

# Zeitschrift für angewandte Chemie

37. Jahrgang S. 729—744

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

18. September 1924, Nr. 38

## Über die sogenannte Polymerisation der trockenen Öle.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für Öle und Fette vorgetragen von

Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 18.6. 1924.)

Wenn man von einer Polymerisation der Öle spricht, so versteht man darunter gewöhnlich die Summe aller Veränderungen, die ein Öl beim Erhitzen auf höhere Temperaturen erleidet. Dafür, daß es sich überhaupt bei dem Vorgang um eine Polymerisation handelt, schien erst in den letzten Jahren der Beweis geliefert zu sein. Ehe auf das eigentliche Thema eingegangen wird, seien der Theorie der Polymerisation einige Worte gewidmet.

Unter „Polymerisation“ verstehen wir bekanntlich die Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle zu einem größeren Molekül ohne Veränderung der Bruttoformel, wobei neue Kohlenstoffbindungen stattfinden, die eben die Vereinigung der Moleküle zu einer neuen Substanz, dem Polymerisationsprodukt, bewirken. Kronstein<sup>1)</sup>, der sich vielfach mit den Polymerisationserscheinungen beschäftigt hat, glaubte zwei Arten von Polymerisationen unterscheiden zu können. Bei der einen, die er als „euthiomorphe Polymerisation“ bezeichnete, nahm er an, daß ein im noch vorhandenen monomeren Produkt unlöslicher Körper entsteht, der sich sogleich ausscheidet. Bei der zweiten Art der Polymerisation hingegen, der „mesomorphen“, bildet sich nach Kronstein zunächst ein lösliches Polymerisationsprodukt, ein „Zwischenkörper“, der sich, wenn seine Menge hinreichend groß ist, plötzlich mit dem Rest zu einem festen „Endprodukt“ vereinigt.

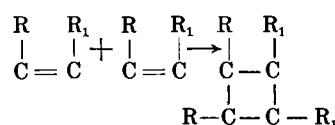
Diese letztere Auffassung der Polymerisation muß schon theoretisch außerordentliche Bedenken hervorrufen, die ich, da ich sie in der Literatur nirgends angetroffen habe, kurz andeuten will. Wenn die zweite Phase, also die Reaktion des Zwischenproduktes mit dem unveränderten Monomeren zum Endprodukt so rasch verläuft, wie es nach Kronsteins Theorie der Fall sein muß, so ist schlecht zu begreifen, warum diese so rasch verlaufende Reaktion nicht schon vor sich geht, sobald sich etwas „Zwischenkörper“ gebildet hat. Nur wenn die zweite Phase langsamer verläuft, kann ja bei einer mehrstufigen Reaktion die erste Phase vollständig rein verlaufen, ohne daß die zweite merklich einsetzt.

Den experimentellen Nachweis, daß Kronsteins Theorie der mesomorphen Polymerisation nicht richtig sein kann, hat am Styrol, eben dem Paradigma Kronsteins, Stobbe und Posznak<sup>2)</sup> geliefert. Diese Forscher wiesen nach, daß sich ausschließlich ein einheitliches Polymerisationsprodukt bildet, das Metastyrol, das sich in Styrol kolloidal löst, und dessen Viscosität in der für gelatinierende Kolloide typischen Steigerung bis zur Gelbildung verändert. Es gelang ihnen, zu zeigen, daß auch das feste sogenannte „Endprodukt“ noch beträchtliche Mengen unveränderten Styrols enthielt. Das gleiche habe ich schon vor 11 Jahren für das Holzöl nachgewiesen, wovon noch zu sprechen sein wird.

Wenn wir die Veränderungen der trocknenden Öle bei der sogenannten Polymerisation betrachten, so ist die

auffallendste Erscheinung die Veränderung der Viscosität, die unter Umständen bis zu einem Festwerden gehen kann. Mit ihr verbunden ist regelmäßig eine Steigerung der Dichte und bis auf einen Fall, beim Holzöl, dem Samenöl der *Aleurites cordata*, auch eine Steigerung des Brechungsexponenten. Mit der Änderung der physikalischen Kennzahlen hat aber der Vorgang noch kein Ende, den wir nicht als Polymerisation bezeichnen wollen, um keine petitio principii zu begehen, sondern als Verdickung. Es findet auch eine Veränderung der chemischen Kennzahlen statt.

Dabei ist die Abnahme der Jodzahl charakteristisch, die durchaus in Einklang mit der Annahme einer Polymerisation stehen würde. Da wir in den ungesättigten Fettsäuren der trocknenden Öle, namentlich in den mehrfach ungesättigten, die Träger der Reaktion annehmen können, würde man die Polymerisation sich so vorstellen, daß nach dem Schema



sich zwei Moleküle der Glyceride vereinigen. Marcusson<sup>3)</sup> hat vor einiger Zeit auch eine Polymerisation beschrieben, die er als „intramolekulare“ bezeichnet, bei der zwei Fettsäuremoleküle innerhalb eines Glyceridmoleküls sich vereinigen, so, daß das Polymerisationsprodukt, also das polymerisierte Glycerid, einfaches Molekulargewicht aufwies und erst die in Freiheit gesetzten Säuren Erhöhung des Molekulargewichtes zeigten.

Außer der Erniedrigung der Jodzahl aber weisen die meisten Öle bei der Verdickung auch eine bedeutende Erhöhung der Säurezahl auf. Bei Leinöl kann diese bis auf 40 steigen, ja, ich habe auch Leinöldicköle in Händen gehabt, die Säurezahlen von nahe 50 hatten, und ähnliche Säurezahlen wiesen auch verdickte Sojabohnenöle auf. Eine Spaltung von Glyceriden, mit der Bildung bis zu 20—25 % freier Fettsäuren kann man nun schlechterdings nicht als Folgen einer Polymerisation deuten und nicht als un wesentliche Nebenreaktion betrachten. Andere Öle, unter ihnen z. B. auch das Holzöl, erfahren bei der Verdickung keine Erhöhung der Säurezahl. Damit ist allerdings eine Spaltung der Glyceride nicht vollkommen ausgeschlossen, da man sich sehr wohl vorstellen kann, daß hier abgespaltene Säuren leicht anhydrisieren, und so, trotz eingetretener Spaltung, keine Erhöhung der Säurezahl auftritt.

Ehe dies aber nicht nachgewiesen ist, können wir annehmen, daß beim Holzöl die Polymerisation in reiner Form vorliegt, als beim Leinöl. Wir haben daher vor allem auch dieses Öl zum Studium der Verdickungerscheinungen benutzt.

Wie erwähnt, steigt das Holzöl beim Erhitzen auf Temperaturen von 160 bis etwa 300° mit der Temperatur in zunehmender Geschwindigkeit seine Viscosität, um dann zu einem gelatineartigen, bei weiterem Erhitzen fast spröden Körper zu werden. Vor 11 Jahren habe ich schon nachgewiesen<sup>4)</sup>, daß die Gelatine nicht einheitlicher Natur ist, da ich aus eben gelatinisierten Ölen durch geeignete Maßnahmen zwar verschiedene, aber sehr er-

<sup>1)</sup> Kronstein, nach Dissertation von Seeligmann. Karlsruhe 1906.

<sup>2)</sup> Stobbe u. Posznak, Lieb. Ann. 371, 259.

Angew. Chemie 1924. Nr. 38.

<sup>3)</sup> Marcusson, Z. ang. Ch. 1920, 231 u. 234.

<sup>4)</sup> Wolff, Farben-Ztg. 1913, 1171.

hebliche Mengen (bis zu 80 %) an unverändertem Öl extrahieren konnte. Der Extraktionsrückstand konnte bei vorsichtigem Arbeiten in anderen Ölen gelöst werden, doch trat schon bei geringen Konzentrationen eine Gelatinierung ein, die ganz ähnlich der ursprünglichen war.

Damit war der Nachweis geliefert, daß das Gelatinierungsprodukt des Holzöls nicht ein einheitlicher Körper war, und die Verdickung konnte als ein Vorgang beschrieben werden, bei dem sich zunächst ein noch unbekanntes Reaktionsprodukt bildet (das auch ein Polymerisationsprodukt sein kann), das sich in noch unverändertem Öl kolloidal löst und bei hinreichender Konzentration mit diesem ein Gel bildet.

Diese Ansicht wurde auch durch alle späteren Arbeiten von anderer Seite aus bestätigt, die meistens das Problem nicht allzusehr förderten, bis auf eine Arbeit von Marcusson (a. a. O.). Wenn Marcusson allerdings sagt, daß seine Resultate nicht mit meinen Übereinstimmung gezeigt hätten, da er weniger unverändertes Öl in der Gelatine gefunden hat, so überschätzt er diesen Punkt wohl allzusehr. Es braucht nur die Reaktion etwas weiter gegangen, oder der auch von ihm angenommene Kolloidvorgang etwas fortgeschritten zu sein, um diesen graduellen Unterschied hervorgerufen zu haben. Ein prinzipieller Unterschied ist in der abweichenden Menge an unverändertem Öl nicht zu erblicken. Dagegen gelang es Marcusson, durch Acetonbehandlung von verdicktem Holzöl, ein Öl darzustellen, das nach Konstanten und Molekulargewichtsbestimmung ein Polymerisationsprodukt zu sein schien und beim Erhitzen sofort in ein Gel überging. Marcusson betrachtete dieses Öl daher als das Polymerisationsprodukt und das Festwerden als reinen Kolloidvorgang.

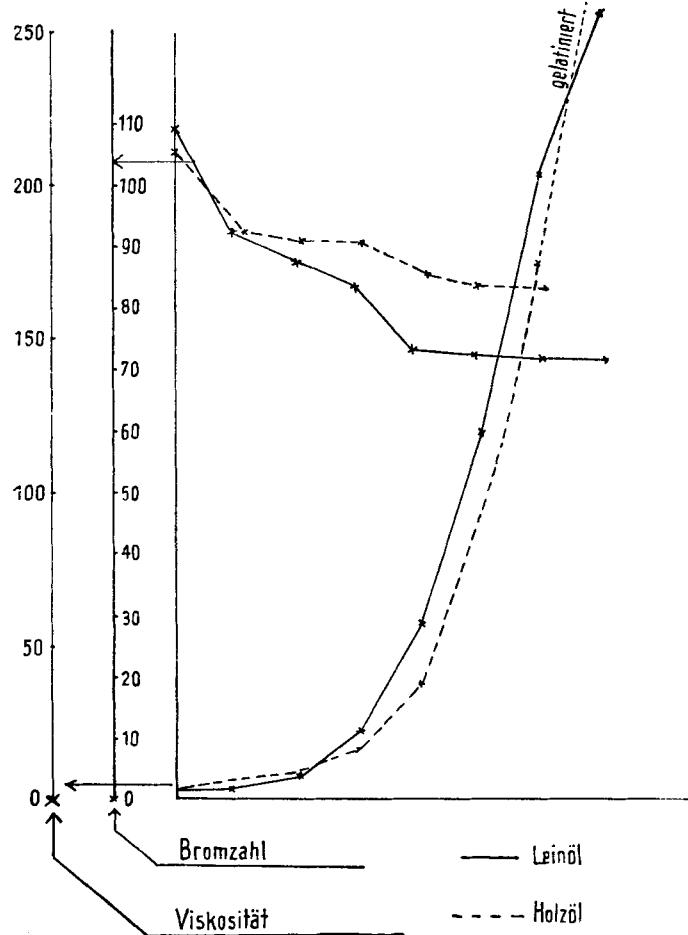
Wir haben uns nun für die weitere Aufklärung des Verdickungsvorganges die Frage gestellt, ob unmittelbare Beziehungen bestehen zwischen der chemischen Reaktion, die wir zunächst auch für einen Polymerisationsvorgang hielten, und der Steigerung der Viscosität. Wir haben daher Holzöl und Leinöl bei verschiedenen Temperaturen verdickt bis zur Gelatinierung und haben zu verschiedenen Zeitpunkten Proben entnommen, die wir auf Viscosität und die Bromzahl (an Stelle der Jodzahl) hin prüften. Die Kurve gibt eine dieser Versuchsreihen wieder. Wir ersehen aus ihr, daß die Steigerung der Viscosität durchaus nicht konform geht mit der Abnahme der Bromzahl. Während der ersten Zeit sinkt die Bromzahl fast in einer geraden Linie, um dann etwas langsamer zu fallen und endlich konstant zu bleiben. Solange die Bromzahl sinkt, steigt die Viscosität nur schwach an, um dann immer rascher zu steigen. Die rapide Steigerung findet gerade dann statt, wenn die Bromzahl (und auch der Brechungsindex, nebenbei gesagt) den Minimalwert erreicht hat und dann konstant bleibt. Die Form der Viscositätskurve ist übrigens die für Kolloide typische.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die Kolloidreaktion gerade dann verläuft, wenn die chemische Veränderung bereits erfolgt ist. Es ist nicht etwa die höhere Viscosität des Veränderungsproduktes, die das Verdicken des Öles zur Folge hat, sondern es sind dessen kolloidale Eigenschaften. Die Eigenschaften des Dicköles sind nicht dessen Wesenseigenschaften, nicht „immanente“ Eigenschaften, sondern *Zustands-eigenschaften*. Die Verdickung des Öles ist nicht die unmittelbare Folge eines chemischen Vorganges, sondern nur die primäre Reaktion, die zur Bildung kolloider Produkte führt, die erst, eben durch ihren kolloiden Charakter, den reinen Kolloidvorgang der Verdickung bis zur Gelbildung auslösen. Durch unsere Kurve, die nur ein Beispiel für

viele ist, ist wohl der letzte Zweifel an dieser Auffassung beseitigt.

Die nächste Frage, die wir uns stellen, ist die, ob denn tatsächlich oder in welchem Maße eine Polymerisation stattfindet. Es genügen ja bekanntlich die allergeringsten Mengen kolloidalen Produktes, um die erheblichen Zustandsänderungen zu erwirken, die wir bei den Kolloiden wahrnehmen. Um Ihnen diese, von „reinen“ Chemikern allzu leicht übersehene Tatsache vor Augen zu führen, möchte ich an die Gelatine erinnern, die, wie das Deutsche Arzneibuch verlangt, schon in 1%iger Lösung eine Gallerie liefert.

Wenn man die Abnahme der Bromzahl als eine Polymerisationsfolge ansieht, dann müßten es aber ganz



erhebliche Mengen von Polymerisationsprodukten sein, die sich bilden. Nimmt man an, daß nur eine der Doppelbindungen sich bei der Polymerisation aufrichtet, so würde die Abnahme der Bromzahl von 105 auf 83 der Bildung von etwa 50 % Polymerisationsprodukt entsprechen. Selbst wenn man annimmt, daß beide Doppelbindungen der Eläostearinsäure gelöst werden, so würden noch immer 25 % sich aus der Abnahme der Bromzahl errechnen. Das letztere ist aber wenig wahrscheinlich, da die einfach ungesättigten Fettsäuren oder ihre Glyceride einer Polymerisation, d. h. einer Veränderung durch Wärme viel schwerer zugänglich sind, als die mehrfach ungesättigten, so daß man also annehmen kann, daß erst die zweite Doppelbildung die Reaktionsfähigkeit auslöst. Jedenfalls müßte in jedem der beiden Fällen die Bildung des Polymerisationsproduktes kenntlich werden durch eine beträchtliche Steigerung des Molekulargewichtes sowohl der Glyceride, als auch der aus ihnen hergestellten Fettsäuren.

Diese Steigerung scheint aus der Literatur auch hervorzugehen, denn Marcusson fand z. B. bei seinem

Dicköl ein Molekulargewicht von 1670, etwa dem doppelten des ursprünglichen Wertes. Eibner<sup>5)</sup> fand bei Leinölstandölen etwa 2860 gegenüber etwa 760 beim Originalöl, also fast das Vierfache! Andere Autoren fanden meist nur das doppelte Molekulargewicht, z. B. N. Friend<sup>6)</sup>, 1420 bei dem Molekulargewicht 740 beim Originalöl. Diese Zahlen scheinen auf den ersten Blick die Polymerisationstheorie zu bestätigen. Bei näherem Zusehen aber erschienen sie uns doch recht verdächtig. Da sowohl von mir, als auch von Marcusson nachgewiesen ist, daß auch die Gallerte noch ganz bedeutende Mengen an unverändertem Öl enthält, so erscheinen die Molekulargewichte viel zu hoch, da sie nur dann den doppelten oder gar den vierfachen Wert des Molekulargewichts des Monomeren betragen könnten, wenn entweder dieses völlig polymerisiert ist zu einem bimolekularen Produkt oder wenn mindestens ein Teil von ihm in ein polymolekulares Produkt umgewandelt wurde. Letzteres ist durchaus möglich. Ein Vergleich des Molekulargewichts mit dem aus der Bromzahl errechneten Polymerisationsgrad würde dann auf die Anzahl der im Polymeren vereinigten Moleküle schließen lassen. Es ist aber auch noch ein anderer Punkt zu berücksichtigen, der uns besonderer Beachtung wert zu sein schien. Wir haben es ja auf jeden Fall mit typisch kolloidalen Substanzen zu tun. Neben der Bildung von Polymerisationsprodukten, also wirklichen chemischen Verbindungen, können die zur Berechnung des Molekulargewichtes dienenden Gefrier- oder Siedepunktsveränderungen der Lösungen hervorgerufen werden durch Aggregation. Durch die Bildung von Polyonen, um mich der neueren Ausdrucksweise von Zsigmondy<sup>7)</sup> zu bedienen, würde ein höheres Molekulargewicht vorgetäuscht werden, als tatsächlich vorhanden ist. Es ist aber ein gewaltiger Unterschied zwischen der Molekulargröße und der Aggregationsgröße. Erstere ist eine Konstante der Verbindung, eine Wesenseigenschaft, während letztere eine Zustandseigenschaft ist, die z. B. abhängig ist von dem variablen Dispersionsgrad, den in dem betreffenden Lösungsmittel die Verbindung hat oder auch unter bestimmten Bedingungen aufweist.

Es ist ja bekannt, daß gewisse Lösungsmittel die Bildung von Aggregaten befördern, und in dem bekannten Werke von J. Walker<sup>8)</sup> ist auch darauf hingewiesen, daß man z. B. Benzol und Chloroform als Lösungsmittel vermeiden soll, wenn man das Molekulargewicht von Substanzen prüft, bei denen man eine „Assoziation“ erwarten kann. Da dies hier nun in besonders großem Maße der Fall ist, erschien uns die Wahl der bisher zur Molekulargewichtsbestimmung benutzten Lösungsmittel als ungeeignet. Dagegen glaubten wir, in dem Campher, der nach Rast<sup>9)</sup> eleganter Methode die Bestimmung so einfach vorzunehmen gestattet, ein geeignetes Lösungsmittel zu sehen, um so mehr, als die relativ hohe Temperatur unter Umständen einer zu starken Aggregation hinderlich sein konnte.

Wir haben daher diese Methode zur Durchprüfung der Molekulargewichte von verdickten Ölen und der aus ihnen hergestellten Fettsäuren verwendet. Letztere erschien besonders wichtig, da dabei jede Polymerisation, auch die intramolekulare nach Marcusson zutage

<sup>5)</sup> Eibner, Über Fette u. Öle, München, Verlag Heller, S. 41, 47.

<sup>6)</sup> N. Friend. J. Chem. Soc. 1917, 162.

<sup>7)</sup> Zsigmondy, Vortrag auf d. Kongreß dtsch. Chemiker, Hamburg 1922.

<sup>8)</sup> J. Walker, Einführ. in d. phys. Chem., 1914, Vieweg, S. 263.

<sup>9)</sup> Rast, B. 55, 1051.

treten muß. Unsere Bestimmungen brachten uns nun Zahlen, die selbst unsere kühnsten Erwartungen noch übertrafen. Es zeigte sich nämlich nicht nur, daß die Molekulargewichte, unserer Erwartung gemäß, bedeutend kleiner ausfielen, als die früher bekanntgewordenen, sondern es zeigte sich überhaupt keine Erhöhung des Molekulargewichts des verdickten Öles und seiner Fettsäuren gegenüber dem des Ursprungöles und dessen Fettsäuren. Hier einige Zahlen als Beispiel:

Fettsäuren	Viscosität des Öles	Mol.-Gewicht der Fettsäuren
im unbehandelten Holzöl	= 1 gesetzt	300—315
verdickt a) . . . . .	9,4	300
" b) . . . . .	38	300
" c) . . . . .	177	300
im unbehandelten Sojaöl. . .	= 1 gesetzt	290
dickstes Sojastandöl . . .	150	290—293
Leinöl . . . . .	1	285
dickstes Leinölstandöl. . .	250 (!)	280

Um ganz sicher zu gehen, haben wir dann noch beim Holzöl die Gelatine einer ausgiebigen Extraktion mit Benzol unterzogen, um möglichst alles Lösliche herauszubringen. Ganz ist das nahezu unmöglich wegen der starken Quell- und Adsorptionsfähigkeit des Umwandlungsproduktes. Aber auch die Fettsäuren des ungelösten Rückstandes, in dem das hypothetische Polymerisationsprodukt in sehr angereicherter Menge hätte sein müssen, ergab nur ein Molekulargewicht von 310, also dasselbe, wie die Fettsäuren des rohen Öles (300—315). Wie beim Holzöl war es auch beim Leinöl und Sojabohnenöl. Bei einem Leinöl von der 250 fachen Viscosität wiesen die Fettsäuren genau das gleiche Molekulargewicht von 280—285 auf!

Wir können angesichts dieser Zahlen nun nicht mehr von einer Polymerisation sprechen. Möglich, daß ein kleiner Teil des Öles doch polymerisiert wird, doch könnte das nur ein sehr geringer Teil sein, der außerhalb der Erkennbarkeit bei Molekulargewichtsbestimmungen liegt. Die früheren hohen Molekulargewichte sind daher als Folgen einer Aggregation, als scheinbare Molekulargewichte gekennzeichnet. Keinesfalls entspricht die erhebliche Verringerung der Bromzahl dieser vielleicht vorhandenen geringfügigen Polymerisation. Damit ist allerdings noch nicht gesagt, daß nicht die kleinste Menge eines Polymerisationsproduktes doch die physikalischen Änderungen hervorrufen könnte. Wir wissen ja, wie geringe Mengen eines typischen Kolloids zu erstaunlichen Änderungen der Erscheinungen führen können. Vorerst aber haben wir kein Recht, angesichts der soeben mitgeteilten Zahlen, von einer Polymerisation bei dem Verdickungsvorgang zu sprechen; vielmehr können wir zunächst nichts anderes über diesen aussagen, als ich auch vor 11 Jahren gesagt habe: Es ist eine noch nicht geklärte Reaktion, die zur Bildung kolloidaler Lösungen führt.

Welcher Art die mit einer Abnahme der Bromzahl verbundene Reaktion ist, darüber haben wir uns schon gewisse Vorstellungen gemacht, deren Bearbeitung wir in Angriff genommen haben. Es ist nicht einmal unbedingt notwendig, überhaupt eine chemische Reaktion anzunehmen. Wir wissen ja, daß allein durch kolloidchemische Veränderungen eine Substanz grundlegend in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften verändert werden kann. Als Beispiel will ich nur die Entdeckung von Harries und Nagel<sup>10)</sup> nennen, die fan-

<sup>10)</sup> Harries u. Nagel, Kolloid-Z. 1923, 247.

den, daß durch eine ganz leichte Behandlung des Schellacks mit Salzsäure aus diesem bei etwa 100° schmelzenden, leicht verseifbaren Harz ein Produkt erhalten werden konnte, das sich bei 240° ohne Schmelzen zersetzte, das selbst bei langem Kochen mit Kalilauge sich nur zu einem geringen Teil verseifen ließ und durch einfaches Umlösen in den ursprünglichen Zustand zurückgesetzt werden konnte.

Auch hier könnte man an eine Aggregation der Öl-moleküle denken, bei der diese so angeordnet sind, daß eine Behinderung der Bromaddition stattfindet. Das alles muß vorläufig aber dahingestellt bleiben.

Es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß der gleiche Vorgang, wie er bei der Hitzeverdickung des Holzöles stattfindet, auch bei dem Trocknen vor sich geht. Hier ist allerdings der primäre Vorgang einer Oxydation sichergestellt. Daß aber der eigentliche Vorgang des Trockenwerdens ein kolloidphysikalischer ist, wie man schon längere Zeit annimmt, das konnte ich vor kurzem ad oculos demonstrieren:

Das Holzöl trocknet, wie bekannt, in dünnen Schichten sehr rasch auf unter Bildung eines festen „Filmes“, der eine eisblumenartige Struktur aufweist. Marcusson hatte diese erklären wollen durch Auskristallisieren der  $\alpha$ -Eläostearinsäure, die sich durch Lichtisomerisation der  $\alpha$ -Eläostearinsäure, dem Hauptbestandteil des Holzöles, gebildet haben soll. Durch Mikrophotographien haben nun jüngst fast zu gleicher Zeit Eibner<sup>11)</sup> und ich<sup>12)</sup> gezeigt, daß es sich hierbei nicht um eine Kristallisation handelt, sondern um eine Falten- und Wabenbildung. Letztere ist so typisch für Kolloide, daß man den Holzölfilm dadurch allein schon als kolloides Gebilde erkennen kann<sup>13)</sup>. Einen frischen Holzölfilm habe ich nun vor einigen Jahren zum Zwecke der Demonstration durch Überkleben einer Glasplatte von der Luft abgeschlossen und in einer Schachtel, also auch unter Lichtabschluß, aufbewahrt. Nach längerem Aufbewahren hatte sich nun der Holzölfilm vollständig verändert. An die Stelle der festen Haut mit ihrer eigenartigen Struktur war eine körnige feste Grundmasse getreten, in der zahllose Ölropfchen von mikroskopischer bis zu makroskopischer Größe verteilt waren. Das Öl genügte zur Untersuchung auf Bromzahl und Brechungsindex, die gute Übereinstimmung mit den normalen Werten von Holzöl zeigten (Brechungszahl gleich 1,05 entsprechend Jodzahl gleich 166, Brechungsindex gleich 1,5195; normale Werte Jodzahl etwa 160—170, Brechungsindex etwa 1,510—1,525).

Durch diese Beobachtung ist also erwiesen, daß in dem getrockneten Holzölfilm noch bedeutende Mengen von unverändertem Öl vorhanden sind, und daß der Film ein Gel, wie man ja vermutete, darstellt, das bei Abschluß von Luft und Licht den kolloidphysikalischen Prozeß des „Alterns“ durchmacht unter partieller Trennung der flüssigen von der festen Phase. Damit ist die Brücke geschlagen zwischen dem Trocknungsvorgang und dem Verdickungsvorgang, wenn auch bei beiden Prozessen die primären chemischen Reaktionen andere sind. Durch meine übrigens, wie ich gern gestehen will, zufällige Beobachtung an dem Holzölfilm ist auch die bisher nur indirekt erschlossene kolloidchemische Seite des Trocknungsprozesses geradezu greifbar nachgewiesen.

Die mitgeteilten Daten bei dem Verdickungsprozeß entstammen der Diplomarbeit und Dissertation des

Dipl.-Ing. H. Cohen, die er unter meiner Leitung in dem wissenschaftlichen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Joachim Wiernik & Co., A.-G., Berlin, Weidmannstraße, ausgeführt hat. Der genannten Firma spreche ich für die Bereitwilligkeit, mit der sie ihre Mittel zur Verfügung gestellt hat, auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

[A. 150.]

## Über Bleiweißersatzmittel.

Von Dr. J. F. SACHER, Düsseldorf.

(Eingeg. 11./6. 1924.)

Unter den weißen Ölanstrichfarben steht das Bleiweiß hinsichtlich Deckkraft, Trockenfähigkeit, Haltbarkeit im Anstriche, Schutzwirkung der gestrichenen Fläche gegen die schädlichen Einwirkungen der Atmosphärlinen sowie hinsichtlich seines geringen Ölverbrauches beim Anreiben zu streichfertiger Farbe an erster Stelle. Dieses in farbtechnischer Hinsicht so wertvolle Verhalten des Bleiweißes wird, wie ich<sup>1)</sup> bereits vor zwei Jahren in meinem auf der Hamburger Hauptversammlung gehaltenen Vortrage über „Oberflächenschutz durch Anstrich“ kurz erwähnt habe, durch bestimmte chemisch-physikalische Eigenschaften bedingt, unter denen die amorphe Struktur, das hohe spezifische Gewicht, das Lichtbrechungsvermögen, die Stabilität bei der Einwirkung von Luft, Kohlensäure und Feuchtigkeit, besonders hervorzuheben sind. Diese letztere Eigenschaft, wie auch das hohe Trocknungsvermögen im Anstriche mit Leinöl verdankt das nach dem deutschen Kammerverfahren gewonnene Bleiweiß seiner chemischen Zusammensetzung. Es besteht bekanntlich, von kleinen unvermeidlichen technischen Verunreinigungen abgesehen, die 0,2 bis höchstens 0,5 % betragen, aus reinem basischen Bleicarbonat,  $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Die beiden Hydroxylgruppen reagieren mit dem als Bindemittel verwendeten Leinöl im Anstriche unter Bildung eines basischen Bleilinoleates, d. h. einer Bleiseife, die wasserunlöslich ist und auch von der Luftkohlensäure nicht angegriffen wird.

Die großen Vorteile des Bleiweißes, dieser seit über 2000 Jahre bekannten Substanz, waren die Veranlassung, daß Tausende von Chemikern und Farbentechnikern der verschiedensten Länder ihren Erfindungsgeist der Ausarbeitung von Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß und Bleiweißersatzprodukten widmeten, wovon viele Hunderte von Patenten ein beredtes Zeugnis ablegen. Als einer der ältesten vorgeschlagenen Ersatzstoffe für das basische Bleicarbonat, das eigentliche Bleiweiß, kann das neutrale Bleicarbonat,  $\text{PbCO}_3$ , betrachtet werden. Ein Verfahren zu seiner fabrikatorischen Herstellung hat Thénard<sup>2)</sup> 1801 ausgearbeitet, wobei eine aus Bleiglätte und Essigsäure bereitete Lösung von basischem Bleiacetat mit Kohlensäure behandelt und Bleicarbonat gefällt wird. Das Verfahren wurde von Brechot und Lesueur<sup>3)</sup> 1809 technisch verbessert und in der von Roard und Brechot in Clichy gegründeten Fabrik eingeführt. Auch heute noch wird dieser Prozeß zur Herstellung von Fällungsbleiweiß verwendet, doch ist das erhaltene Produkt, vom farbtechnischen Standpunkte aus betrachtet, im Vergleich zu Kammerbleiweiß minderwertig. Das Fällungsbleiweiß, das neben geringen Mengen von basischem Bleicarbonat neutrales Bleicarbonat als Hauptbestandteil enthält, weist infolge seiner kri-

<sup>11)</sup> Eibner, Chem. Umschau 1924, 15/16.

<sup>12)</sup> Wolff, Farben-Ztg. 29, 1105 [1924].

<sup>13)</sup> Übrigens entstehen die Eisblumen auch beim Trocknen im Dunkeln und, worauf Eibner hinwies, verläuft die Isomerisation so langsam, daß sie nur in ganz minimalem Maße während der kurzen Trocknungszeit möglich wäre.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 1922, 481—483.

<sup>2)</sup> F. Fischer, Handbuch der chemischen Technologie, Bd. I, 15. Aufl., 1900, S. 651; Zerru. Rüben camp, Handbuch der Farbenfabrikation, 1. Aufl., 1906, S. 148.

<sup>3)</sup> Karmarsch u. Heeren, Handbuch der Gewerbe-kunde, 2. Aufl., S. 288.