diese hier beschriebenen Möhlen mahlten schneller als käufliche Porzellanmöhlen gleicher Größe. Um ferner die Mengen der Verunreinigungen herabzusetzen, war es vorteilhaft, die Substanz trocken zu vermahlen. Es zeigte sich, daß beim Naßmahlen die Kugeln miteinander wesentlich den Zerkleinerungsprozeß ausführten, so daß bei 100 Stunden Mahlzeit bis etwa drei bis vier Proz. Eisen hinein gemahlen wurde, je nach Härte des Materials. Beim Trockenmahlen fanden sich dagegen höchstens  $\frac{1}{2}$  Proz. Verunreinigung nach gleicher Zeit. Bei geeigneter Umdrehungszahl, Kugelhöhe und Mengenverteilung, die vom Stoff und

seiner Vorbehandlung abhängt, konnte man trocken fast ebenso schnell mahlen und den gleichen Feinheitsgrad erreichen, hatte aber außerdem den Vorteil, daß die Substanz nur mit sich selber wesentlich in Berührung kam. Die Kugeln überziehen sich dann mit einer dünnen Schicht des feinst gemahlten Materials, die in das Metall etwas eingedrückt ist und den weiteren Angriff verhindert. Es zeigt sich allerdings mit dem Immerfeinerwerden des Pulvers eine fortschreitende Neigung zum Zusammenbacken, die vollständig nicht beseitigt werden kann und nach einer gewissen Zeit, die bis auf über 100 Stunden ausgedehnt werden kann, sicher eintritt. Beim Naßmahlen tritt diese Erscheinung nicht ein. Die Versuche mit derartigen Mahlprozessen zeigten, daß die Zerkleinerung solcher geschmolzener harter Materialien meist zu einem gewissen Endzustand führte, von dem aus keine weitere Zerkleinerung mehr eintrat, sondern im wesentlichen die verschiedenen Korngrößen ausgeglichen wurden. Mit 100—120 Stunden war dieser Endzustand meist erreicht. Ein nennenswerter Unterschied wurde auch bei Anwendung des Naßmahls nicht beobachtet, trotzdem zuweilen die Mahlzeiten bis auf 300 Stunden ausgedehnt wurden.

Die auf diese Weise gewonnenen Massen zeigen mit Wasser angemacht schon eine gewisse Plastizität, insofern sie eine gewisse geringe Verformbarkeit besitzen und beim Trocknen entsprechend der außerordentlich vergrößerten gegenseitigen Berührungsflächen durch Adhäsion wesentlich mehr als gröbere Pulver zusammenbacken. Trotzdem sie sehr fein sind, sind sie doch von dem eigentlich kolloiden Zustand noch ziemlich weit entfernt, wie man erkennt, wenn man sie mit den vergleichsweise nach den bekannten Methoden hergestellten kolloiden Lösungen der gleichen Stoffe vergleicht. Eine mikroskopische Messung und eine gleichzeitige Bestimmung der Größenordnung der Teilchen durch Aufschlännen und Auszählen bei zuvor ausgeführter Gewichtsbestimmung führte übereinstimmend zu der durchschnittlichen Größe von etwa  $1\ \mu$ , nur in einigen besonders abgestimmten Fällen der Mühlenanordnung wurde  $0,7$ — $0,8\ \mu$  erreicht.

Dabei zeigte das mikroskopische Bild eine überraschend gleichmäßige Größe der Teilchen, die sich fast durchweg als schwach eckige Kristallsplinter von der Kugelgestalt sich nähernder Grundform erwiesen. So wurden in einem Fall bei der Anwendung von reiner geschmolzener  $Al_2O_3$  Teilchen von der Größe  $5\ \mu$  nur ver-

einzelte, von  $3\ \mu$  nur in einigen Prozenten gefunden, während die Hauptmenge  $1,5\ \mu$  groß war. Mit reinem Wasser angemacht, zeigte das Bild eine vollkommene Brown'sche Bewegung, an der sich praktisch alle Teilchen beteiligten, meist nur um eine Ruhelage schwingend. Geringe Mengen fällender Elektrolyte brachten diese Bewegung augenblicklich zum Stillstand. Schon aus der Uebereinstimmung der Größenbestimmung der Teilchen durch die direkte Messung und durch das Wägen und Auszählen folgt, daß kleinere Teilchen unterhalb der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit nur sehr wenig vorhanden sein können, wie auch aus anderen Betrachtungen hervorgeht. Nichtsdestoweniger ist es nicht ausgeschlossen, in geeigneten Fällen auch durch einen Mahlprozess kolloide Teilchen zu erhalten, wenn auch gewisse Ueberlegungen im allgemeinen es für unwahrscheinlich erscheinen lassen, daß man durch einen einfachen Mahlprozess zu kolloiden Lösungen gelangen kann. Die Teilchengröße des kolloiden Gebietes ( $< 0,1\ \mu$ ) erscheint zu klein, als daß den Kugeln noch die nötige Zerteilungskraft zukommt, selbst wenn man die große Wahrscheinlichkeit voraussetzt, daß eine genügende Zahl zu zerkleinernder Partikel zwischen die Berührungsstellen der immer elastisch nachgebenden Kugeln kommt. Nachgerade die Beförderung der Schwebefähigkeit durch aktive Elektrolyte veranlaßt in wachsender Zahl die Teilchen dem Schlag der Kugeln auszuweichen, während eine zu hohe Konzentration die Verschmelzung befördert.

Es läßt sich schlechterdings nicht einheitlich entscheiden, welche Stoffe in kolloiden Zustand durch Mahlen gebracht werden können, zumal die Art des Stoffes hierfür nicht allein maßgebend ist, sondern auch sein Zustand. Dieses wird bis zu gewissem Grade immer dann gelingen, wenn die zu vermahlende Substanz schon von vornherein eine kolloide Struktur besitzt, z. B. ein schwach geglähtes Gel ist, oder durch auseinanderstrebendes Zersetzen von Salzen entstanden ist. Außerdem kommen bei Verwendung von Wasser noch eine Reihe von Einwirkungen zur Geltung, z. B. ein schnell verlaufender Hydratationsvorgang, der einmal das vergrößerte Volumen der Mahlung zugänglich macht, dann aber durch die Wasseraufnahme den Zusammenhang weiter sprengt. Ferner kann eine größere Löslichkeit durch stärkere Uebersättigungserscheinungen fördernd wirken. Leichter werden Gemenge aufgeteilt, besonders wenn die eine Komponente stärker löslich ist.

So findet z. B. bei Gläsern usw. in feinst gemahlenem Zustande durch Wasser eine weitgehende Auslaugung und Aufteilung statt. Im allgemeinen jedoch ist es nicht möglich, durch einen einfachen Mahlprozess wirklich kolloide Lösungen zu erhalten.

Derartig durch Mahlen gewonnene Massen besitzen nun noch nicht annähernd diejenige Plastizität, die man für eine brauchbare Verformung verlangen muß. Desgleichen führten Gießversuche in Gipsformen, gleichgültig, ob die Pulver mit viel oder wenig Wasser angemacht waren, zu keinem Resultat. Denn stets haftet der gewonnene Scherben, der sehr schnell angesaugt wurde, an der Form und zerfiel beim Trocknen durch viele Risse. Desgleichen besaß er nur eine geringe Festigkeit. Die Erscheinung war die gleiche, auch wenn die Eisenverunreinigungen nicht zuvor entfernt waren. Bei Verwendung von Massen, die in Porzellanmühlen gemahlen waren, treten auch Risse auf, jedoch konnten sich dabei die Erscheinungen komplizieren, weil die dabei hineinkommenden Verunreinigungen eine besondere Rolle spielen können.

Eine Betrachtung der an kolloiden Systemen auftretenden Eigenschaften zeigte dann den Weg, auf dem man zu plastischen Massen brauchbarer Verformbarkeit gelangen kann. Es liegt zunächst nahe, wenn man die Kolloidität an sich als die Ursache der Plastizität auffassen will, Gele oder eingedickte Sole als besonders plastisch anzusehen. Es zeigt sich jedoch sofort, daß Gele und Sole an sich völlig ungeeignet sind, eine Plastizität zu erzeugen, wie wir sie bei den Tonen kennen; man ist infolgedessen nicht berechtigt, den Ton in seinem plastischen Zustand etwa als ein richtiges Gel oder Sol aufzufassen. Dagegen spricht eine ganze Reihe von Tatsachen, vornehmlich die außerordentliche Trockenschwindung eines Gels (so nimmt z. B. das Volumen eines wasserreichen Kieselsäuregels auf fast den siebzigsten Teil ab<sup>2)</sup>). Ähnlich verhalten sich andere Gele, z. B. Zirkonsäuregel<sup>3)</sup>. Eine derartige Eigenschaft allein würde schon die praktische Verwendung ausschließen. Wichtiger aber erscheint der Umstand, daß dem Gel bei seiner Trocknung und in der Folge bei seiner Verfestigung durch Glühen der nötige Zusammenhang fehlt. Es ist bekannt, daß die meisten Gele, z. B. von Tonerde zu einem fein zerreiblichen Pulver

zerfallen, sobald sie entwässert und getrocknet sind, und nur an einzelnen Stellen zusammensintern, und zwar umsomehr, je höher der lokale Elektrolytgehalt ist. Auch beim nachfolgenden Glühen bilden sich nur unzusammenhängende von vielen Rissen durchzogene Körper. Eine Verformung solcher Gele mißlang, auch als sie zu einer Gießflüssigkeit verarbeitet wurden, durchaus, insofern stets ein Festbacken des Gels an der Form entstand, und selbst wenn ein Stück eines Scherbens auf diesem Wege gewonnen werden konnte, zerfiel dieses in lauter kleinere Teile, je weiter der Trocknungsprozess fortschritt.

Es wurden dann Sole, die nach den bekannten Methoden der Peptisation oder Dialyse gewonnen wurden, als Gießflüssigkeit benutzt. Ebenso wurden Sole auch aus Salzen durch Fortdampfen der hydrolytisch abgespaltenen Säure bei fortlaufendem Wasserzusatz hergestellt. Merkwürdig war das Verhalten bei der Gegenwart von Ammonsalzen. Nach lang andauerndem Erhitzen trat ein Wechsel in der Azidität auf. Bei der Verwendung solcher Sole in Gipsformen zeigte sich die Eigentümlichkeit, daß sich an der Gipsform eine Haut bildete, die durchaus gleichmäßig war und sich unter Umständen beim Trocknen auch ablösen ließ. Diese Haut war außerordentlich dünn und fast klar durchsichtig, von sehr geringer Wasserdurchlässigkeit. Nachdem sich offenbar durch Ausfällung des Sols an der Grenzfläche durch  $\text{CaSO}_4$  eine sehr gleichmäßige Gelschicht gebildet hatte, ging die Verdickung der Schicht durch Absaugen von Wasser nur langsam vor sich, einmal weil verhältnismäßig viel Wasser entfernt werden muß, dann aber, weil die erste gebildete Schicht fast völlig dicht ist. Die Verwendung des Sols war daher unpraktisch, ebenso wie die der vorhin beschriebenen feineren Suspension.

Immerhin deuteten die Versuche mit den Solen daraufhin, daß für die Gießfähigkeit keramischer Massen nicht der Gelzustand eines etwa vorhandenen wirklich kolloiden Bestandteils maßgebend ist. Dieses wurde durch den Versuch bestätigt, gröbere und feinere Pulver erst beschriebener Art mit Gelen einzubinden, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pulver mit seinem Gel,  $\text{ZrO}_2$  mit seinem Gel usw. oder wechselseitig. Diese Versuche mißlangen, weil auch hier ein Festkleben an der Form und ein Zerfallen des Formlings beim Trocknen eintrat<sup>4)</sup>. Desgleichen wurde versucht,

<sup>2)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchem. (Leipzig 1912), 150.

<sup>3)</sup> J. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 36, 126 (1903).

<sup>4)</sup> Vgl. auch Bayer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 487.

ein Sol mit dem Pulver zu vermischen. Die Pulver waren vom Eisen befreit, sorgfältig gewaschen und getrocknet.

Die Sole wurden entweder durch Dialyse oder Peptisation hergestellt und wurden meist in ziemlich konzentrierter Form angewandt. Beim Vermischen zeigte sich, als das Pulver zugesetzt wurde, daß das Sol an der Eintrittsstelle des Pulvers ausflockte, und zwar trat dieses nicht nur ein, wenn verschiedenartige Stoffe zusammengebracht wurden, sondern auch bei einem Oxyd mit seinem Sol. Selbst bei sehr fein gemahlenem Quarz und dem durch Dialyse hergestellten Kieselsäuresol trat diese Erscheinung auf. Es scheint darnach, daß die Sole der hier untersuchten Stoffe, die manche Eigenschaft der Emulsionskolloide besitzen, von den fein gemahlenen Pulvern adsorbiert werden. Ob diese Erscheinung auf elektrische Differenzen oder auf andere Ursachen zurückgeführt werden muß, konnte nicht festgestellt werden. Es wäre denkbar, daß die Substanz in Masse auch in elektrischer Beziehung andere Eigenschaften wie das Sol besitzt, wobei sie eigentlich immer stark hydratisiert ist. Der Ladungssinn der durch andauerndes Mahlen gewonnenen Pulver konnte noch nicht sicher bestimmt werden, da nicht die nötige Vorsorge gegen das Auftreten von Adsorptionen getroffen werden konnte. Es wäre möglich, daß sich auch hier eine Uebereinstimmung mit der Cohenschen Regel, nach der Substanzen mit höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv laden, ergibt.

Eine durch Vermischen von kolloidem Sol und feinerem Pulver gewonnene Masse zeigte eine günstigere Verformbarkeit, und auch als Gießflüssigkeit ist sie besser verwendbar. Nichtsdestoweniger traten noch eine größere Zahl Risse auf an den Stellen, an denen der Formling festbackte. Es liegt nach dem Vorhergehenden nahe anzunehmen, daß das Festbacken an den Stellen der unregelmäßigen Ausflockung eingetreten ist, an denen sich die Masse sozusagen im Gelzustand befindet. Die nächste Aufgabe bestand demnach darin, in der Masse trotz der ausflockenden Tendenz das Wesen des Solzustandes zu erhalten.

Wie sich aus dem Verhalten vieler Sole beim Eintrocknen ergibt, wobei sie oft zusammenhängende glänzende Massen ergeben, wenn sie nicht ausgeflockt werden, darf man annehmen, daß der innere Zusammenhang solhaltiger oder aus Solen bestehender Massen ein größerer ist, als bei gelartigen Gebilden. Es erscheint daher nicht berechtigt, Gele im allgemeinen als kon-

zentrierte Sole aufzufassen, sondern man muß eine durchaus andere innere Struktur annehmen. Welches nun die Ursache des verschiedenen Zusammenhaltes ist, kann nicht leicht gesagt werden. Das Festhaften an der Gipsform ist anscheinend durch die Ausbildung von Adsorptionspotentialen zu erklären, die sich ausbilden müssen, sobald das Gel, das zum größten Teil bei der Fällung entladen ist, wiederum an der Grenzfläche mit  $\text{CaSO}_4$  in Berührung kommt. Ein anderes ist es, wenn ein Sol an die Grenzfläche des Gipses tritt. Hier tritt eine Ausfällung in gleicher Schicht und Entladung oder gleiche Aufladung ein. Wenn man den Zusammenhang wesentlich auf Adhäsions- und Kohäsionskräfte zurückführen wollte, so müßte man annehmen, daß Gele eine besondere Festigkeit gegenüber eingetrockneten Solen aufweisen müßten, da bei letzteren die gleichsinnige Ladung der Verfestigung entgegensteht. Trotzdem ist das Gegenteil der Fall. Man muß daher bei den Teilchen eines Geles und Soles einen Unterschied annehmen, etwa derart, daß die Teilchen eines Soles eine andere Dichte besitzen als die eines Geles. Dieses wäre schon verständlich angesichts der stärkeren Ladung, die den Binnendruck vermindern muß; vielleicht ist auch der Wassergehalt größer, so daß sie sich mehr in ihren Eigenschaften dem flüssigen Zustand nähern und damit eine leichtere Verschmelzung und Vereinigung zu einem Gesamtgebilde fördern. Man muß daher auch annehmen, daß bei einem Gel infolge der unregelmäßigen Zusammenballungsmöglichkeiten auch noch die Struktur eine unregelmäßige ist, abgesehen von den durch die Verschiedenheit der Ladung bedingten Unterschieden. Denn, indem einzelne Flocken zusammentreten, bilden sie stellenweise ein Gefüge größerer Dichte durch Sinterung, das mit anderen nicht mehr wegen seiner Starrheit zusammenzutreten vermag. Es vermag bei gleicher Elektrolytmenge sowohl ein Gel als ein Sol zu bestehen. Es kommt dabei wesentlich auf die Verteilung des Elektrolyten an.

Daß die unregelmäßige Koagulation beim Zusammenbringen des Pulvers mit dem Sol mit die Ursache des schlechten Ablöses des Scherbens und des späteren Reißens war, ergab sich aus folgendem Versuch. Die durch Vermengen und Konzentrieren des Sols erhaltene Masse wurde in einer Kugelmühle einem lang andauernden Mahlprozeß unterworfen, durch den die Anlagerungen offenbar regelmäßiger wurden. Und in der Tat erhielt man besser ablösbare Massen. Das gleiche Resultat erhält man, wenn

man ein Tonerdegel (2 Proz.) mit Tonerdepulver (98 Proz.) einem intensiven Mahlprozeß unterwirft. Auch auf diesem Wege erhält man verhältnismäßig brauchbare Massen, wenn das Gel elektrolytarm genug war. Es scheint demnach das Gel, wenn es nicht schädliche Elektrolytmengen enthält, hierdurch in einen solartigen Zustand versetzt zu werden. Alle diese Methoden können schon einen Hinweis darauf geben, inwiefern der Sol- und Gelzustand für die Ablösung des Scherbens von der Form von Bedeutung ist. Die Entscheidung über die wirklichen Ursachen brachten dann erst folgende Versuche, die gleichmäßig mit  $ZrO_2$ ,  $AlO_3$ ,  $ThO_2$  usw. ausgeführt wurden. Die durchschnittlich dabei angewandte Kolloidmenge bewegte sich in der Größenordnung von mehreren Prozenten, meist 2 Proz. Es wurde beobachtet, daß die Lösung eines Salzes dieser Stoffe von dem eingebrachten Pulver nicht ausgeflockt wurde, trotzdem z. B. bei Zirkoniumnitrat schon ein erheblicher Teil  $ZrO_2$  hydrolytisch abgespalten und kolloidisiert ist. Wurde ein solches Gemenge in der üblichen Konsistenz als Gießflüssigkeit verwandt, so trat zwar ziemlich schnell ein Ansaugen eines Scherbens ein. Nach dem Abguß der überschüssigen Masse zeigten sich jedoch sehr bald starke Risse, und der Scherben ließ sich nicht ablösen. Deshalb wurde diese Masse zunächst einer Dialyse unterworfen oder in einzelnen Fällen auch einem stetigen Abdampfungsprozeß nach den Verfahren, die im allgemeinen dazu dienen, kolloide Lösungen herzustellen. Der Verdampfungsprozeß oder die Dialyse wurde soweit durchgeführt, bis man das Bestehen einer gleichmäßigen kolloiden Lösung annehmen konnte. Die dann gewonnenen Massen hatten nunmehr durchaus andere Eigenschaften als zuvor. Die Zähigkeit war außerordentlich gewachsen. Während die ersteren auch in konzentrierterem Zustande beim Verformen an der Gipsform und auch an dem Finger kleben blieben, ließen diese sich auf das bequemste verformen. Als Gießflüssigkeit verwandt, ging das Ansaugen des Scherbens zwar etwas langsamer als vorher vorstatten, dafür löste sich aber bald nach dem Abgießen der Scherben von selbst gleichmäßig ab, der selbst im feuchten Zustande schon eine solche Festigkeit und Steifigkeit besaß, daß er selbst in der Dicke von  $\frac{1}{2}$  mm bequem aus der Form genommen werden konnte. Für dieses Verfahren konnte dieselbe Form mehrmals, ohne neu getrocknet zu werden, benutzt werden. Um die Herstellung der durch Dialyse zu gewinnenden Massen zu

beschleunigen, wurde ein rotierender Dialysator angewandt, der unter Umständen auch gleichzeitig als Kugelmühle mit Dialyse benutzt werden konnte, wenn die Membran durch Siebe gestützt und geschützt wird. Fig. 1 gibt einen

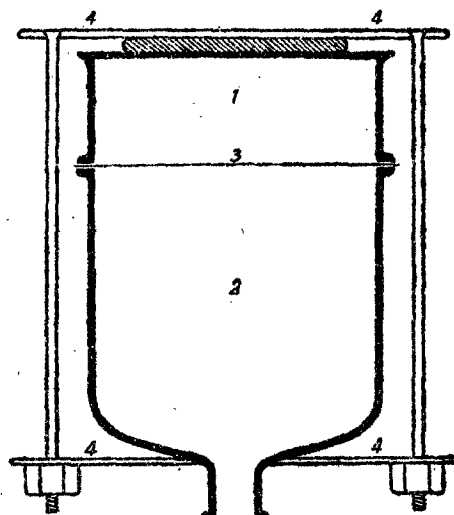


Fig. 1

Durchschnitt. Ein flacher Standzylinder 1 ist mit einer passend aufgeschliffenen Stöpselglocke 2 überdeckt. Die beiden geschliffenen Ränder halten nötigenfalls mit einem Gummiring die Membran 3 fest. Beide Glocken werden durch das Gestell 4 aufeinander gepreßt. Das Ganze wird dann in ein Drehgestell gelegt und langsam in Rotation gebracht. Wenn das Gefäß 1 sehr flach ist, ist schon in wenigen Stunden die Dialyse beendet. Das Wasser wird je nach der Größe von 2 mehrmals erneuert. Wird der Apparat doppelseitig mit 2 Membranen gebaut, so läßt sich der Prozeß noch mehr beschleunigen. Das Abdampfen geschah in flachen Schalen unter ständigem Rühren mit einem Zentrifugalrührer nach Fig. 2.

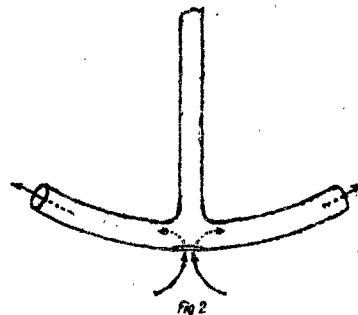


Fig. 2

Bemerkenswert war das Verhalten der gewonnenen Masse gegen Elektrolyte. Geringe Mengen einwertiger Elektrolyte machten die Masse etwas weniger plastisch, erschwerten die Ablösung, auch die Trockenfestigkeit war nicht die gleiche. Größere Mengen hoben die Fähigkeit der Ablösung völlig auf. Stärker wirken mehrwertige Elektrolyte. Besonders auffällig trat dieses beim Gips zu Tage. Schon sehr geringe Mengen Gips vernichteten völlig diese Eigenschaft. Es zeigt sich also übereinstimmend, daß diese Massen das Kolloid im Solzustand enthalten und daß dieser eigenartige Solzustand für diese Art Plastizität maßgebend ist, sowie für die Ablösbarkeit von der Gipsform. Dieses Sol befindet sich offenbar in einem eigenartigen Zustande, insofern es an den festen Teilchen gleichmäßig adsorbiert erscheint und dennoch den Charakter eines Sols nicht verloren hat. Die gleichen Eigenschaften zeigten sich für alle untersuchten Lösungen. Es besteht darnach kein Zweifel, daß die Ursache des AblöSENS des Scherbens von der Gipsform in der Ausfällung des Sols zum Gel an der Grenzfläche zu sehen ist.

Bei Metallen, von denen vornehmlich Wolfram untersucht wurde, führten diese Methoden nicht zum Ziel, was ohne weiteres verständlich wird, wenn man die besonderen Eigenschaften der Metallsole, vornehmlich ihre geringe Konzentrationsfähigkeit und ihre geringe Verwandtschaft mit Emulsionskolloiden, falls man nicht Schutzkolloide anwendet, berücksichtigt.

Die sonst bekannte Einwirkung des Gipses auf die Dichtigkeit des Brennlings, wie sie an den Stellen auftritt, an denen der Gießstrahl auftritt<sup>5)</sup>, hat mit den hier beschriebenen Vorgängen wenig zu tun, sondern dort bildet sich infolge reichlicher Gipsaufnahme eine leichte sinternde Partie, die eine geringere Glasuraufnahmefähigkeit besitzt.

Etwas komplizierter, aber im Prinzip genau so verhalten sich die Massen, in denen mehrere verschiedene Stoffe miteinander in Verbindung gebracht werden, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem  $\text{SiO}_2$  Sol. Hier treten unter Umständen Verbindungen auf, die auch kolloide Struktur besitzen. Bei Abgleichung der Mengenverhältnisse sind die gleichen Resultate zu erzielen.

Hierher gehört auch die eigentümliche Erscheinung, daß man unter Umständen nur durch gleichzeitiges Vermahlen verschiedener Stoffe, die sich z. B. durch ihre Basizität unterscheiden, Massen erhalten kann, die sich bequem von

der Gipsform ablösen und auch Trockenfestigkeit besitzen, während jede für sich gemahlen diese Eigenschaft nicht zeigt. Es scheint, als ob der Mahlprozeß sich eines Teils ausgiebiger gestaltet und leichter zur Erzeugung kolloider Teilchen führt, wenn gegenseitige Anlagerungen die weitere Zerteilung begünstigen. Es wurde dieses beobachtet bei dem Zusammenbringen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , und zwar war bei meinem Versuch die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ . Während bei dem Vermahlen eines dieser Stoffe keine merkliche Wasserbindung auftrat, zeigte sich schon nach 40 Stunden Naßmahlen eine erhebliche Wasseraufnahme, die Masse wurde steifer und schien fast gelartig zu sein. Der Ersatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch  $\text{ZrO}_2$  ließ die Erscheinung in etwas geringerem Maße auftreten. Hierbei zeigte sich bei dem Mahlen in Porzellanmühlen ein erheblicher Unterschied, weil hierbei offenbar durch die Abnutzung der Kugeln und das Auslaugen der löslichen Bestandteile neue kolloide Bestandteile hineingelangen. Diese Methode der Erzeugung des kolloiden Sols inmitten des Pulvers wurde auch mit andern Verfahren zur Gewinnung kolloider Lösungen durchgeführt, z. B. durch Peptisation von Gelen. Die Mengen Kolloid bewegten sich in den Grenzen von 1–3 Proz. Die Resultate waren die gleichen; nur je nach Herkunft der Sole war die Haltbarkeit eine verschiedene in Uebereinstimmung mit den sonst von diesen Solen bekannten Eigenschaften. Es scheinen dabei die Elektrolytmengen, die zur Stabilisierung des Sols allein oder in Gegenwart des Pulvers notwendig sind, etwas verschieden zu sein.

Bei der Verwendung des Kieselsäuresols (dieses wurde aus Natriumsilikat und Salzsäure bei nachfolgender Dialyse gewonnen) zeigten sich entsprechend seiner sonstigen besonderen Stellung Eigentümlichkeiten, auf die noch näher eingegangen werden soll.

Außer den geläufigen Verfahren wurde noch eine besondere einfache Methode in dem Anätzen der Pulvermassen mit Säuren oder Basen gefunden. Es ist darunter nicht ein kolloider Aufteilungsprozeß der Materie in Masse zu verstehen, dessen sichere Existenz noch nicht nachgewiesen ist, sondern eine einfache teilweise Auflösung der Substanz und nachfolgende Hydrolyse und Kolloidisierung. Das Verfahren hatte darin seine Vorteile, daß die Teilchen dabei kleiner und vor allem abgerundeter wurden und sich trotzdem ein Kolloid reichlich innerhalb der Masse anlagerte. Bei Anwendung von Laugen war meist noch eine nachfolgende Dialyse not-

<sup>5)</sup> Vgl. Foerster, Chemische Industrie 1905, 739.

wendig. Verfahren wurde derart, daß z. B. 1 kg feinst gemahlenes Tonerde-Pulver mit 100 ccm Salzsäure (25 Proz.) und der nötigen Wassermasse zu einem dünnflüssigen Brei angemacht wurde und dann längere Zeit unter ständigem Umrühren bis fast in die Nähe des Siedepunktes erhitzt wurde. Eine Temperatursteigerung befördert den Prozeß. Wie die Analyse zeigte, gingen schon nach kurzer Zeit<sup>6)</sup> bis mehrere Prozente der als unlöslich angesehenen Substanz in Lösung. Während des Prozesses wurde das schnell verdampfende Wasser durch destilliertes Wasser ersetzt. Die Zeitdauer war verschieden. Sie konnte bis 20 Stunden dauern. Während des Prozesses zeigte sich eine durchgehend auffallende Veränderung der Masse, die besonders in zähem Zustande deutlich wurde. Die vorher pulverförmigen, im Trockenzustande kaum zusammenhaftenden Massen wurden zähe, tonartig und bildeten fest zusammenhängende Massen, die sich ohne Risse am Rande der Schale absetzten und bequem mit der Hand verformt werden konnten. Als Gießflüssigkeit verwandt ließen sie bequem, sobald die Säure weit genug entfernt war, Gegenstände feinsten Gestalt gießen, selbst von dünnwandiger Beschaffenheit, die nach dem Trocknen verhältnismäßig fest werden und schon vor dem Brennen einen etwas klingenden Scherben geben. Eine stärkere Erhitzung, oft schon bei 200°, zerstörte einen Teil dieser plastischen Fähigkeit, und bei weiterer Erhitzung bis auf Rotglut verlor sie sich ganz, und feste Stücke wurden wieder leichter zerreiblich. Beim Glühen beginnt dann eine leichte Sinterung, die im Fortschreiten zu einer weiteren Verfestigung führte. Schon aus diesem Verhalten ergibt sich, daß der Vorgang der Sinterung direkt mit der Gegenwart kolloider Teilchen nichts zu tun hat, sondern lediglich eine Folge der mit zunehmenden Temperaturen auftretenden Weichheit und der Wirkung der Oberflächenkräfte ist<sup>7)</sup>.

Man hat bei diesem Verfahren eine Anätzung vor sich, die sich rein chemisch auf die bekannten Verfahren der Kolloidbildung zurückführen läßt. Die Menge und die Stärke der Säure ist dabei nicht das Hauptmoment. Eine schwächere Säure wirkt etwas langsamer, aber im Prinzip ebenso ein. Auch ein stufenweiser Zusatz der Säure bringt keine neuen Erscheinungen, da sie im wesentlichen auf die geringe Löslichkeit aller dieser Stoffe zurückzuführen sind, die sich erst nach Erreichung bestimmter Korngrößen bemerkbar macht.

<sup>6)</sup> Genauere Daten a. a. O.

<sup>7)</sup> Sprechsaal 1912, 1.

Gegen organische Kolloide, z. B. Gelatine, verhalten sich die Massen genau so wie Sole. Direkt zugesetzt ergeben sich Fällungen, und an der Stelle der Ausflockung bilden sich dann beim Trocknen Risse. Desgleichen haftet dort der Formling an der Form. Etwas anderes ist es, wenn man das organische Kolloid vor der Bildung des anorganischen Kolloids zusetzt. Allerdings darf auch dann nur sehr wenig, etwa 1 Proz., zugesetzt werden, wenn man die Fähigkeit der Ablösung von der Gipsform nicht zerstören will. Man erhält auch damit gleichmäßige Massen. Ein derartiger Zusatz mit organischen Kolloiden, Stärke und Gelatine, wurde in vorher angegebener Weise bei Tonerde, Quarz und Zirkonoxyd angewandt.

Bemerkenswert ist das Verhalten von schwer durch Elektrolyte fällbaren Solen wie des Kieselsäuresols. In bestimmten Fällen der Zusammensetzung, die durch die Korngröße bedingt ist, löst sich auch eine nur aus Kieselsäure und seinem Sol bestehende Masse bequem von der Form ab. Durch Steigerung der Fällungsempfindlichkeit eines solchen Emulsionskolloides gegen Gips, z. B. durch Zusatz von Fällungsmitteln, z. B. organischer Art in nicht zureichender Menge unter Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln bei der Verteilung erhält man in jedem Falle brauchbare Massen.

Vergleichsversuche mit flüssigen Gießmassen unter Anwendung von organischen Bindemitteln, wie Tragant, Gelatine, Stärke (bis 4 Proz.) ergeben selbst bei verhältnismäßig zähen Massen keine Ablösung und nur unter Anwendung besonderer Schutzschicht von Graphit, Papier oder dergl. wurde ein Ablösen ohne Bruch auch nur bei groben Stücken erreicht. Offenbar war hier die Fällungsempfindlichkeit trotz großer Adsorptionsfähigkeit nicht erreicht.

Auch aus allen diesen Versuchen ergibt sich übereinstimmend, daß man als Ursache des AblöSENS einer Gießmasse von der Gipsmasse das Bestehen eines besonders für Kalziumsulfat fällungsempfindlichen Soles, das gleichmäßig innerhalb des Pulvers verteilt ist, anzusehen hat.

Die Gegenwart der nicht kolloiden Teilchen ist für einen derartig plastischen Zustand anscheinend Grundbedingung. Denn bei den Solen scheint die Häufung der einzelnen Teilchen eine größere zu sein, soweit es sich um die gleiche Elektrolytmenge handelt, wie man daran erkennt, daß bei einer Vergrößerung der Teilchen die Leitfähigkeit steigt. Beim Koagulieren tritt dann offenbar eine Vereinigung mehrerer Teilchen wohl unter Verlust an Ladung zu starrerem Ge-



bilden von unregelmäßiger nicht gleichmäßiger zusammenhängender Struktur ein.

Bei diesen Massen ist durch die Gegenwart der nicht kolloiden Teilchen eine derartige Agglomerierung behindert. Dagegen scheint eine Vereinigung und Verschmelzung benachbarter Adsorptionsschichten bei Eintrocknen erleichtert zu sein.

Für die Alterung dieser Massen sind offenbar ähnliche Ursachen wie sonst für Sole maßgebend. In Übereinstimmung hiermit altern Massen mit empfindlichen Solen schon nach mehreren Tagen, insofern offenbar gelartige Veränderungen vor sich gehen. Bei der Schnelligkeit der Alterung wird die Kristallisationsfähigkeit eine Rolle spielen. Die Gegenwart der kristallinen größeren Körper kann diese befördern, wenn gleiche Kristalle oder Mischkristalle aus dem Sol gebildet werden können, andererseits kann aber auch eine Behinderung eintreten, wenn dieses nicht der Fall ist, und der Prozess sich dann auf sehr lange Zeiten erstreckt, wenn z. B. zwei Kolloide dieser Art gemischt werden, die miteinander gemeinsam nicht zu kristallisieren vermögen, da die Diffusionsgeschwindigkeiten sehr gering sind. Ähnliche Methoden würden auch bei anderen kolloiden Vorgängen vorteilhaft sein; z. B. bei der Ausfällung von Solen mit Elektrolyten würde sie vielleicht genauere Auskunft über die Natur des Schwellenwertes geben. Eine derartige Untersuchung ließe sich bequem mit Hilfe eines rotierenden Dialysators ausführen, wenn das Außenwasser stets die entsprechende Konzentration des Elektrolyten enthielte. Ebenso würden sich beim Zusammenbringen verschiedener Kolloide genauere Anlagerungen ergeben, wenn sie gleichzeitig erzeugt würden. Die chemischen Einflüsse bei der Fällung, insbesondere die Entstehung auch stereo-chemischer Verbindungen

könnten vielleicht eine genauere Beleuchtung erfahren.

Diese Betrachtung führt auch zur Erkenntnis der Konstitution der Tone und der merkwürdigen Beschaffenheit der Aluminiumsilikate hinüber.

Es sind darin schon die wesentlichsten Hinweise enthalten, da man annehmen muß, daß die Verhältnisse analog sind, wenn man die besondere Stellung des Kieselsäuresols betrachtet, die Bedeutung der Notwendigkeit der Fällungsempfindlichkeit, die z. B. durch organische Beimengungen und andere Kolloide erzeugt wird, die zugleich mit einer Strukturveränderung parallel geht.

Darüber hinaus führen diese Betrachtungen zur Erzeugung von beliebigen Massen, die sich in der Verarbeitung den tonhaltigen durchaus gleich verhalten, da zwischen der Gießfähigkeit, der Plastizität und der Verformbarkeit engste Beziehungen bestehen.

Weiteres muß späteren Mitteilungen vorbehalten werden.

#### Zusammenfassung.

1. Als Ursache des Ablöses eines durch keramisches Gießen entstandenen Scherbens wird die gleichmäßige Ausfällung eines Sols durch das Formmaterial (Gips) erkannt.
2. Im Zusammenhang damit wird das Verhalten sehr fein gemahlener Pulver beschrieben.
3. Es wird die Erzeugung gießbarer solhaltiger Massen aus beliebigen Stoffen beschrieben.
4. Es wird eine besondere Anätzungsmethode feinerer Pulver ausgeführt.
5. Die Bedeutung der Fällungsempfindlichkeit für Gießzwecke bei der Verwendung von Emulsionskolloiden wird beleuchtet.

Neukölln, Oktober 1916.

## Chemische Reaktionen in anisotropen Flüssigkeiten.

### Dritte Mitteilung.

Von The Svedberg (Upsala).

(Eingegangen am 18. Dezember 1916.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich einige Messungen über die zeitliche Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung von Pikrinsäure in p-Azoxypheitol bei verschiedenen Temperaturen veröffentlicht. Es ergibt sich daraus, daß diese Zunahme und folglich auch

die dieselbe verursachende chemische Reaktion beim Ueberschreiten des Klärpunktes im Sinne steigender Temperatur ihre Geschwindigkeit sprunghaft vergrößert.

Um zu sehen, ob eine derartige Erscheinung auch beim Aufheben der Anisotropie durch Zusatz von Fremdstoffen zum Vorschein kommt, wurden die folgenden Versuchsreihen angestellt.

<sup>1)</sup> Koll.-Zeitschr. 18, 54 (1916).