

Nr.	Farbstoff	Firma	%	Stoff	Farnton	Weiß	Schwarz	Bez.
105	Polarbrillantrot B conc.	Gei	0,1	Beschwerter Seidenstoff	8,8	0,33	0,19	fb
106	" B "	"	1	"	8,7	0,079	0,20	mb
107	" B "	"	4	"	8,2	0,04	0,35	pc
108	Polargrau grünlich	Gei	1	Wolltuch	17,5	0,046	0,892	pl
109	" "	"	0,1	Seidenstoff	19,0 <sup>2</sup>	0,47	0,40	dc
110	" "	"	0,5	"	16,0	0,25	0,60	ge
111	" "	"	1	"	15,8	0,12	0,75	kg
112	Rosanthrenbrillantrot BR entw. B-Naphthol	Cib.	2	Baumwollsatin	7,3	0,031	0,27	qb
	Rosanthrenbrillantrot BR entw. B-Naphthol	"	4	"	7,25	0,027	0,29	rb
113	Siriusviolett B	I. G.	2	Gebl. merc. Baumwollsatin	9,9	0,051	0,45	od
114	" R	"	2	Gebl. merc. Baumwollsatin	9,6	0,052	0,40	oc
115	Tinonchlorblau BL	Gei	3	Baumwollkörper	13,5	0,056	0,72	of
116	Tinonchlorblau 2 G	Gei	3	Baumwollkörper	15,5	0,053	0,72	of
117	Tinonchlorgelb 2 R Plv.	Gei	3	Baumwollkörper	2,3	0,12	0,20	kb
118	Wollseidengelb G	I. G.	1,5	Wolle mit seidenem Effektfaden	2,75	0,026	0,20	rb

#### Textilhilfsmittel

(von der I. G. Farbenindustrie A.-G.).

Colloresin D ist ein neues Verdickungsmittel zum Drucken von Küpenfarbstoffen und allgemein im Baumwoll-, Woll- und Seidendruck.

Leaventin BL, ein seifenfreies, flüssiges Entfettungs- und Reinigungsmittel für Farbstoffe, insbesondere für stark verschmutzte Abfallstoffe, auch als Detachiermittel.

Rongalit CL extra ist eine verbesserte Form des Rongalit CL und etwa 15% stärker als das alte Produkt. Es dient für den Atzdruck von Indigo und anderen Küpenfarbstoffen.

Leonil LE dient als Emulgiermittel für Mineralöle, fette Öle und Olein, also besonders zur Herstellung von Spinnschmälzen in der Wollspinnerei.

Nekal AEM dient dem gleichen Zweck. Mit ihm kann man sogar Paraffin emulgieren.

Ramasit I ist eine Paraffinemulsion, die als Zusatz zu Schlichten und zur Erzeugung von Seidengriff auf Kunstseide und Baumwolle dienen soll.

Ramasit WD konz., ebenfalls eine Emulsion von Paraffin, dient zum Wasserdichtmachen von Geweben in einem Bad, in Kombination mit essigsaurer oder ameisensaurer Tonerde.

Bleichen von Wolle mit Blankit I. Das Verfahren wird beschrieben und auch in der Kombination mit einer Wasserstoffsuperoxydbleiche an Hand von Mustern aus der Praxis veranschaulicht.

Feltron C ist ein Hilfsprodukt beim Färben von Haar- und Wollfilzen; es beseitigt die beim Färben eintretenden Nachteile der Verminderung der Walkfähigkeit, des Ausflockens beim Walken und der Trübung der hellen Farbtöne.

Auxanin B dient zum Nachbehandeln auf Tannin- oder Katanolbeize hergestellter basischer Färbungen, wodurch deren Lichtechnik bedeutend verbessert wird.

Eulan RHF ist ein neues, wasserlösliches Mottenmittel, das den früheren Eulanmarken an Spülechtheit überlegen ist.

Eulan W extra besitzt leichtere Löslichkeit und größere Verwandtschaft zur Wollfaser. [A. 3.]

## Der Trockenvorgang bei den Anstrichfarben aus Mennige und Bleiweiß.

Von Prof. Dr. W. VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 15. Dez. 1927.)

Wenn wir mit Mennige oder Bleiweiß gemischtes Leinöl der Wirkung der Luft aussetzen, so ist der Hauptvorgang der des gewöhnlichen Trocknens, d. h. der Sauerstoffaufnahme durch das Leinöl und der dadurch erfolgenden Umwandlung in das sogenannte Linoxyn. Inwieweit hierbei die zugefügten Bleiverbindungen noch eine Rolle als Sauerstoffüberträger spielen, ist für den eigentlichen Vorgang nebensächlich. Von größerer Bedeutung ist aber noch ein zweiter Vorgang, der neben diesem ersten einherläuft, und zwar ist dies die verseifende Wirkung, welche die Bleiverbindungen auf das Leinöl ausüben. Daß tatsächlich eine solche Verseifung stattfindet, zeigt sich in dem Verhalten von mit Mennige oder Bleiweiß angerührten Leinölpasten, die trotz der Aufbewahrung in Büchsen, also unter Abschluß der Luft, mit der Zeit fest werden und sich dann leicht mit dem Finger zerdrücken lassen<sup>1)</sup>.

Wir haben es also bei dem Trockenprozeß eigentlich mit zwei Prozessen zu tun, nämlich:

1. Umwandlung des Leinöls in Linoxyn durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft (Hauptprozeß).

2. Reaktion zwischen Leinöl und den Bleiverbindungen unter Bildung von leinölsaurem Blei (Nebenprozeß).

Der zweite Prozeß, der nebenher läuft, geht langsamer vor sich. Aber es wird dabei Glycerin frei, und es erhebt sich die Frage, was wird aus dem Glycerin? Bleibt das Glycerin als solches in der Farb-

masse, so wird es einen schädlichen Einfluß ausüben, denn es wird Wasser aus der Luft anziehen und kann dadurch sich in dem ganzen Anstrich verbreiten. Wenn nun auch wasserhaltiges Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur schon etwas verdunstet, so ist dies mit Anstieg der Temperatur noch mehr der Fall. Es wäre also durch das Entweichen von Glycerinwasserdämpfen eine Möglichkeit der Schädigung der Farbschicht gegeben durch wenn auch wohl nur kleinste Punkte des Dampfaustritts. Andererseits zeigt wasserhaltiges Glycerin eine größere Löslichkeit für Salze und insbesondere auch für Basen. Glycerinhaltige Flüssigkeit im Farbanstrich kann auf den kalkhaltigen Untergrund zerstörend einwirken, indem sich gerade Kalk besonders leicht hierin löst. In dieser Beeinflussung des Untergrundes würde aber eine Gefahr für die Haftfähigkeit des Anstriches liegen.

Bei Verwendung von bleihaltigen Rostschutzfarben könnte in diesen durch das freigewordene Glycerin eine besondere Gefahr des Rostens liegen, da eben die dadurch bewirkte Anreicherung mit Wasser und Gasen, wie Sauerstoff, Kohlensäure, eine besonders starke Wirkung ausüben würde. Unsere Versuche mit blankem Eisen haben ergeben, daß tatsächlich in Glycerinlösungen ein verhältnismäßig rascheres Rosten eintritt.

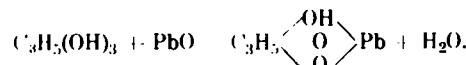
Wenn ferner auch konzentriertere Glycerinlösungen nur schwer zum Gefrieren kommen, so können doch verdünntere Lösungen, wie sie infolge der Hygroskopizität des Glycerins entstehen werden, leichter gefrieren und

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Cl. H. Hell, Oil-, Paint and drug Rep. Bd. 84, Nr. 47.  
— Seeligmann u Zicke, Handb. d. Lack- u. Farbenindustrie S. 627.

so zur Lockung des Gefüges des Anstriches beitragen ebenso auch des Untergrundes.

Es war also von besonderer Bedeutung das Verhalten des Glycerins zu den Bleifarben, insbesondere Mennige und Bleiweiß, zu untersuchen.

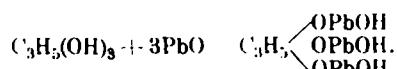
Vom Bleioxyd ist es bekannt, daß es sich, mit Glycerin verrieben, bald zu einem festen Kitt vereinigt. Dieser Bleioxyd-Glycerin-Kitt findet ausgedehnte Verwendung. Beim Mischen von 6 ccm Glycerin, bestehend aus 5 ccm reinem Glycerin und 2 ccm Wasser, gemischt mit 50 g Bleiglätte, erhält man eine rasch fest werdende Masse. Man nahm an, daß der Erhärtungsprozeß hierbei durch Bildung des Bleiglycerids von der Formel  $C_3H_5PbO_3$  erfolgt nach der Gleichung:



Diese 6 ccm verdünntes Glycerin würden 5,4 g reinem Glycerin entsprechen. Kommt auf 1 Grammolekül Glycerin 1 Grammolekül Bleioxyd, wie es nach der obigen Gleichung sich ergibt, so würden durch die 5,4 g Glycerin nur 13 g Bleioxyd gebunden werden. Es kann also die durch obige Gleichung wiedergegebene Formulierung nicht richtig sein.

Meine Untersuchungen haben folgendes ergeben:

1. Wenn man 115 g Bleiglätte mit 21 g Glycerin vom spezifischen Gewicht 1,238, also 88,6%igem = 18,6 g 100%igem Glycerin zusammenbringt, so findet ein völliges Festwerden statt, und zwar geht hierbei kein Wasser weg, abgesehen von dem Verdünnungswasser des Glycerins, selbst bei 24ständigem Erhitzen auf 80—90° entweichen nur geringe Mengen. Es hat sich also im wesentlichen folgende Verbindung gebildet:



Für diese würden verbraucht auf 1 Grammolekül Glycerin = 92,1 g, 668,7 g Bleioxyd, während das angewandte Verhältnis war

$$18,6 : 115 = 92,1 : 569.$$

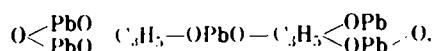
Nach dieser Formulierung hätte also noch etwas mehr Bleioxyd gebunden werden können. Obige Formel gibt das Maximum wieder. Es kann auch weniger Bleioxyd gebunden werden.

Das oben für den Kitt genommene Verhältnis würde unter dieser Voraussetzung sein

$$5,4 : 50 = 92,1 : 780.$$

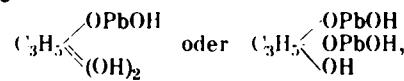
Hierbei wird also die maximal aufzunehmende Menge noch um ein Sechstel überschritten. Somit würde, da mehr wie drei Moleküle Bleioxyd auf ein Molekül Glycerin nicht verwendbar erscheinen, in diesem Zuviel um ein Sechstel ein schwächendes Moment für den Kitt liegen.

2. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° bis zum konstanten Gewicht verliert die Verbindung  $C_3H_5(OPbO)_3$  Wasser, und es bleibt zurück



Diese Verbindung ist äußerst beständig, und da sie eine konstante Zusammensetzung hat, so kann sie zur Bestimmung des Glycerins benutzt werden, worüber noch an anderer Stelle berichtet werden soll. Natürlich können auch Verbindungen mit weniger Bleioxyd entstehen. Die oben angeführte stellt das Maximum dar, was er-

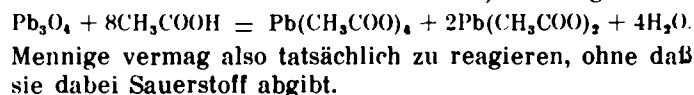
reicht werden kann. So sind auch sicher Verbindungen möglich wie



die zum Teil auch in ihrem Anhydridzustand dargestellt worden sind.

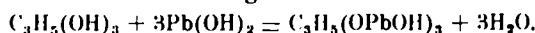
Es erhebt sich nun die Frage, wie verhalten sich Mennige und Bleiweiß zum Glycerin?

Von der Mennige wissen wir, daß sie sich mit Essigsäure zu Bleiacetat und Bleitetraacetat<sup>2)</sup> vereinigt:



Vermischen wir Mennige mit Glycerin, so findet nur eine sehr langsame Reaktion statt, immerhin ist sie, wie das allmähliche Festwerden zeigt, unverkennbar. Während Bleioxyd nach wenig Stunden mit Glycerin vollständig erhärtet, braucht Mennige mehrere Tage. Eine Veränderung der Farbe findet nicht statt, so daß also wohl kein Sauerstoff frei wird, bzw. nicht zu irgendeiner oxydierenden Wirkung verwendet wird. Welcher Art die dabei entstehenden Verbindungen sind, bedarf noch der Feststellung. Daß dabei Blei auch teilweise vierwertig auftritt, wie oben in der Bildung von Tetraacetat, ist hiernach wahrscheinlich.

Was das Bleiweiß anbetrifft, so findet ebenfalls eine langsame Einwirkung auf das Glycerin und somit ein langsames Festwerden statt. Man hätte meinen sollen, daß das basische Bleicarbonat, als welches das Bleiweiß anzusehen ist, rascher reagieren würde, da der basische Bestandteil, das Bleihydroxyd, sich leicht verbinden könnte nach der Gleichung:



Trotzdem ist die Reaktion eine recht langsame. Wärme beschleunigt sie etwas. Versuche mit reinem Bleihydroxyd ergaben, daß die Verbindung mit Glycerin in der Kälte auch nur sehr langsam erfolgt, Wärme beschleunigt sie.

Bleisuperoxyd, das ebenfalls untersucht wurde, reagiert in der Kälte fast gar nicht, in der Wärme aber rasch. Bleisulfat reagiert nicht.

Neben dem Freiwerden des Glycerins durch Verseifung gibt es noch eine besondere Quelle hierfür, und dies ist der eigentliche Trockenvorgang des Leinöls oder Holzöls. Hierbei bildet sich freie Säure und demgemäß auch freies Glycerin. So konnte Eibner<sup>3)</sup> im Leinölfilm 0,82% freies, d. h. durch Wasser ausziehbares Glycerin nachweisen. Außerdem kann ein Teil des Glycerins noch als Mono- oder Diglycerid vorhanden sein. Wir sehen hier also eine weitere Quelle des völligen oder teilweisen Freiwerdens von Glycerin. Wir konnten oben feststellen, daß Bleioxyd Glycerin rasch bindet, Mennige langsamer und Bleiweiß noch langsamer. Demgemäß wird bei Rostschutzanstrichen durch Mennige eine verhältnismäßig rasche Schutzwirkung hergestellt. Wollte man die gleiche Wirkung mit Bleiweiß erzielen, so müßte man ihm noch eine kleine Menge Bleioxyd zufügen, da Bleihydroxyd ebenfalls zu langsam wirkt. Bei nicht weißen Anstrichfarben könnte hierin zunächst nichts Bedenkliches gefunden werden. Doch müßten weitere Versuche über die Zweckmäßigkeit entscheiden.

Wie verhalten sich dem gegenüber Zinkweiß und Lithopone? Da sich das Freiwerden von Glycerin bei dem Trockenprozeß, ganz abgesehen von der verseifenden Wirkung der Bleiverbindungen, in keiner Weise ver-

<sup>2)</sup> Vgl. C. Brückner, Chem.-Ztg. 1927, 35 u. 344. — W. Melzer, ebenda 1927, 344 ff.

<sup>3)</sup> A. Eibner, Über fette Öle, S. 109.

hindern läßt, und da, wie unsere Versuche ergeben haben, glycerinhaltiges Wasser noch rascher zum Rosten führt als gewöhnliches, so ist es von Bedeutung, hierüber Klarheit zu schaffen. Zinkweiß, also Zinkoxyd, geht mit Glycerin auch eine Verbindung ein, aber die Reaktion erfolgt längst nicht sozusagen sofort wie bei Bleioxyd. Sie scheint noch etwas langsamer vor sich zu gehen wie bei der Mennige. Lithopone scheint kaum eine Wirkung auszuüben, weder in der Kälte noch in der Wärme. Ebenso verhält sich Baryumsulfat-Schwerspat hierbei indifferent. Wir würden also entsprechend der Raschheit der Bindefähigkeit für Glycerin folgende Reihenfolge aufstellen können: 1. Bleioxyd, 2. Mennige, 3. Zinkoxyd, 4. Bleiweiß. Nicht bindungsfähig sind Lithopone, Baryumsulfat, Bleisulfat.

Versuche in eisernen Schalen ergaben, daß tatsächlich bei den Lithopone-Glycerin-Mischungen verhältnismäßig rasches Rosten eintritt, dagegen bei Mennige, Zinkoxyd und Bleiweiß sozusagen nicht. Bei Bleiweiß mag hierbei noch seine große Deckfähigkeit eine Rolle spielen, die den Luftzutritt möglichst verhindert.

Die Ergebnisse dieser Versuche stehen in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Eibner<sup>4)</sup> u. a., wonach Lithoponefarbe am schlechtesten, Mennige am besten schützend wirkt, und Bleiweiß und Zinkweiß bei Verwendung von altem Leinöl nur an den Rändern schwaches Anrosten zeigen.

Neben der Bildung von Mono- und Diglyceriden bzw. vielleicht auch freien Linolsäuren findet beim Trockenprozeß eine Bildung von Essigsäure und vielleicht auch Ameisensäure statt. Die Bildung von Essigsäure wurde von Eibner<sup>5)</sup> beobachtet. Auch diese Säuren werden durch die Bleifarben abgesättigt und dadurch unwirksam gemacht. Daß Mennige tatsächlich wirkt, sogar ohne Sauerstoffabgabe unter teilweiser Bildung von Tetraacetat, ist oben näher ausgeführt worden. Und von Blei-

<sup>4)</sup> A. Eibner, Über fette Öle, S. 173.  
<sup>5)</sup> A. Eibner, ebenda, S. 143.

weiß ist es selbstverständlich, daß es entsprechend reagiert.

Wir sehen also, daß für die Bleifarbenanstriche eine fünffache Möglichkeit der Umsetzung mit dem Leinöl stattfindet:

1. Die in dem Leinöl in geringem Grade vorhandene freie Säure setzt sich mit den Bleifarben um, d. h. sie wird abgesättigt.

2. Die Bleifarben wirken teilweise verseifend auf das Leinöl, sie bilden leinölsaure Salze und freies Glycerin.

3. Die Bleifarben setzen sich mit dem durch den Verseifungs- oder den Trockenprozeß freigewordenen oder auch als Mangansikkativ-Glycerinlösung zugefügten Glycerin zu Glycerinverbindungen um.

4. Die Bleifarben sättigen auch die beim Trockenprozeß gebildeten Mono- und Diglyceride in ihren freien Glyceridanteilen ab.

5. Die Bleifarben sättigen auch die durch den Trockenprozeß freiwerdenden oder durch Oxydation neu gebildeten Säuren ab, so Essigsäure, evtl. auch Ameisensäure. Hierzu kommt der eigentliche Trockenprozeß, so daß also ein mehrfaches ineinandergreifen in den endgültigen Prozeß des trocken gewordenen Anstrichs vor sich gegangen ist und noch längere Zeit vor sich gehen wird. Der Trockenvorgang der Farbanstriche ist also noch wesentlich komplizierter als der der trocknenden Öle für sich.

Wie diese Untersuchungen ergeben haben, erfüllen die Bleifarben somit alle Bedingungen, die man an einen Anstrich stellen kann, in vorzüglicher Weise, da sie Deckkraft in höchster Vollkommenheit mit größtmöglicher Dichtigkeit der Decke selbst bei dünnen Anstrichen in weitestgehendem Maße verbinden und Zersetzungsmöglichkeiten, wie sie im Trockenprozeß selbst begründet sind, durch Absättigung der neugebildeten Stoffe beseitigen.

[A. 147.]

## Versammlungsberichte.

### Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektro-Chemie.

Berlin-Dahlem, 9. Januar 1928.

Dr. D. Deutsch: „Über chemische Gleichgewichte an Grenzflächen und ihre Bedeutung für die physikalische Chemie der Zelle.“

Aus dem Satz von Gibbs und Thomson leitet der Vortr. neue Anschauungen über den physikalisch-chemischen Bau der lebenden Zelle ab. Dieser Satz lautet:

$$A = - \frac{dc}{dc RT}$$

Es bedeutet A die flächenhafte molare Konzentration einer gelösten Substanz an der Grenzfläche, c die molare Volumenkonzentration derselben Substanz in der Lösung,  $\frac{dc}{dc}$  ist die Änderung der Grenzflächenspannung bei Änderung der Volumenkonzentration der gelösten Substanz, R ist eine Naturkonstante, T die absolute Temperatur. Es wird also ein gelöster Stoff bei einer gegebenen Temperatur an einer Grenzfläche um so mehr angereichert, je mehr diese Grenzflächenspannung erniedrigt wird. Dementsprechend werden aus einer Lösung mehrerer Stoffe diese je nach ihrem Einfluß auf die Grenzflächenspannung verschieden stark adsorbiert werden, und zwar auch dann, wenn diese Stoffe miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen. Vortr. ist es gelungen, den experimentellen Nachweis einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts an der Grenzfläche zu erbringen. Wenn man eine

wässrige Lösung von Thymol — Sulfonphthalein mit einer Spur Salzsäure mit Benzol überschichtet, so schlägt der Farbstoff beim Schütteln in Rotviolett um. Hört man mit dem Schütteln auf, so zeigt sich wieder nach vollendeter Trennung das ursprüngliche Gelb. Beim Durchschütteln entstehen beliebig zu variierende Grenzflächen, und der Farbumschlag ist das Zeichen einer reversiblen Umwandlung des Farbstoffmoleküls und entspricht einer Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration. Der Versuch läßt sich beliebig variieren, und die beschriebene Reaktion entspricht einer scheinbaren Säuerung an der Oberfläche. Nimmt man Malachitgrün zu dem gleichen Versuch bei stark saurer Reaktion, so erhält man den Farbumschlag gelb zu grün. Es liegt also hier eine scheinbare Zunahme der Alkalität der Grenzfläche vor. Die Intensität des Farbumschlags ist durch die Intensität des Schüttelns bedingt. Die Versuche führen zu dem Schluß, daß die elektrolytische Dissoziation an der Grenze einer wässrigen Lösung zurückgedrängt ist. Bei den Oberflächenkräften handelt es sich nach Haber um die aus dem Kristallgitter herausragenden Kräfte, die in der nächsten, außerhalb der Kristallgrenze liegenden Molekülschicht noch eine Wirkung auf die fremden Moleküle ausüben. Eine große Anzahl Stoffe mit polaren Molekülen zeigt unter Umständen eine Orientierung, die man als Mesophase bezeichnet. Es ist oft der Fall, daß im Kraftfeld einer angrenzenden Phase eine bevorzugte flüssige Kristallisation eintritt, und man kann jene Orientierung der Moleküle an Grenzflächen, die Langmuir aufgedeckt hat, als Mesophase an Grenzflächen betrachten. Man wird erwarten können, daß an der Grenzfläche eine erhöhte Elastizität vorhanden ist. Tatsächlich zeigen bei allen Stoffen, wo eine Häutchenbildung stattfindet, die Häutchen auch eine erhöhte Elastizität. Aus der Erkenntnis jener Grenzflächenelastizität, die verschieden ist