

## Über das Sedimentationsverhalten von Glaspulvern

Von AUGUST WILHELM NEUMANN und THEODOR STEUDEL, Marienthal (Pfalz)

(Mitteilung aus dem Institut für Physik und Chemie der Grenzflächen, Marienthal (Pfalz) \*)

(Eingegangen am 26. November 1963)

Es wird das Sedimentationsverhalten von Glaspulvern verschiedener chemischer Zusammensetzung in Mischungen von Benzol — Eisessig, Wasser — Eisessig und Wasser — Glycerin in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Flüssigkeitsmischungen und von der Korngröße der Glaspulver untersucht. Die Gläser zeigen ähnliches Sedimentationsverhalten wie aus Ionengittern aufgebaute Stoffe, d. h. große Sedimentvolumina in unpolaren Flüssigkeiten, kleinere in polaren. Gläsern von ähnlicher chemischer Zusammensetzung entspricht ein ähnliches Sedimentationsverhalten. Bei „absetzender“ Sedimentation sind die Sedimentationsgeschwindigkeiten in unpolaren Flüssigkeiten groß und in polaren klein. Bei der bisher noch kaum untersuchten, in polaren Flüssigkeiten in der Regel vorliegenden „aufstockenden“, Sedimentation ergibt sich eine aus dem Mechanismus der Sedimentation erklärable Entsprechung zwischen langsamer Sedimentation und großen Endvolumina bzw. schneller Sedimentation und verhältnismäßig kleineren Endvolumina. Zusätze von Natriumoleat bzw. Wasser lassen verschiedene starke Adsorption an den chemisch verschiedenen Glaspulvern erkennen.

Optische Gläser sind empfindlich gegen verschiedene, oft nicht ohne weiteres auszuschließende Umwelteinflüsse, wie Adsorption von Wasserdampf und möglicherweise andere, in der Luft enthaltene Gase bzw. Dämpfe sowie gegen manuelles Hantieren, durch das der menschliche Schweiß die Glasoberfläche angreifen kann. Es schien deshalb angebracht, das Grenzflächenverhalten verschiedener optischer Gläser näher zu untersuchen. Als Methode wurde in der vorliegenden Arbeit das in besonders einfacher Weise über das Grenzflächenverhalten pulverförmiger Festkörper Aussagen machende Sedimentationsverhalten von Glaspulvern in verschiedenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen gewählt.

### 1. Experimentelle Einzelheiten

Untersucht wurden die vier folgenden Gläser:

1. Phosphatglas mit etwa 10%  $K_2O$ , 10% Tonerde und geringen Mengen an  $B_2O_3$  und anderen Oxiden;
2. Silikatglas mit etwa 20%  $ZnO$  und 20% Alkali-Oxyden;
3. Borosilikatglas mit etwa 80%  $B_2O_3$  und  $SiO_2$  und 20% Alkali- bzw. Erdalkali-Oxyden;
4. Bleisilikatglas mit etwa 60%  $SiO_2$ , 20%  $PbO$ , Rest Alkali- und andere Oxyde.

Die aus größeren Stücken bestehenden Gläser wurden mit verschiedenen polaren und unpolaren organischen Flüssigkeiten gereinigt, in einem Diamantstahl-Mörser gepulvert und in folgende Fraktionen gesiebt: 0,250 bis 0,200 mm, 0,200 bis 0,100 mm, 0,100 bis 0,050 mm und kleiner 0,050 mm Korndurchmesser. Die ersten drei Fraktionen wurden durch mehrfaches Waschen und Dekantieren mit wasserfreiem Cyclohexan von anhaftendem feinerem Glasstaub befreit. Alle zur Messung bestimmten Glaspulver wurden im Vakuum-Exsikkator getrocknet und aufbewahrt. Zur Messung wurden jeweils 1,5 g Glaspulver in kalibrierte, sorgfältig gereinigte Schüttelzylinder mit eingeschlifften Glasstopfen eingewogen. Die verwendeten organischen Flüssigkeiten wie, Eisessig, Glycerin, Benzol und Cyclohexan wurden vor der Messung durch doppelte Destillation wasserfrei gemacht, in die kalibrierten, das Glaspulver bereits enthaltenden Schüttelzylinder bis zur 10  $cm^3$ -Marke gefüllt und mit dem Schliffstopfen verschlossen. Nach kräftigem Umschütteln wurden die Zylinder bis zum Einstellen des Endsedimentvolumens in der Regel 17 Stunden stehen gelassen. Danach änderten sich die Volumina meist nicht mehr oder doch nur geringfügig — und zwar vermutlich wegen der chemischen oder der physikalischen Veränderungen der Glaspulver, etwa durch Quellung.

\*) Gemeinnütziges Forschungs-Institut der Fraunhofer Gesellschaft.

### 2. Sedimentationsgeschwindigkeit, Absetz- und Aufstockgeschwindigkeit

Orientierende Versuche ergaben zunächst, daß die Gläser [6] ähnliches Sedimentationsverhalten<sup>1)</sup> zeigen wie Stoffe mit anorganischem Ionengitter [1 bis 4]. Die Gläser werden am wenigsten von unpolaren Flüssigkeiten benetzt; infolgedessen ist die Tendenz der Glaskörner, sich bei Berührung zu größeren Aggregaten [7 bis 9] zusammenzulagern, in Cyclohexan, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff besonders groß (Haftflockung). In den stark polaren Flüssigkeiten wie Wasser und Methanol hingegen besteht diese Tendenz wegen der guten Benetzbarkeit der Gläser nicht, sodaß die Glaspulver in diesen Flüssigkeiten in besonders feindisperser Form vorliegen. Hinsichtlich der Sedimentvolumina und -geschwindigkeiten hat dieses Verhalten zur Folge, daß die Glaspulver in unpolaren Flüssigkeiten sperrige, voluminöse, grobflockige und daher sich rasch absetzende Sedimente bilden; die überstehende Flüssigkeit bleibt klar. In polaren Flüssigkeiten hingegen sind die Kornindividuen wesentlich kleiner, die Sedimentation verläuft langsam, die entsprechenden Sedimente sind dicht gepackt, und die überstehende Flüssigkeit bleibt infolge der oft starken Dispergierung eines Teils der Glaspulver trübe. Die Dispergierung kann unter Umständen so stark werden, daß die Sedimentation nicht mehr absetzend, sondern nur noch aufstockend gemessen werden kann. Es heißt dies, daß die Sedimentation nicht mehr so stattfindet, daß das Sediment in sich zusammensackt, sondern daß sie aus der insgesamt trüb bleibenden Dispersion von unten her beginnt. Beispiele für absetzende Sedimentation sind Glaspulver in Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan usw., solche für aufstockende Sedimentation Glaspulver in Wasser, Methanol usw. (Bilder 1 und 2). Die mittelpolaren Flüssigkeiten wie Aceton und Methylacetat nehmen hinsichtlich ihrer Dispergier- bzw. Agglomerationswirkung eine Mittelstellung zwischen den unpolaren und den stark polaren Flüssigkeiten ein.

Wurden Fragen von Sedimentvolumina, absetzenden Sedimentationsgeschwindigkeiten, deren Beziehung zueinander sowie das molekulare Verständnis all dieser Phänomene vor allem von K. L. WOLF und Mitarbeitern [2 bis 6] behandelt, so blieben doch — wegen ihrer vermutlich komplexen Natur — die in polaren Flüssigkeiten in der Regel vorliegenden und für viele praktische Zwecke wichtigen aufstockenden Sedimentationsgeschwindigkeiten am Rande der Betrachtungen. Da im Rahmen der vorliegenden Untersuchung insgesamt mehr aufstockende als absetzende Geschwindigkeiten beob-

<sup>1)</sup> Ein vollkommen andersartiges Sedimentationsverhalten zeigen z. B. Graphit-Pulver: siehe TH. STEUDEL [5].

achtet wurden, soll hier der Versuch gemacht werden, einen phänomenologischen Zusammenhang zwischen Sedimentvolumen und Aufstockungsgeschwindigkeit aufzuzeigen.

Die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen an Flüssigkeitsmischungen ergeben, daß Absetz- und Aufstockgeschwindigkeit in einer gewissermaßen komplementären Beziehung zueinander stehen. In beiden Fällen sind langsame Änderungen langanhaltend, d. h. also, kleine Aufstockgeschwin-

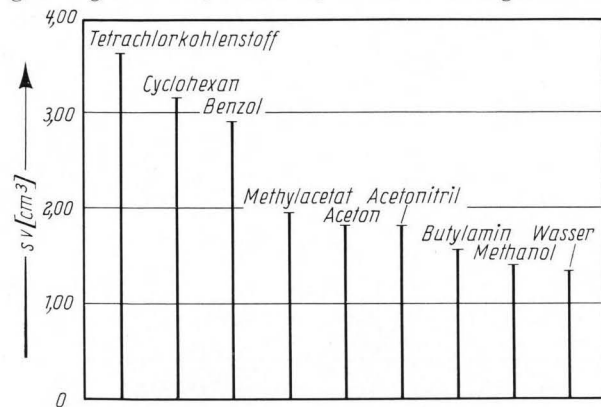


Bild 1. Sedimentvolumina des Glases 4 (Korngröße < 0,050 mm) in verschiedenen polaren organischen Flüssigkeiten.

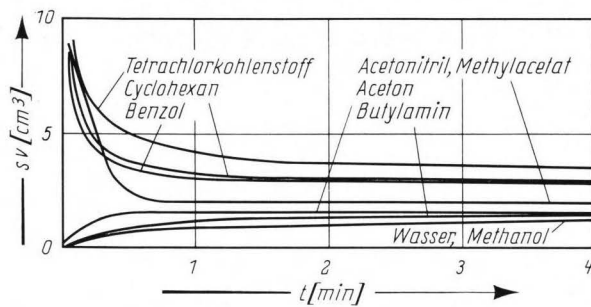


Bild 2. Sedimentationsgeschwindigkeiten des Glases 4 (Korngröße < 0,050 mm) in verschiedenen polaren organischen Flüssigkeiten.

digkeiten führen zu relativ großen Endvolumina<sup>2)</sup> während, wie bereits ausgeführt, kleine Absetzgeschwindigkeiten zu kleinen Endvolumina führen. Eine weitere Stütze findet die Annahme eines antibatanten Verhaltens von Aufstockgeschwindigkeit und Endvolumen in einer Beobachtung R. WOLFFS [10], wonach stetig gekrümmte Geschwindigkeitskurven in polaren, anfänglich geradlinige in unpolaren Flüssigkeiten beobachtet wurden. Da bei NEUMANN und STEUDEL die Kurven geringer Sedimentationsgeschwindigkeiten generell weniger gekrümmt sind als diejenigen großer Geschwindigkeiten, folgt — nach dem in den Bildern 1 und 2 demonstrierten Sedimentationsverhalten von Glaspulvern in verschiedenen Flüssigkeiten —, daß die geringeren Aufstockgeschwindigkeiten auf stärkerer und somit größere Endvolumina bewirkender Agglomerisierung beruhen. Dem entspricht ebenso der an Hand der Messungen zu verifizierende Befund, daß in einer Konzentrationsreihe geradliniger Verlauf einer Geschwindigkeitskurve den Übergang zwischen Aufstock- und Absetzgeschwindig-

<sup>2)</sup> Vgl. die Bilder 8 und 9, 10 und 11, 14 und 15. Die hier nicht wiedergegebenen Sedimentationsgeschwindigkeiten der Gläser 2, 3 und 4 zeigen analoges Verhalten.

keit vermittelt. Die Entsprechung zwischen Aufstockgeschwindigkeit und Agglomerisation ist zunächst überraschend, da man mit zunehmender Größe der Agglomerate auch zunehmende Sedimentationsgeschwindigkeit erwartet. Demgegenüber ist jedoch einzuwenden, daß, da es sich um aufstockend zu messende Sedimentationsgeschwindigkeiten handelt, die Glaspulver mehr oder weniger stark dispergiert sind und daß nur ein kleiner Bruchteil des Pulvers in Form größerer Aggregate vorliegen dürfte. Die Sedimentation dieser Aggregate wird dann aber auch wesentlich durch die feiner dispersen Partikel so mitbestimmt, daß diese das Absinken der größeren Agglomerate verlangsamen, und dies in um so höherem Maße, je größer die Agglomerate sind. Dabei ist sehr wohl der Fall denkbar, daß nicht mehr die Menge der Agglomerate geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die die Sedimentation zu verlangsamen trachtenden feindispersen Glaspartikel. Dem entspräche der beobachtete geradlinige und in der Regel wohl auch langsamere Verlauf der (aufstockenden) Sedimentation. Es ist dies aber gerade wieder der Fall, der bereits als zur absetzenden Sedimentation hinführend erkannt wurde. Der Versuch einer weiteren, vor allem auch quantitativen Präzisierung der Interpretation von Aufstockgeschwindigkeiten in Analogie zu den bei Absetzgeschwindigkeiten bereits vorliegenden Deutungen und Auswertungen [8, 10, 14], etwa unter Benutzung der von R. WOLFF [10] definierten Halbwertzeiten, liegt einerseits außerhalb des Interesses der vorliegenden Untersuchung und ist andererseits auch nur von bedingtem theoretischen Wert, da diese Halbwertzeiten nicht unabhängig von der Einwaage an pulverförmigem Festkörper sind.

### 3. Abhängigkeit der Sedimentvolumina von der Korngröße

Adsorption von grenzflächenaktiven Stoffen an pulverförmigen Festkörpern findet häufig bevorzugt an Ecken und Kanten statt. Es ist deshalb eine Abhängigkeit des Sedimentationsverhaltens der Glaspulver von deren Korngröße zu erwarten. Diesbezügliche Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit von Wasser-Eisessig-Mischungen an den Gläsern 2, 3 und 4 zeigen, daß die Sedimentvolumina mit abnehmender Korngröße zunehmen (Bilder 3, 4 und 5).

Bei Glas 2 bleibt mit wachsender Korngröße der Kurventypus ungeändert. Das schwache Maximum in der Sedimentvolumen-Konzentrationskurve bei der Korngröße < 0,050 mm, entsprechend einer Eisessig-Konzentration von 0,2%, scheint bei den größeren Korngrößen nach links, d. h. also zu kleineren Konzentrationen von Eisessig verlagert zu werden. (Bild 3). Dieses Verhalten weist darauf hin, daß die Maxima in den Kurven einem ganz bestimmten Adsorptionszustand zugeordnet sind, der bei einer größeren Korngröße entsprechend der damit verbundenen kleineren Festkörperoberfläche pro 1,5 g Einwaage bereits bei kleineren Konzentrationen an Eisessig erreicht wird.

Beim Borosilikatglas 3 stellen wir hinsichtlich der Abhängigkeit des Sedimentvolumens von der Korngröße ähnliches fest wie bei dem Silikatglas 2. Das ausgeprägte Maximum bei 0,2% Eisessig und bei der Korngröße < 0,050 mm rückt bei den größeren Kornfraktionen nach links und wird deutlich flacher, da die spezifischen Grenzflächenerscheinungen mit zunehmender Korn-

größe immer mehr von der Schwerkraft überdeckt werden.

Das Bleisilikatglas 4 zeigt bei kleinen Konzentrationen von Eisessig das gleiche Verhalten wie die beiden

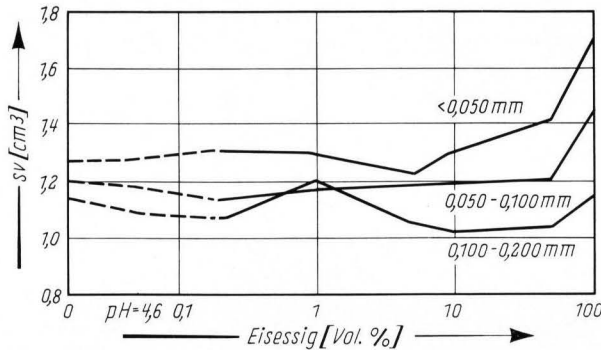


Bild 3. Abhängigkeit der Sedimentvolumina des Glases 2 in verschiedenen Wasser-Eisessig-Gemischen von der Korngröße.

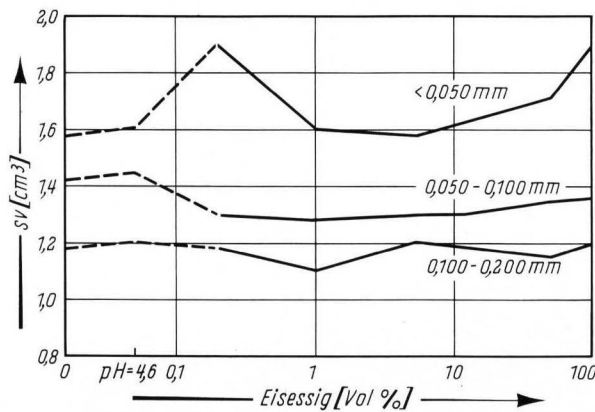


Bild 4. Abhängigkeit der Sedimentvolumina des Glases 3 in verschiedenen Wasser-Eisessig-Gemischen von der Korngröße.

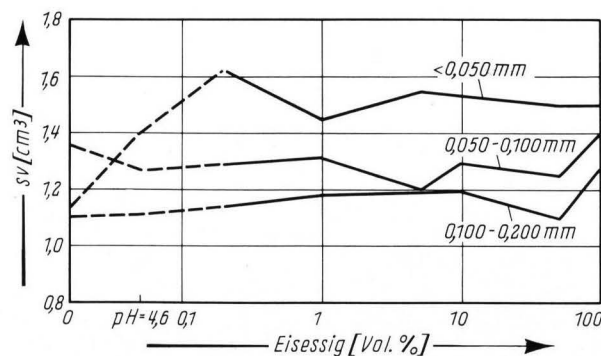


Bild 5. Abhängigkeit der Sedimentvolumina des Glases 4 in verschiedenen Wasser-Eisessig-Gemischen von der Korngröße.

anderen untersuchten Gläser. Bei großen Konzentrationen tritt jedoch bei den größeren Kornfraktionen ein starker Anstieg des Sedimentvolumens ein, der bei der Korngröße  $< 0,050$  mm nicht beobachtet werden konnte. Dieser nicht ohne weiteres einzusehende Befund besagt, daß mit wachsender Konzentration an Eisessig die Adsorption und Agglomeration bei größeren Glas-körnern im Gegensatz zu kleineren Körnern stark anwächst.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Sedimentvolumina von der Korngröße zeigt, daß es wünschenswert ist, mit möglichst feinen Glaspulvern zu arbeiten, da die Differenzierung der Sedimentationskurven sehr schnell mit zunehmender Korngröße abnimmt. Deshalb wurden für alle folgenden Messungen nur die Korngröße  $< 0,050$  mm benutzt.

#### 4. Das Sedimentationsverhalten in Mischungen von Benzol — Eisessig, Wasser — Eisessig und Wasser — Glycerin

Im Mittelpunkt der vorliegenden Untersuchungen steht das Sedimentationsverhalten von Grieben, die aus den vier Glassorten hergestellt wurden, in Mischungen von Benzol — Eisessig, Wasser — Eisessig und Wasser — Glycerin. Die beiden letzten Flüssigkeitskombinationen interessieren besonders wegen ihres Sorptionsverhaltens auf Glasoberflächen<sup>3)</sup>. Die erste der drei Kombinationen, nämlich Benzol — Eisessig, ist von besonderem theoretischen Interesse, da in diesen Mischungen — im Gegensatz zu den beiden anderen — übersichtliche Assoziationsverhältnisse vorliegen.

Bild 6 zeigt in großen Zügen das erwartete Sedimentationsverhalten: In reinem Benzol sind die Sediment-

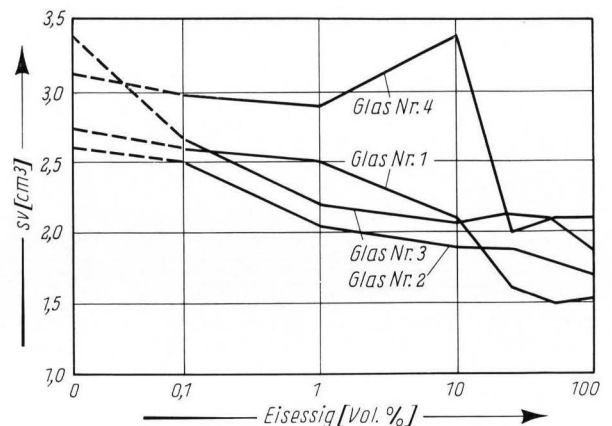


Bild 6. Sedimentvolumina des Glases 4 (Korngröße  $< 0,050$  mm) in verschiedenen Benzol-Eisessig-Gemischen.

volumina entsprechend dessen unpolarem Charakter sehr groß und nehmen mit zunehmender Konzentration an Eisessig, abgesehen vom eventuellen Auftreten von Maxima, ab. Die bereits bei der Untersuchung der Korngrößenabhängigkeit auffallende starke Agglomerations-tendenz des Borosilikatglases 3 findet hier ihren Ausdruck in dem besonders großen Anfangswert des Sedimentvolumens. Im übrigen zeigen die beiden relativ ähnlichen Gläser 2 und 3 sehr ähnliches Sedimentationsverhalten, das sich deutlich von dem der Gläser 1 und 4 unterscheidet. Besonders auffallend ist bei Glas 4 das ausgeprägte Maximum bei einer Konzentration von 10% Essigsäure, das auf besonders starke Agglomeration hinweist. Die Kurven der Sedimentationsvolumina in Abhängigkeit von der Konzentration werden durch die Untersuchung der zugehörigen Sedimentationsgeschwindigkeiten im wesentlichen bestätigt; als Beleg diene

<sup>3)</sup> Eine Mischung von Wasser — Eisessig vom pH-Wert 4,6 entspricht dem Angriff des menschlichen Schweißes auf Glasoberflächen.

Bild 7, in dem die Sedimentationsgeschwindigkeiten des Phosphatglases 1 aufgetragen sind. Die Proben in reinem Benzol und mit 0,1% und 1% Eisessigzusatz zeigen fast gleiche und sehr große, starker Agglomeration entsprechende Sedimentationsgeschwindigkeiten. Mit 10% Eisessigzusatz beginnt die Dispergierung des Glaspulvers merklich zu werden, entsprechend dem deutlich stärkeren Abfall der Sedimentationsvolumenkurve von 1% bis 10% Eisessigzusatz. Die stärkste Abnahme der Sedimentationsgeschwindigkeit findet zwischen 10% und 25% Eisessig statt; dieser Abfall ist auch mit der stärksten Abnahme des Sedimentvolumens verbunden. Das schwache Maximum in der Sedimentationsvolumenkurve bei 50% Eisessig wird durch die Sedimentationsgeschwindigkeitskurve nicht bestätigt, die bis zum reinen Eisessig eine stetige Zunahme der Dispergierung

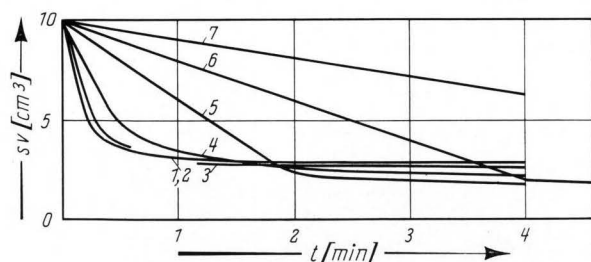


Bild 7. Sedimentationsgeschwindigkeiten des Glases 1 (Korngröße < 0,050 mm) in verschiedenen Benzol-Eisessig-Gemischen.

- 1: Benzol; 2: 0,1 Vol.-% Eisessig; 3: 1 Vol.-% Eisessig;
- 4: 10 Vol.-% Eisessig; 5: 25 Vol.-% Eisessig; 6: 50 Vol.-% Eisessig;
- 7: 100 Vol.-% Eisessig.

anzeigt. Es soll hier jedoch nicht untersucht werden, ob es sich bei diesem Maximum um einen Meßfehler handelt — was mit der hier zu erreichenden Meßgenauigkeit noch im Einklang stünde — oder ob es sich um einen nach E. BISCHOFF [14] möglichen realen Unterschied zwischen den Aussagen von Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentationsvolumen handelt. Der mögliche Unterschied in den beiden Aussagen ist darin zu suchen, daß die Gleichgewichtsvolumina durch den Reibungskoeffizienten der Ruhe, die Geschwindigkeiten hingegen durch den Reibungskoeffizienten der Bewegung bestimmt sind. Parallel zur Dispergierung der grobflockigen Sedimente bei den drei kleinsten Konzentrationen des Glases 1 läuft ein optisches Phänomen. Diese drei Proben zeigen eine starke, blau-gelbe Lichtbrechung, die ab 10% Eisessigzusatz verschwindet. Auf die Sedimentationsgeschwindigkeiten der Gläser 2, 3 und 4 in Benzol-Eisessig-Mischungen soll hier — obwohl die Geschwindigkeitskurven stärker differenzieren als die Sedimentationsvolumenkurven und in theoretischer Hinsicht wesentlich weiter führen, nämlich zur Bestimmung von Agglomerationskonstanten und Haftenergien, — nicht weiter eingegangen werden, da die Sedimentvolumina die gewünschten qualitativen Aussagen über das Grenzflächenverhalten der verschiedenen Gläser in wesentlich einfacherer Form liefern.

Die Sedimentvolumina der verschiedenen Glaspulver in Mischungen von Wasser — Eisessig (Bild 8) sind wegen der Dispergierwirkung des polaren Wassers durchweg kleiner als in Mischungen von Benzol — Eisessig. Auffallend ist auch hier, wie bereits oben erwähnt, die verhältnismäßig starke Agglomerations-tendenz von Glas 3. Sieht man von dem stark ausge-

prägten Maximum bei 0,2% Eisessig (Glas 3) ab, so kann man den beiden Gläsern 2 und 3, im Vergleich zu den Gläsern 1 und 4, fast parallel verlaufende Sedimentationskurven zuschreiben. Dies ist wiederum ein Ausdruck der relativen chemischen Ähnlichkeit der Gläser 2 und 3. Die in diesem Zusammenhang besonders interessierende Konzentration vom  $p_H$ -Wert 4,6 vermittelt folgendes Bild: Der starke Anstieg der Sedimentations-

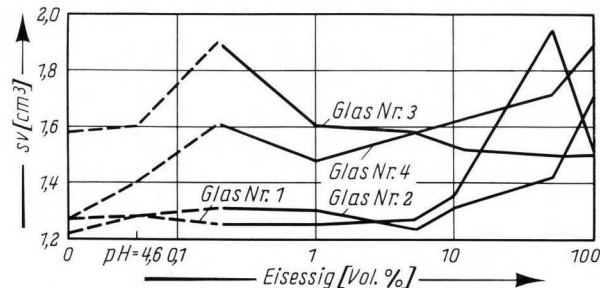


Bild 8. Sedimentvolumina der Gläser (Korngröße < 0,050 mm) in verschiedenen Wasser-Eisessig-Gemischen.

kurve bei Glas 4 von reinem Wasser zur Konzentration  $p_H = 4,6$  deutet auf eine starke Adsorption der Essigsäure an der Glasoberfläche hin. Bei Glas 2 ist die Adsorption bei der gleichen Konzentration wesentlich geringer, und bei den Gläsern 1 und 3 liegt bei  $p_H = 4,6$  praktisch keine Adsorption von Essigsäure mehr vor. Die Reichweite dieser Aussagen darf jedoch nicht überschätzt werden, da die Lage der Maxima der Sedimentationsvolumina, und damit die Gebiete steigender und fallender Volumina, korngößenabhängig ist, wie eingangs gezeigt wurde. Mit Sicherheit ist deshalb aus der Adsorption an Pulvern nicht auf die an größeren, zusammenhängenden Oberflächen zu schließen. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten in Wasser-Eisessig-Mischungen sind, entsprechend den kleineren Sedimentvolumina, deutlich kleiner als in Benzol — Eisessig. Sie sind wegen der stark dispergierenden Wirkung des Wassers in den meisten Fällen nur aufstockend zu messen; qualitativ unterscheiden sich die vier Gläser hinsichtlich ihrer Sedimentationsgeschwindigkeiten in Mischungen von Eisessig — Wasser folgendermaßen:

Absetzgeschwindigkeiten wurden beobachtet bei:

- Glas 1: in 50% und 100% Eisessig
- Glas 2: in 100% Eisessig
- Glas 3: in 100% Eisessig
- Glas 4: in 1%, 5%, 10% und 100% Eisessig.

Auch hier zeigen die Gläser 2 und 3 ähnliches Verhalten. Ausgenommen bei Glas 4, bei dem offenbar besonders komplizierte Verhältnisse vorliegen, entspricht absetzendes Sedimentvolumen besonders großen Endvolumina. Als Beispiel für die Sedimentation in Wasser-Eisessig-Mischungen sind in Bild 9 die Sedimentationsgeschwindigkeiten von Glas 1 enthalten. Die der Konzentration 10% Essigsäure entsprechende Kurve deutet durch ihren anfänglich, flachen Anstieg auf auch durch die Sedimentvolumina bestätigte beginnende Agglomeration.

In Mischungen von Wasser — Glycerin bilden sich feinkörnige, stark trübe Suspensionen mit noch kleineren

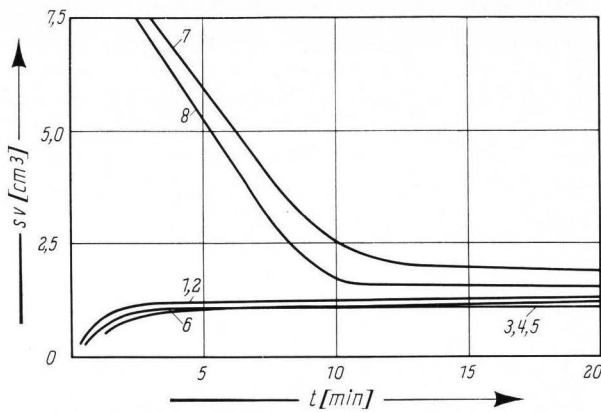


Bild 9. Sedimentationsgeschwindigkeiten des Glases 1 (Korngröße < 0,050 mm) in verschiedenen Wasser-Eisessig-Gemischen.

- 1: Wasser; 2: pH = 4,6; 3: 0,2 Vol.-% Eisessig; 4: 1 Vol.-% Eisessig;
- 5: 5 Vol.-% Eisessig; 6: 10 Vol.-% Eisessig; 7: 50 Vol.-% Eisessig;
- 8: 100 Vol.-% Eisessig.

Sedimentvolumina (Bild 10) als in Eisessig-Wasser-Mischungen. Die verhältnismäßig geringe Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentvolumina dürfte ihren Grund in dem relativ ähnlichen zwischenmolekularen

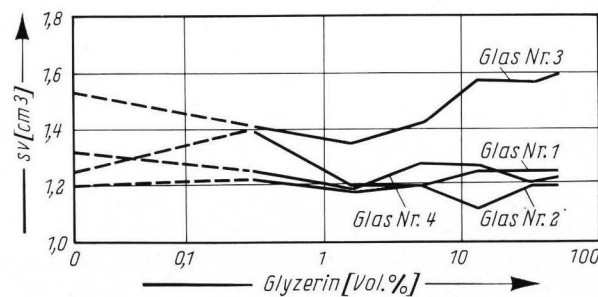


Bild 10. Sedimentvolumina der Gläser (Korngröße < 0,050 mm) in verschiedenen Wasser-Glycerin-Gemischen.

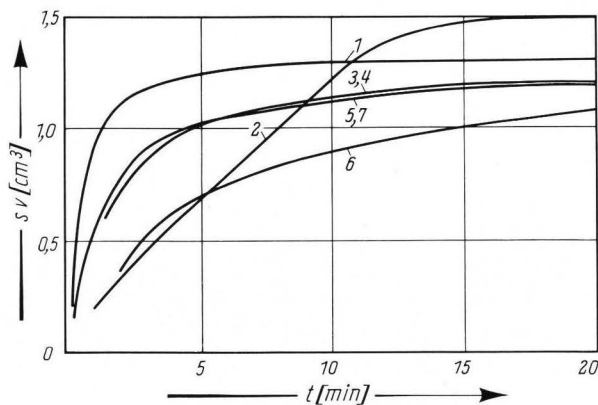


Bild 11. Sedimentationsgeschwindigkeiten des Glases 1 (Korngröße < 0,050 mm) in verschiedenen Wasser-Glycerin-Gemischen.

- 1: Wasser; 2: 0,3 Vol.-% Glycerin; 3: 1,7 Vol.-% Glycerin; 4: 5 Vol.-% Glycerin;
- 5: 12 Vol.-% Glycerin; 6: 30 Vol.-% Glycerin; 7: 50 Vol.-% Glycerin.

Verhalten von Glycerin und Wasser und damit in der geringen Adsorptionskonkurrenz zwischen den beiden Flüssigkeiten haben. Glas 3 zeigt wiederum von allen Gläsern die größten Volumina, die sich im Gegensatz zu

den anderen Gläsern von 1,7% bis 50% Glycerin<sup>4)</sup> noch mehr aufweiten. Eine Sonderstellung nimmt in dieser Versuchsreihe das Glas 1 ein, das bei 0,3% Glycerin ein deutliches Maximum im Sedimentationsvolumen aufweist. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten sind bei allen Gläsern und allen Konzentrationen nur aufstockend zu messen und sehr wenig differenziert. Erwartungsgemäß zeichnet sich jedoch bei Glas 1 die dem Maximum in der Sedimentvolumenkurve entsprechende Konzentration von 0,3% Glycerin durch besonders langsamen Anstieg und großes Endvolumen aus. Als Beleg sind wiederum die Geschwindigkeiten von Glas 1 angegeben (Bild 11).

### 5. Die Adsorption von Natriumoleat

Die Aussage, der Angriff menschlichen Schweißes auf Glasoberflächen entspreche dem einer wäßrigen Essigsäurelösung vom pH-Wert 4,6, ist, unbeschadet ihrer praktischen Brauchbarkeit, zumindest eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse, da Schweiß außer Essigsäure u. a. eine Reihe höherer aliphatischer Säuren enthält.

Um Anhaltspunkte für den Einfluß dieser langkettigen Verbindungen zu erhalten, wurde der Einfluß von Natriumoleat auf das Sedimentationsverhalten der Glaspulver untersucht, und zwar einmal in Abhängigkeit von der Konzentration des Natriumoleats, zum anderen in Abhängigkeit von der Konzentration von Essigsäure bzw. Glycerin in Wasser.

Bild 12 zeigt, daß geringe Zusätze von Natriumoleat zu Wasser die Sedimentvolumina nur geringfügig ver-

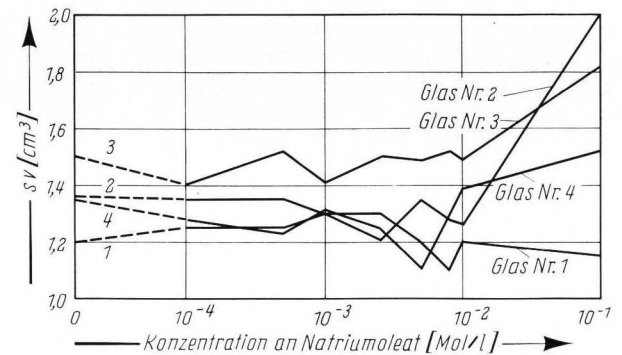


Bild 12. Sedimentvolumina der Gläser (Korngröße < 0,050 mm) in Wasser mit verschiedenen Zusätzen von Natriumoleat.

ändern. Erst bei Konzentrationen von etwa  $5 \times 10^{-3}$  Mol/l beginnen starke Änderungen der Volumina und somit der Adsorption von Natriumoleat auf den Glasoberflächen. Von  $10^{-2}$  Mol/l bis  $10^{-1}$  Mol/l zeigen die Gläser 3, 4 und besonders Glas 2 starke Volumenaufweitungen. Im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich zeigt wiederum Glas 3 im Mittel die stärkste Tendenz zur Agglomeration. Die als typisches Beispiel in Bild 13 wiedergegebenen Sedimentationsgeschwindigkeiten von Glas 1 sind viel stärker differenziert als die ebenfalls nur aufstockend zu messenden Geschwindigkeiten der drei anderen Gläser. Bemerkenswert ist besonders die größere Sedimentationsgeschwindigkeit von

<sup>4)</sup> Es wurde nur bis zu dieser Konzentration gemessen, da oberhalb 50% Glycerin wegen der hohen Viskosität zu große experimentelle Schwierigkeiten entstehen.

Glas 1 in reinem Wasser, im Vergleich zu den Proben mit Natriumoleatzusatz. Daher ist auf eine Adsorption von Natriumoleat bereits bei den kleinsten untersuchten Konzentrationen zu schließen. Glas 2 erweist sich auf Grund der Sedimentationsgeschwindigkeiten als am unempfindlichsten gegenüber langkettigen, grenzflächenaktiven Stoffen. Die Volumina aller Proben differieren zu jedem beliebigen Zeitpunkt nach der ersten Minute um

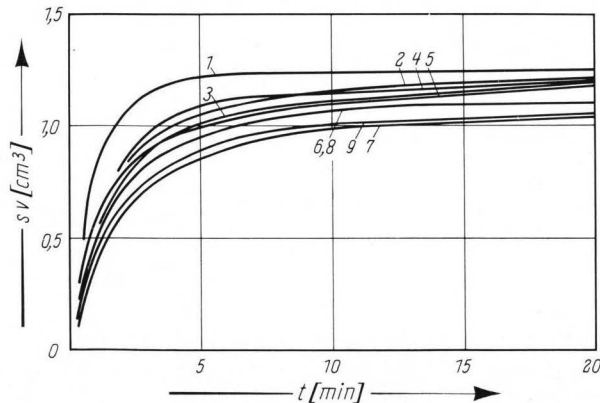


Bild 13. Sedimentationsgeschwindigkeiten des Glases 1 (Korngröße < 0,050 mm) in Wasser mit verschiedenen Zusätzen von Natriumoleat.

- 1: Wasser; 2:  $1 \cdot 10^{-4}$ -molar Natriumoleat; 3:  $5 \cdot 10^{-4}$ -m Natriumoleat;
- 4:  $1 \cdot 10^{-3}$ -m Natriumoleat; 5:  $2,5 \cdot 10^{-3}$ -m Natriumoleat;
- 6:  $5 \cdot 10^{-3}$ -m Natriumoleat; 7:  $7,5 \cdot 10^{-3}$ -m Natriumoleat; 8:  $1 \cdot 10^{-2}$ -m Natriumoleat; 9:  $1 \cdot 10^{-1}$ -m Natriumoleat.

höchstens  $0,1 \text{ cm}^3$ . Dieser Befund ist den Sedimentationsvolumenkurven nicht zu entnehmen. Er dürfte jedoch, da jede Konzentration bei der Untersuchung der Geschwindigkeit nicht nur einen Kurvenpunkt, sondern eine ganze Kurve liefert, als einigermaßen gesichert betrachtet werden. Zusätze von  $0,5 \text{ cm}^3$  einer  $10^{-1}$  molaren wässrigen Natriumoleatlösung zu den Proben in Eisessig-Wasser-Mischungen (Bild 14) ändern, wie der Ver-

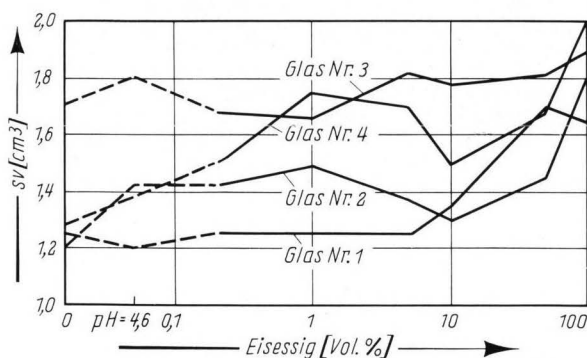


Bild 14. Sedimentvolumina der Gläser (Korngröße < 0,050 mm) in verschiedenen Wasser-Eisessig-Gemischen mit einem Gehalt von  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol Natriumoleat pro  $10 \text{ cm}^3$ .

gleich mit Bild 8 zeigt, den Kurventypus von Glas 4 vollständig und vergrößern dessen Volumina im Mittel ebenso deutlich wie die von Glas 2 und Glas 3. Glas 1 zeigt demgegenüber im Mittel verstärkte Dispergierung, die durch Adsorption von Natriumoleat auf den Glaspulvern dadurch verursacht werden dürfte, daß die Paraffinketten nach außen orientiert werden, so daß die Glaskörner nicht benetzt werden und somit nicht agglom-

merisieren. Wie die Untersuchung der Abhängigkeit des Sedimentationsverhaltens von der Konzentration wässriger Natriumoleatlösungen ergibt die vorliegende Versuchsreihe, daß, auch bei Anwesenheit von Essigsäure, Glas 1 Natriumoleat stark adsorbiert. Die Erklärung der verstärkten Agglomerisierung bei den drei anderen Glasarten dürfte im einzelnen schwierig sein. Vermutlich wird dieser Effekt wesentlich durch eine Adsorptions-Assoziationskonkurrenz zwischen den beteiligten Komponenten bestimmt sein.

Die bei Glas 1 nur aufstockend zu messenden Sedimentationsgeschwindigkeiten zeigen wiederum, daß die größten Geschwindigkeiten den kleinsten Sedimentvolumina entsprechen. Unter Berücksichtigung der nur geringen Meßgenauigkeit bei der Bestimmung der Sedimentvolumina erhält man eine sehr gute Entsprechung zwischen den Volumina des Bildes 14 und den Geschwindigkeiten des Bildes 15. Insbesondere wird das Minimum

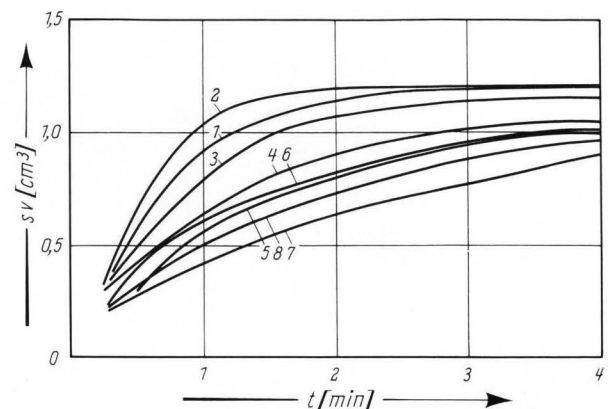


Bild 15. Sedimentationsgeschwindigkeiten des Glases 1 (Korngröße < 0,050 mm) in verschiedenen Wasser-Eisessig-Gemischen mit einem Gehalt von  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol Natriumoleat pro  $10 \text{ cm}^3$ .

- 1: Wasser; 2:  $p_H = 4,6$ ; 3: 0,2 Vol.-% Eisessig; 4: 1 Vol.-% Eisessig;
- 5: 5 Vol.-% Eisessig; 6: 10 Vol.-% Eisessig; 7: 50 Vol.-% Eisessig
- 8: 100 Vol.-% Eisessig.

der Sedimentvolumen bei  $p_H = 4,6$  und das Maximum bei 50% Eisessig durch die Geschwindigkeitskurven bestätigt.

Die Geschwindigkeiten bei den Gläsern 2 und 3 sind in reinem Eisessig absetzend, bei allen anderen Konzentrationen aufstockend zu messen. Bei Glas 4 sind nur die Konzentrationen 0,  $p_H = 4,6$  und 50% aufstockend zu messen. Bei den Gläsern 2 bis 4 zeigen die in 50% Eisessig gemessenen Geschwindigkeiten, entsprechend der sich in großen Endvolumina ausdrückenden starken Agglomerisation, ihren jeweils minimalen Wert.

### 6. Die Adsorption von Wasser

Die bisherigen Versuchsreihen geben kaum Aufschluß über die Adsorption von Wasserdampf auf Glasoberflächen; derartige Informationen sind mittels Sedimentationsversuchen am ehesten durch Untersuchung des Sedimentationsverhaltens in unpolaren Flüssigkeiten mit geringen Zusätzen von Wasser zu gewinnen. Um zugleich einen weiteren Einblick in die Adsorptionskonkurrenz zwischen Wasser und Eisessig zu erhalten, wurden bereits untersuchten Mischungen von Benzol — Eisessig

je 0,01 ml Wasser zugesetzt. Bild 16 zeigt, daß der Zusatz von Wasser zu Benzol bei allen vier Gläsern eine starke Aufweitung der Sedimentvolumina zur Folge hat.

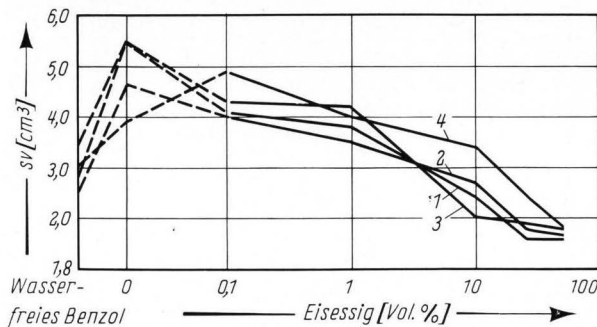


Bild 16. Sedimentvolumina (nach 10 Minuten) der Gläser (Korngröße  $< 0,050$  mm) in Benzol-Eisessig-Gemischen mit einem Wassergehalt von 0,1 Vol.-%.

Die ausgesprochen sperrigen Sedimente entstehen durch „Überbrückungs-flockung“, d. h. die Körner in den einzelnen Agglomeraten haften nicht unmittelbar aneinander, sondern sind durch eine gemeinsame Wasserschicht verbunden. Am stärksten adsorbiert Glas 1, das sich bereits durch besonders starke Wechselwirkung mit Natriumoleat ausgezeichnet hat. Bemerkenswert ist die weitere Volumenaufweitung von Glas 4 bei 0,1% Zusatz von Eisessig. Bei den drei anderen Gläsern beginnt bereits bei dieser Konzentration die sich in ständiger Verringerung der Sedimentvolumina äußernde Verdrängung

des Wassers von den Glasoberflächen durch Eisessig. Das Bleiglas 4 nimmt also im vorliegenden Fall ebenso eine Sonderstellung ein wie in Mischungen von Benzol-Eisessig (ohne Wasserzusatz), wo die Sedimentvolumina im Gegensatz zu den drei anderen Gläsern ein ausgeprägtes Maximum aufweisen (Bild 6).

Die zugehörigen Sedimentationsgeschwindigkeiten sind alle absetzend zu messen und bestätigen in den wesentlichen Punkten die aus den Sedimentvolumina gewonnenen Aussagen. So zeigt beispielsweise Bild 17

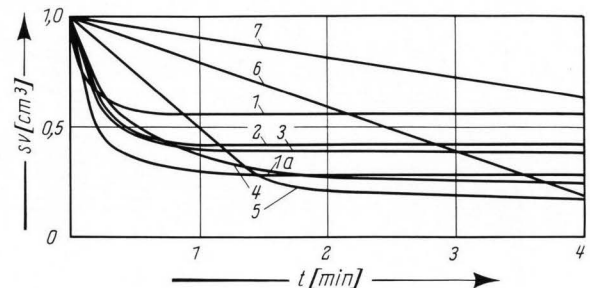


Bild 17. Sedimentationsgeschwindigkeiten des Glases 1 (Korngröße  $< 0,050$  mm) in Benzol-Eisessig-Gemischen mit einem Wassergehalt von 0,1 Vol.-%.

1a: wasserfreies Benzol; 1: Benzol; 2: 0,1 Vol.-% Eisessig; 3: 1 Vol.-% Eisessig; 4: 10 Vol.-% Eisessig; 5: 25 Vol.-% Eisessig; 6: 50 Vol.-% Eisessig; 7: 100 Vol.-% Eisessig.

für Glas 1, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit und damit die Agglomerisation und das Sedimentvolumen für Benzol mit Zusatz von 0,01 ml Wasser ihren höchsten Wert erreichen.

## 7. Schrifttum

- [1] BUZAGH, A. v.: Über die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen an einer Wand von gleicher Beschaffenheit. III. Kolloid-Z. **52** (1930) S. 46–61.
- [2] WOLF, K. L. und WOLFF, R.: Übermolekeln. Angew. Chem. **61** (1949) S. 191–201.
- [3] WOLF, K. L. und KURTZ, R.: Zur Erscheinung und Theorie der Sedimentation von Salzen in Flüssigkeiten. Angew. Chem. **66** (1954) S. 739–743.
- [4] WOLF, K. L. und KURTZ, R.: Über Sedimentation, Thixotropie und Verwandtes. Farbe u. Lack **60** (1954) S. 483–490, 528–530.
- [5] STEUDEL, TH.: Sedimentation, Aggregation, Haftenergien und Benetzung von Graphitpulvern in polaren und unpolaren Flüssigkeiten. Demnächst in IV. CID-Kongreß, Brüssel 1964.
- [6] WOLF, K. L.: Zum Grenzflächenverhalten von Glas. Fachausschußreferat. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 381.
- [7] ODÉN, S.: Die automatisch registrierende Sedimentiervorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloidchemische Probleme. Kolloid-Z. **26** (1920) S. 100–121.
- [8] GARNER, F. H., NUTT, C. W. und MOHTADI, M. F.: The agency of carbon black. J. Inst. Petrol. **39** (1953) S. 677–687.
- [9] BISCHOFF, E.: Über das Agglomerationsvermögen pulverförmiger Stoffe. Deutsche Farbe-Z. **13** (1959) S. 275–280.
- [10] WOLFF, R.: Über die Geschwindigkeit der Sedimentation von Pulvern in Flüssigkeiten. Kolloid-Z. **150** (1959) S. 71–80.
- [11] WOLF, K. L. und BISCHOFF, E.: Über Sedimentation und Flotation in nicht wäßrigen Flüssigkeiten. Proc. II. Intern. Congr. Surf. Act. London 1957, S. 248–256.
- [12] BISCHOFF, E.: Zur Erscheinung und Theorie der Grenzflächenaktivität an pulverförmigen Festkörpern in Flüssigkeiten. Diss. Freiburg i. Br. 1958.
- [13] BISCHOFF, E.: Über das Grenzflächenverhalten pulverförmiger Festkörper in Flüssigkeiten. Kolloid-Z. **168** (1960) S. 8–23.
- [14] BISCHOFF, E.: Über Flockung und Flotation. Z. phys. Chem. **213** (1960) S. 265–288. (40008)

DK 532.696.1:547.292:539.213.26

## Über Benetzbarkeitseigenschaften und Veränderungen von Glasoberflächen durch Essigsäure-Wasser-Mischungen

VON ORTWIN DRIEDGER, Marienthal (Pfalz)

(Mitteilung aus dem Institut für Physik und Chemie der Grenzflächen, Marienthal (Pfalz) \*)

(Eingegangen am 10. Oktober 1963)

Es wurden Randwinkel von wäßrigen Essigsäuremischungen an einem Phosphatglas (Glas 1), einem Silikatglas (Glas 2), einem Borosilikatglas (Glas 3) und einem Bleisilikatglas (Glas 4) in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration bestimmt. Auf Grund dieser Messungen und an Hand eines allgemeinen Zusammenhanges zwischen Randwinkel, Kohäsion und Adhäsion [3] wurden Rückschlüsse auf Unterschiede in den Benetzbarkeitseigenschaften dieser Gläser und auf Veränderungen der Glasoberflächen unter dem Einfluß der Essigsäure gezogen.

Im Rahmen einer Untersuchung über Benetzbar-

\*) Gemeinnütziges Forschungs-Institut der Fraunhofer-Gesellschaft.

keitseigenschaften verschiedener Glassorten wurden Randwinkel von wäßrigen Essigsäuremischungen gegen die Gläser in Abhängigkeit von der Konzentration ge-