

Neuere Untersuchungen über die Oxydation und Verwitterung von Leinölanstrichfarben.

Von Dr. D'ANS, Berlin.

(Eingeg. 21. Juni 1928.)

Wohl die wichtigste Frage der Anstrichtechnik ist die der Beständigkeit der Farbanstriche gegenüber den Einwirkungen der Zeit und der Witterung, sowie schädlicher, in der Atmosphäre vorkommender Gase. Um nach dieser Richtung hin Fortschritte zu erzielen, ist es notwendig, sich über den ganzen Zerstörungsprozeß ein klares Bild zu machen und die Bedeutung der einzelnen Faktoren, die zu diesem Zerstörungsprozeß beitragen, kennenzulernen. Über diese Frage ist schon außerordentlich viel gearbeitet und veröffentlicht worden, so daß die folgenden Ausführungen manche bekannte Ansicht und manche Experimentalarbeit nur werden bestätigen können. Bei der Fülle des vorhandenen Materials kann in den folgenden kurzen Ausführungen auf diese Arbeiten nicht im einzelnen Bezug genommen werden. Dies zu betonen, erachte ich als meine Pflicht, damit nicht fälschlich der Eindruck erweckt werde, als ob alles das, was noch auszuführen sein wird, neu sei. Zweck dieser Ausführungen ist nur der, das ganze Problem zusammenhängend zu besprechen und dasjenige mitzuteilen, was die bisherigen Arbeiten in den Laboratorien der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft zur Beleuchtung dieses Problems beigetragen haben. Die Untersuchungen beschränken sich zunächst auf Leinöl und Leinölfirnis und die mit diesen Bindemitteln hergestellten Anstrichfarben.

Bei der Frage der Zerstörung von Leinölanstrichfarben muß zunächst Rücksicht genommen werden einmal auf die Oxydation, die das Leinöl selbst, und dann auf die Veränderungen, die die Pigmente erleiden. Diese Veränderungen sind verhältnismäßig einfach zu fassen und darzulegen. Einzelne dieser Veränderungen sind für die Eigenschaften und Haltbarkeit des gesamten Anstriches von großer Bedeutung. Wir können die wichtigsten Pigmente von den uns interessierenden Gesichtspunkten aus in drei Gruppen einteilen:

1. Die indifferenten Pigmente, wie Blanc fixe, Titan-dioxyd, Quarz, und viele der bunten Pigmente, wie Graphit, Eisenglimmer usw., die weder von den Atmosphärien noch von Öl und seinen Oxydationsprodukten verändert werden können.

2. Das Zinksulfid, das gegenüber dem Öl wohl indifferent ist, daher zur ersten Gruppe der Pigmente gehört, aber durch Licht und Sauerstoff oxydiert und zerstört wird. Hierher gehört vielleicht noch das eine oder das andere Buntpigment.

3. Die Gruppe der Pigmente, die gegenüber Sauerstoff relativ beständig sind, wie Bleiweiß und Zinkweiß, ferner Mennige, die aber mit den Oxydationsprodukten des Öles Umsetzungen eingehen unter Bildung von Blei- bzw. Zinkverbindungen, die von Einfluß auf die charakteristischen Eigenschaften der Anstriche sind.

Auf die strittige Frage der Bildung von Zink- oder Bleiseifen unter Abspaltung von Glycerin soll hier nicht eingegangen werden. Unsere Versuche sind noch nicht weit genug gediehen, um diese Bildung endgültig verneinen zu können. Hier handelt es sich nur um die Bil-

dung von Zink- und Bleiverbindungen mit den später zu besprechenden Säuren, die sich bei der Oxydation des Leinöls bilden.

Bei der obigen Klassifizierung ist natürlich vorausgesetzt, daß die Pigmente absolut rein sind und keine Verunreinigungen enthalten, die irgendwie zerstörend und verändernd auf das Öl einwirken können. Denn es genügen erfahrungsgemäß außerordentlich kleine Mengen solcher gegenüber dem Öl aktiver Substanzen, um eine weitgehende Schädigung des Anstriches herbeizuführen.

Die Veränderungen dagegen, die das Leinöl mit der Zeit erleiden kann, sind viel mannigfaltigere, und deren Erforschung ist viel schwieriger, weil es sich um einen außerordentlich komplexen Vorgang handelt, dessen Beherrschung vom chemischen und physikalisch-chemischen Gesichtspunkt aus noch lange nicht die wissenschaftliche Durchforschung zuteil geworden ist, die genügt, um auch nur einigermaßen diesen Prozeß zu durchschauen. Wir wollen uns im folgenden auf die rein chemischen Veränderungen, die die Alterung und den Zerfall der Ölanstriche bestimmen, beschränken und die physikalisch-chemischen bzw. kolloidchemischen, daneben verlaufenden Prozesse nur soweit kurz streifen, als sie unbedingt für das Verständnis der Erscheinungen oder durch sie bedingt von Wichtigkeit sind. Gerade diese kolloidchemischen Probleme sind ja in neuester Zeit vielfach eingehend untersucht worden. Ich möchte hier nur auf die Arbeiten von Auer, Eibner, Slansky und anderen hinweisen.

Die wichtigste Veränderung, die das Leinöl bzw. der Leinölfirnis bei seinem Trocken- und Alterungsprozeß erleidet, ist eine Oxydation durch den Luftsauerstoff.

Wir haben den Oxydationsprozeß der Öle als Atmen der Öle bezeichnet, und je mehr wir uns in den Prozeß vertiefen, desto auffallender wird die Richtigkeit dieses Vergleiches. Es dürfte zweckmäßig sein, die Oxydation der Öle durch den Sauerstoff in zwei Teile zu scheiden:

Der erste verläuft nach einer kurzen Anlaufzeit verhältnismäßig rasch, indem in kurzer Zeit ziemlich große Mengen an Sauerstoff durch die Doppelbindungen des Öles aufgenommen werden, und es allmählich zur Koagulation und Erhärtung des Öles kommt, also ein im wesentlichen aufbauender Prozeß im Sinne der Filmbildung. Dieser Prozeß verläuft, wenn das Öl in dünner Schicht aufgetragen ist, besonders rasch. Trockner beschleunigen ihn, bei Firnissen verläuft er in etwa 24 Stunden bei einer normalen Schichtdicke von etwa 50 μ .

In einem zweiten Teil des Vorganges tritt der zerstörende Einfluß der nun langsamer verlaufenden Weiteroxydation durch neu aufgenommene Sauerstoffmengen bzw. durch den bereits aufgenommenen Sauerstoff in den Vordergrund und führt zu einem allmählichen Substanzverlust und zur Zerstörung des Anstriches. Also wie bei der Atmung zuerst die Aufnahme von Sauerstoff in der Lunge, und dann der sekundäre Pro-

zeß der Oxydation des Eiweißes und Zuckers unter Bildung von Kohlensäure, Harnstoff und anderen Produkten durch den in den roten Blutkörperchen gebundenen Sauerstoff.

Im folgenden soll der zweite Teil des Prozesses, die zerstörende Oxydation, den wesentlichen Inhalt unserer Ausführungen bilden. Die zwei Prozesse lassen sich aber nicht scharf voneinander unterscheiden, denn sie verlaufen stets nebeneinander, nur daß in dem ersten Zeitabschnitt des Prozesses die Sauerstoffaufnahme und Filmbildung ganz in den Vordergrund tritt, während nach erfolgter Trocknung die zerstörende Oxydation die Erscheinungen beherrscht. Auch ist es schwer, zu erkennen, ob die besonderen Einflüsse, z. B. der Trockner, bei dem ersten oder bei dem zweiten Prozeß verschieden oder gleichsinnig verlaufen.

Wir haben zunächst versucht, den Oxydationsprozeß des Leinöls quantitativ zu verfolgen. Hierüber ist bereits eine Mitteilung erschienen¹⁾; die Bearbeitung ist von Dr. Merzbacher und Dr. Weise durchgeführt worden. Wir haben in dieser Arbeit die von dem Öl aufgenommenen Mengen Sauerstoff quantitativ ermittelt und gleichzeitig auch versucht, eine Reihe von einfachen Produkten, die sich bei der Oxydation des Leinöls bilden, zu fassen und die gebildeten Mengen quantitativ zu bestimmen.

Die Aufnahme des Sauerstoffes durch das sich oxydierende Leinöl ist außerordentlich weitgehend. Bei einzelnen unserer Versuche, bei denen ungenügende Mengen an Sauerstoff zugegen waren, sind nach Öffnen der luftdicht verschlossenen Apparatur nur noch Spuren von Sauerstoff gefunden worden.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß von sechs Doppelbindungen, die im Triglycerid-Molekül des Leinöls angenommen werden, rund fünf durch Aufnahme von fünf Molekülen Sauerstoff abgesättigt werden. Dies ist sowohl durch die Sauerstoffbilanz als auch durch die Bestimmung der Jodzahlen, wenn auch etwas unsicherer, festgelegt. Die Anlagerung des Sauerstoffes findet also offenbar an den Doppelbindungen statt, zunächst unter Bildung von instabilen Körpern des Peroxydtypus, die sehr kräftige Oxydationsmittel sind. Darüber hinaus nimmt aber das oxydierte Leinöl noch Sauerstoff auf, wodurch die Atmung des Leinöls unter Oxydation und Bildung niedermolekularer Oxydationsprodukte weiter verläuft. Zu deren Bildung tragen auch natürlich stark die instabilen Leinöleroxyde bei, die unter Umlagerung und Oxydation von Teilen des Leinölmoleküls reagieren. Diese Umlagerung und Oxydation ist von der Bildung von Wasser begleitet, ein Beweis dafür, daß ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffes die Moleküle der Leinölsäure so angreift, daß Wasserstoffatome wegoxydiert werden. Die Sauerstoff- und Wasserbilanz zusammen ergeben die interessante Tatsache, daß man außer der Wassermenge, die bei der Bildung der Kohlensäure und des Kohlenoxyds auftreten muß (die Oxydation zu Ameisensäure, Aldehyd usw. ist nicht von einer Wasserbildung begleitet), bei 130° im Stickstoffstrom aus den Ölfilmen noch so viel Wasser austreiben kann, daß für jedes durch die Doppelbindungen aufgenommene Sauerstoffmolekül ein Molekül Wasser entsteht. Diese stöchiometrische Beziehung beschränkt schon die Zahl der Möglichkeiten, die man für die Konstitution des Linoxyns sich vorstellen kann. Weiter bilden sich als Oxydationsprodukte einfache Verbindungen,

wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und andere niedermolekulare Säuren, ferner Formaldehyd usw. Weitere Untersuchungen haben es erlaubt, noch einige einfache höhermolekulare Produkte der Oxydation zu fassen. Es seien hier genannt die Propionsäure und Azelainsäure, deren Auftreten bei der Leinöloxydation in der Literatur schon gelegentlich genannt worden ist, ferner ein Säuregemenge, in dem wohl Capronsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure zu suchen sind. Der Versuch der quantitativen Fassung der entstehenden organischen Säuren ist deshalb von Wichtigkeit, weil diese das Steigen der Säurezahl des oxydierten Leinöls bedingen, ohne daß hierbei auch die Esterzahl wächst. Auf diese Tatsache sei hier ganz besonders hingewiesen. Nach unseren bisherigen Feststellungen ist die Menge an gebildeten organischen Säuren so groß, daß sie das Steigen der Säurezahl durchaus erklären läßt. Ein Teil dieser höhermolekularen Säuren tritt bei der Oxydation des Leinöls in freiem Zustande auf, andere, wie die zweibasische Azelainsäure, scheinen aber im wesentlichen mit der einen Carboxylgruppe am Glycerin gebunden zu bleiben. An dieser Stelle sei erwähnt, daß es uns bisher in Übereinstimmung mit den

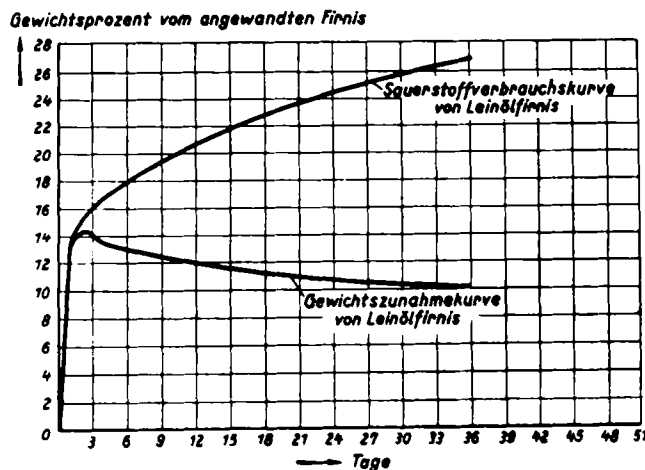


Abb. 1. Oxydationskurve von Leinölfirnis.

Ergebnissen von Eibner nicht gelungen ist, nachzuweisen, daß bei der Oxydation des Leinöls unter unseren Versuchsbedingungen freies Glycerin auftritt. Es ist auch nicht möglich gewesen, nachzuweisen, daß ein Teil des Glycerins innerhalb unserer Versuchsdauer der Oxydation zum Opfer fällt.

Die geschilderten Verhältnisse bei der Oxydation des Leinöls führen dazu, daß zunächst durch die Sauerstoffabsorption eine starke Gewichtszunahme des Leinöls eintritt, während später, obwohl weiterer Sauerstoff aufgenommen wird, durch die Bildung der flüchtigen Oxydationsprodukte, wie Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Formaldehyd, Ameisensäure, eine Gewichtsabnahme des Leinöls eintritt. Auf Abb. 1 sind zwei Kurven vereinigt, die eine zeigt die Gewichtsänderung von sich oxydierenden Leinölfirnisfilmen, die an freier Luft liegen, die zweite die gesamte Sauerstoffaufnahme. Beide Kurven sind idealisierte Kurven, die Mittelwerte aus zahlreichen Versuchen darstellen. Die Differenz zwischen der oberen und unteren Kurve entspricht dem Gewichtsverlust des Films an flüchtigen Substanzen. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß in den flüchtigen Substanzen viel des aufgenommenen Sauerstoffes verlorengeht.

Von den einfachen Oxydationsprodukten des Leinöls wäre die Gruppe mit einem einzigen Kohlenstoffatom

¹⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 283—291 u. 296—304 [1927].

hervorzuheben, das Kohlenoxyd, die Kohlensäure, Formylaldehyd und Ameisensäure. Das Mengenverhältnis zwischen Kohlensäure und Ameisensäure ist je nach den Versuchsbedingungen wechselnd auch dann, wenn die Menge an Kohlensäure plus Ameisensäure ungefähr dieselbe bleibt; wohl ein Beweis dafür, daß diese Gruppe von vier einfachen Verbindungen mit einem einzigen Kohlenstoffatom ihre Entstehung ein und demselben Prozeß verdankt, der nur je nach den Versuchsbedingungen bei einer bestimmten Oxydationsstufe des Kohlenstoffes stehen bleibt. Die Oxydation kann manchmal so energisch verlaufen, daß eben Ameisensäure noch weiter bis zur Kohlensäure oxydiert wird. (Bleiweißanstriche ergeben wenig Ameisensäure und viel Kohlensäure, Zinkweißanstriche dagegen viel Ameisensäure und weniger Kohlensäure.)

Die genaue quantitative Fassung der weiter erwähnten, höhermolekularen Oxydationsprodukte des Leinöls, wie die Propionsäure, Capronsäure, Azelainsäure usw., Oxydationsprodukte, die von Kohlenwasserstoffketten stammen, wird es erlauben, die bei der Oxydation auftretenden Säuren mit der dem Leinöl zugeschriebenen Konstitutionsformel in Zusammenhang zu bringen und damit einen besseren Einblick in den ganzen Verlauf der Leinöloxydation zu erhalten.

Unsere Untersuchungen sind noch nicht bis zum wichtigsten Oxydationsprodukt des Leinöls, dem Linolyn selbst, vorgedrungen. Wir haben uns zunächst mit der einfachen Aufgabe begnügt, die aber vorweg gelöst sein muß, bevor wir auch den zweiten Teil erfolgreich quantitativ lösen können. Aber schon diese ersten quantitativen Untersuchungen haben uns manchen interessanten Einblick in den Verlauf des Oxydationsprozesses des Leinöls zu tun erlaubt.

Der Abbau des Leinöls durch Oxydation, dessen Verlauf ich schon ausführlich besprochen habe, ist ein recht erheblicher. Um einen Begriff des Substanzverlustes des sich oxydierenden Leinöls zu geben, sei erwähnt, daß bereits nach 14 Tagen etwa 4%, nach etwa 8 Wochen etwa 8% der Kohlenstoffatome des Leinöls wexoxydiert und in niedermolekulare flüchtige Verbindungen umgewandelt worden sind. Zuzurechnen sind noch die nichtflüchtigen Abbauprodukte, wie z. B. die genannten Säuren mit höherem Molekulargewicht. Erhöhte Temperatur beschleunigt den Oxydationsprozeß. Je weiter die Alterung der Filme vor sich gegangen ist, desto langsamer schreitet der Oxydationsprozeß weiter. Er kommt aber niemals zum Stillstand.

Von den höhermolekularen Säuren verbleiben in den Filmen längere Zeit diejenigen, die wenig flüchtig und wasserunlöslich oder die befähigt sind, mit den Pigmenten des Anstriches beständige Verbindungen einzugehen. Sowohl das Zinkoxyd wie auch das Bleiweiß bilden solche Verbindungen. Wir konnten dies nachweisen. So bildet z. B. die Ameisensäure mit dem Zinkoxyd und dem Blei Salze. Es ist weiter durch unsere Versuche mit Bleiweiß festgestellt worden, daß beim Oxydationsprozeß eines bleiweißhaltigen Filmes aus dem Bleiweiß Kohlensäure in erheblicher Menge abgespalten wird. Dies alles bedingt Abweichungen von der normalen „Weger“-Kurve von Leinölfirnis.

Wir haben uns weiter die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, inwieweit Licht und Feuchtigkeit maßgeblich den ganzen Zerstörungsprozeß der Ölanstrichfarben beeinflussen. Die Versuche hierzu müssen so durchgeführt werden, daß man diese einzelnen Prozesse möglichst getrennt unter gleichbleibenden Bedingungen verfolgt und erst, nachdem die

Bedeutung der einzelnen erkannt worden ist, dann durch Kombination von zwei oder drei Einflüssen sich den natürlichen Verhältnissen auch beim Experimentieren möglichst anpaßt.

Wenn wir auf den Einfluß, den das Licht allein auf den Oxydationsprozeß des Leinöls hat, eingehen wollen, so ist zunächst das Grundsätzliche hervorzuheben, nämlich, daß der Oxydationsprozeß auch im Dunkeln verläuft. Der Oxydationsprozeß wird aber durch das Licht wohl nicht allein beschleunigt, sondern kann auch in seinem Verlauf beeinflusst werden. Hingewiesen sei auf die Erscheinung, daß im Dunkeln gelb gewordene Anstriche am Licht wieder ausbleichen.

Wir müssen aber, da Leinöl und Leinölfirnis nur selten allein verwendet werden, auch die Verhältnisse berücksichtigen, die von den Pigmenten aus bestimmt werden, und müssen daher auch die besonderen in Frage kommenden optischen Eigenschaften der verschiedenen Pigmente kurz hervorheben. Zunächst sei aus unseren experimentellen Versuchen die Tatsache hervorgehoben, daß alle Pigmente, bunte wie auch weiße, den Einfluß des Lichtes auf die Oxydation des Leinöls hemmen, so daß der Firnis allein am stärksten die beschleunigende Wirkung des Lichtes auf die Oxydationsgeschwindigkeit zeigt. Es ist dies eigentlich keine überraschende Tatsache, denn die tiefer liegenden Teile des Firnisses werden auch von den weißen Pigmenten beschattet, bedingt durch deren starkes Reflexionsvermögen. Ferner dürften die Pigmente auch das Hereindiffundieren des Sauerstoffes in die tieferen Schichten des Filmes hemmen, wenn auch dieser Einfluß bis jetzt experimentell nicht gefaßt werden konnte.

Unsere Untersuchungen sind auch noch nicht so fein ausgearbeitet, daß sie es erlauben würden, einen Unterschied in dem Einfluß von Licht und von Pigmenten auf den ersten Teil des Oxydationsprozesses, der den Film aufbaut, und auf den zweiten Teil, der den Film zerstört, zu finden.

Übereinstimmend mit der Praxis haben wir gefunden, daß dunkle Pigmente den Einfluß des Lichtes besonders herabsetzen. Die weißen Pigmente, die sich optisch im sichtbaren Teil des Spektrums, in dem sie als reinweiß bezeichnet werden können, so gut wie gleich verhalten, unterscheiden sich sehr stark im ultravioletten Teil des Lichtspektrums. Weiß im Ultraviolett sind

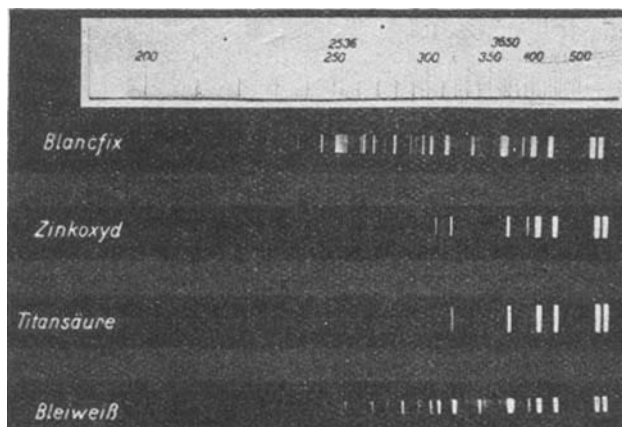


Abb. 2. Absorption von ultraviolettem Licht.

Blanc fixe, Kreide, Aluminiumoxyd, Ton, Magnesiumoxyd usw. Schwarz dagegen sind Zinkoxyd, Zinksulfid, Titandioxyd. Das Bleiweiß nimmt eine mittlere Stellung ein. Die Abb. 2 zeigt das von den technischen Pigmenten reflektierte Licht einer Quecksilberdampfbogen-

lampe, spektral zerlegt in einem Quarzspektralapparat, photographisch aufgenommen bei gleicher Beleuchtungsstärke und Belichtungsdauer der Platte.

Bei unseren Versuchen über den Einfluß des Lichtes haben wir nun merkwürdigerweise festgestellt, daß bei Belichtung von Pigmentanstrichen mit dem Licht einer Quarzquecksilberdampflampe am stärksten Bleiweißanstriche verändert werden, am wenigsten die Titandioxydanstriche. Beim Bleiweißanstrich tritt schon nach kurzer Zeit die oberflächliche Zerstörung durch Oxydation unter dem beschleunigenden Einfluß des Lichtes durch ein starkes Kreiden auffällig auf, begleitet von starkem Gewichtsverlust und Kohlendioxydbildung.

Beim Zinksulfid und der Lithopone konnte in sehr starkem Maße die Oxydation zu Zinksulfat unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes nachgewiesen werden.

Feuchtigkeit scheint merkwürdigerweise auf die Geschwindigkeit des Oxydationsprozesses des Leinöls keinen ausschlaggebenden Einfluß zu haben. Damit ist aber noch nicht bewiesen, daß durch Feuchtigkeit der Oxydationsprozeß nicht in seinem Verlauf beeinflußt wird. Man könnte als Beweis hierfür anführen, daß Anstriche, die in feuchter Atmosphäre hergestellt sind, nur sehr langsam zu einem nicht klebenden Film erstarrten, der noch monatelang bei feuchter Witterung wieder klebrig sein kann. Bei den im Laboratorium durchgeführten Versuchen spielen daher die apparativen Umstände für den Oxydationsprozeß eine Rolle. Es ist nicht gleichgültig, ob man den Film in einem geschlossenen Apparat oder an freier Luft sich bilden läßt, da bei der Oxydation nicht unerhebliche Mengen von Wasser gebildet werden. Auch die anderen flüchtigen Oxydationsprodukte des Leinöls, die Ameisensäure und die Aldehyde, sammeln sich im Film an, falls die Oxydation in geschlossenem Apparat durchgeführt wird, im Gegensatz zu dem Fall, daß der Film in der freien Atmosphäre sich ausbildet. Diese Oxydationsprodukte beeinflussen sicher auch den weiteren Oxydationsverlauf, so z. B. die Ameisensäure, ebenso auch die Aldehyde, die bekanntlich sehr starke Sauerstoffüberträger und Oxydationsmittel sind, indem sie besonders am Licht Sauerstoff-Anlagerungsverbindungen geben, die sich zu den entsprechenden Peroxydsäuren umlagern.

Ganz kurz wollen wir nun auf den Einfluß der Feuchtigkeit für die Zerstörung der Filme eingehen. Wir haben bei der Oxydation des Öles schon gesehen, daß sich hierbei wasserlösliche Verbindungen aus dem Öl und aus bestimmten Pigmenten bilden, die allmählich vom Regen ausgewaschen werden, die aber einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Filmes nicht haben. Weiter ist bekannt, daß Ölfilme Wasser aufzunehmen in der Lage sind, und zwar, wie besonders langwierige Versuche ergeben haben, quellen sie gesetzmäßig genau so wie Leim oder Gelatine, nur daß die Quellung eine beschränkte ist. Sie ist aber auffallend groß. Die Quellung quellfähiger Substanzen kann nun unter zwei besonderen reproduzierbaren Bedingungen gemessen werden, einmal in gesättigt feuchter Atmosphäre, zweitens nach Einlegen in Wasser selbst. Die Quellung in Wasser selbst ist bekanntlich viel größer als in gesättigt feuchter Atmosphäre. Das tritt auch bei Leinölfilmen auf, und zwar nehmen völlig durchgetrocknete Filme, in Wasser eingelegt, ungefähr zwanzigmal so viel Wasser auf als in gesättigt feuchter Atmosphäre. Der Temperatureinfluß innerhalb der in Frage kommenden Temperaturintervalle ist kein übermäßig großer, so daß er bei diesen allgemeinen Betrachtungen nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die

Quellung, die in gesättigter Atmosphäre und in Wasser, geht nun bei allen Filmen sowohl des reinen Leinöls wie des Leinölfirnisses wie auch von fertigen Anstrichen von verschiedensten Pigmenten immer parallel. Wenn wir nun die absolute Quellungszahl uns ansehen, so finden wir, daß wir die Pigmente zunächst in zwei Gruppen einteilen können, solche, die die Quellfähigkeit des Leinölfilmes so gut wie nicht verändern, wie Bleiweiß, Titandioxyd, Blanc fixe, wohl auch Quarz usw., und solche Pigmente, wie Zinkoxyd, die den Filmen ein erhöhtes Quellungsvermögen verleihen. Die Unterschiede in der Quellfähigkeit sind relativ große.

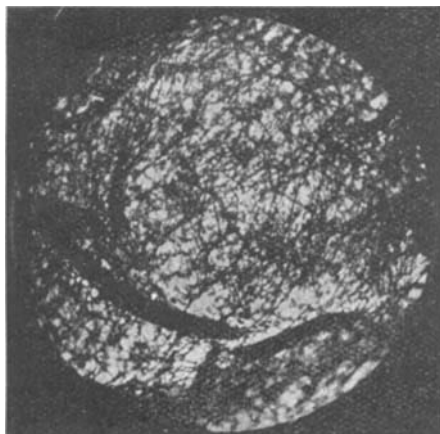
Wasseraufnahme durch verschiedene Anstriche, berechnet auf den Gehalt an Linöxyd

	in gesättigt feuchter Atmosphäre	in Wasser
Leinölfirnis	3,5%	65%
Leinöl	3,2%	60%
Titan + Leinölfirnis (1 : 1)	4,0%	75%
Bleiweiß, rein, + Leinölfirnis (1 : 1)	3,0%	65%
Zinkweiß Weißsiegel + Leinölfirnis (1 : 1)	10,0%	200%
Lithopone Rotsiegel + Leinölfirnis (1 : 1)	11,0%	210%
Lithopone Rotsiegel + Leinölfirnis (1 : 1)	6,0%	—
Blanc fixe + Leinölfirnis (1 : 1)	3,5%	60%

Es ist ohne weiteres klar, daß ein Pigment, das nur wenig quillt, gegenüber einem zweiten, das ein höheres Quellungsvermögen aufweist, in vielen Fällen eine bessere Wetterbeständigkeit aufweisen muß. Die oben angegebenen Zahlen und Verhältnisse gelten aber nur, wenn die Pigmente rein sind; sobald sie verunreinigt sind z. B. durch kleine Mengen an adsorbierten Säuren oder Alkali, verändern sich die Quellungsverhältnisse ganz wesentlich. In dieser Beziehung lassen die im Handel befindlichen Sorten an Blanc fixe und Lithopone sehr viel zu wünschen übrig. In der Tabelle sind z. B. ein gutes Blanc fixe und eine nicht besonders gute neben einer besseren Lithopone angegeben. Die Quellungsahlen von Filmen gehören zu den feinsten Kriterien zur Beurteilung von Anstrichen und Pigmenten.

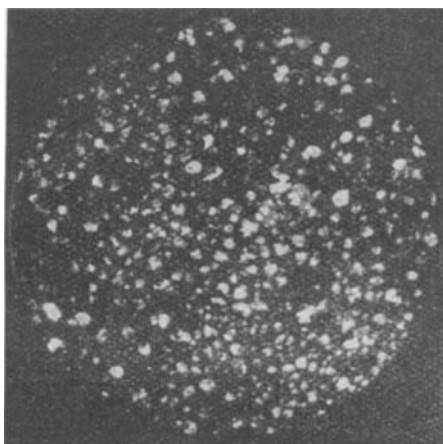
Man wird gegen obige Ausführungen einwenden können, daß dies alles laboratoriumsmäßige Kunstversuche sind, die nur mit Vorsicht auf die praktischen Verhältnisse übertragen werden können. Wir glauben aber trotzdem, daß diese experimentell qualitativ und quantitativ einwandfrei festgestellten Tatsachen und charakteristischen Verschiedenheiten der verschiedenen Anstrichfarben doch einen Boden ergeben, von dem aus wir das Verhalten von Anstrichfarben unter natürlichen Bedingungen betrachten und beurteilen können. Es ist hierbei aber Voraussetzung, daß wir auch tatsächlich alle die Bedingungen erfassen, die bei der Prüfung der Wetterbeständigkeit von Farben in der freien Atmosphäre in Frage kommen, und daß nicht dort Zufälligkeiten auftreten, die wir bei unseren Laboratoriumsversuchen nicht berücksichtigt haben. Es ist uns schon frühzeitig aufgefallen, daß unsere Versuche über die Wetterbeständigkeit von Anstrichfarben oft in gar keinem Einklang mit unseren theoretischen Anschauungen und Erfahrungen über die Zerstörung von Anstrichfarben standen. Wir haben dann durch mühsame Versuche gefunden, daß Außenanstriche unter bestimmten Bedingungen außerordentlich stark und rasch von Pilzen zerstört werden können, und haben dann dieser Erscheinung eingehende Versuche gewidmet, an denen sich auch von der botanischen Seite aus Prof. Heilbronn in Münster beteiligt hat. Diese Versuche haben ergeben, daß unter günstigen Bedingungen Anstrichfarben von den Pilzen bei feuchtem, warmem Wetter in 14 Tagen vollständig zer-

stört werden können. Diese außerordentlich rasche Zerstörung ist nicht nur im Laboratorium reproduzierbar, sondern auch unter den natürlichen Verhältnissen. Insbesondere zeichneten sich die Sommer 1926 und 1927 in dieser Beziehung aus. Abgesehen von den atmosphärischen Verhältnissen ist für die Entwicklung der Sporen



Schimmelpilze I.

Abb. 3 ist eine Mikrophotographie eines Mycels, gewachsen auf Leinölfirnis, der auf einer Glasplatte aufgestrichen war.



Schimmelpilze II.

Abb. 4 zeigt die Löcher in einem Film, die, nachdem das Mycel abgestorben ist, im durchfallenden Licht klar sichtbar werden. Vergrößerung beider Aufnahmen etwa 130fach.

auch der besondere Zustand der Anstrichfarben selbst von maßgebendem Einfluß. Wenn feuchtes, warmes Wetter bei einem relativ jungen Anstrich eintritt und für längere Zeit anhält, so liegen die Bedingungen für die Entwicklung der Pilze ganz besonders günstig. Die Pilze (*Penicillium* und *Aspergillus*-Arten) verzehren das Öl längs der Mycelfäden. Nach dem Absterben des Mycels

ist dann der Film zu einem Schwamm geworden, der natürlich keine besondere Beständigkeit und schützende Eigenschaften mehr aufweisen kann. Die Entwicklungsgeschwindigkeit der Sporen und Wachstumsgeschwindigkeit der Pilze werden von den Pigmenten beeinflusst. Bleiweiß und Mennige schützen nicht vor Zerstörung, ebenso wenig Titandioxyd oder Lithopone. Dagegen üben eine hemmende Wirkung auf die Entwicklung der Pilze das Zinkoxyd und einige Buntpigmente aus. Die Pilze schaffen sich, sobald sie ein Mycel gebildet haben, günstigere Lebensbedingungen dadurch, daß ihre Stoffwechselprodukte den Leinölfilm zu einem stärkeren Quellen bringen, so daß dieser leichter die für das Wachstum der Pilze unerläßliche Feuchtigkeit festhält. Auch der Untergrund, auf dem sich der Anstrich befindet, wirkt, falls er Feuchtigkeitsspeichernd ist, wie Mauerwerk und Holz, fördernd auf die Entwicklung der Pilze. Ein metallischer Untergrund ist daher in dieser Beziehung ungünstig. Auf den abgestorbenen Pilzen wuchern dann Bakterien. Ob diese das Leinöl auch angreifen, ist noch nicht entschieden.

Es ist daher bei allen Prüfungen auf Wetterbeständigkeit von Anstrichfarben künftighin auf diese Zerstörung durch Pilze besonders zu achten. Denn sie können, wie aus obigen kurzen Ausführungen hervorgeht, die Prüfung von Wetterbeständigkeitsversuchen absolut fälschen. Ein sehr wetterbeständiger Anstrich kann bei zufälliger Pilzinfektion und bei günstigen Bedingungen für die Entwicklung von Pilzen als absolut unbeständig erscheinen, während er an anderer Stelle zu gleicher Zeit ausgeführt, sich ausgezeichnet hält, weil zufällig an diesem Ort die Pilze nicht Gelegenheit hatten, sich besonders stark zu entwickeln. Weiter sei noch erwähnt, daß eine stärkere Quellfähigkeit der Anstriche das Wachstum der Pilze beschleunigt. Es müßten also von diesem Gesichtspunkt aus Zinkoxydanstrichfarben einen guten Nährboden für die Pilze ergeben. Wir haben aber gesehen, daß dies nicht der Fall ist, und wir glauben, in dieser Tatsache einen Grund gefunden zu haben für die so sehr widersprechenden Angaben über die relative Wetterbeständigkeit von Bleiweiß- und Zinkweißfarben. Während reine Zinkweißölanstriche durch das starke Quellen und durch die Bildung zu harter, reißen der Filme benachteiligt sind, besitzen Bleiweißanstriche den Nachteil, daß sie leichter Pilzinfektionen ausgesetzt sind.

Ich hoffe, mit diesen Darlegungen gezeigt zu haben, daß auf dem Gebiete der Anstrichfarben noch außerordentlich viel Arbeit zu leisten ist, um zu einer wissenschaftlich einwandfreien Erkenntnis über die Alterung und die Wetterbeständigkeit und die damit zusammenhängende Rostschuttfähigkeit von Anstrichfarben zu kommen, und ich hoffe, einen Einblick gegeben zu haben, wie vielfältig die Wege sind, die wir beschreiten müssen, um die Eigenschaften von Anstrichfarben zu beherrschen und damit zu verbessern. [A. 143.]

Versuche über künstliche Alterung von Turbinenölen.

Von Dr. REINHOLD SCHMIDT.

Versuchsanstalt der A. E. G.-Turbinenfabrik, Berlin.

(Eingeg. 2. Juli 1928.)

Die bisherige laboratorienmäßige Alterung von Ölen (besonders die Bestimmung der Verteerungszahl usw.), läßt keine sichere Vorhersage der Alterungsfähigkeit eines Öles und keine entsprechende Klassifizierung neuer Öle zu¹⁾.

¹⁾ Siehe auch Dauerversuche über die Alterung von Dampfturbinenölen im Betrieb (Verein Deutscher Elektrizitätswerke), Düsseldorf 1927.

Soll nun aber ein Öl durch eine kurze Laboratoriumsprüfung auf seine Neigung zur Verschlechterung untersucht werden, so wird durch größere Annäherung an die Betriebsverhältnisse, denen das Öl unterworfen ist (Temperatur, Einwirkung von Metallen usw.), auch eine größere Annäherung an die Ergebnisse der Ölalterung im Betrieb erreicht werden. Die dabei angewendeten Katalysatoren dienen nicht nur dazu, die Alterung im