

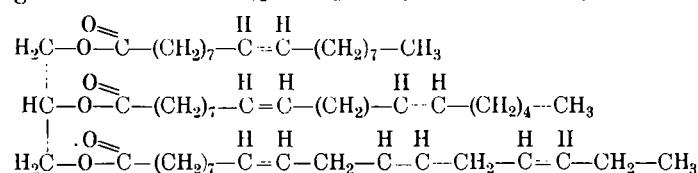
Oxydation und Verwitterung von Leinölanstrichen. II.

Von Dr. J. D'Ans, Berlin,

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H.

(Eingeg. 2. Juli 1929.)

Die Wiederholung unserer Versuche¹⁾ über die Oxydation von Leinöl hat die vorjährigen, bekannt gegebenen Ergebnisse bestätigt. Neben den niedermolekularen Oxydationsprodukten Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Formaldehyd, Ameisensäure treten Propionsäure, Capronsäure, Pelargonsäure und Azelainsäure auf²⁾). Die Bildung dieser Spaltprodukte bei der Oxydation des Leinöls ist auf Grund der allgemein angenommenen Formel für das Leinöl einfach zu deuten.



Bemerkenswert ist das Auftreten der Pelargonsäure, womit bewiesen ist, daß die Ölsäure selbst zu einem Teil an der Doppelbindung aufgespalten wird. Die niedermolekularen Oxydationsprodukte dürften aus den Kohlenstoffatomen stammen, die zwischen den Doppelbindungen bei der Linol- und Linolensäure liegen.

Interessant wäre die Fassung ihrer primären Oxydationsprodukte. Sie ist bisher nicht gelungen.

Die Feststellung aller dieser einfachen Oxydationsprodukte des Leinöls hat uns veranlaßt, die Frage zu verfolgen, welche Einwirkung diese Abbauprodukte auf die Haltbarkeit der Filme selbst haben können, wenn sie sich durch zufällige Bedingungen im Film anreichern. Diese Produkte sind saurer Natur, und es ist daher zu unterscheiden, ob sie auf einen reinen Leinölfilm einwirken, oder ob Pigmente im Film zugegen sind. Hierbei sind naturgemäß zwei Fälle möglich:

1. daß die Pigmente mit den sauren Oxydationsprodukten reagieren, wie z. B. Bleiweiß, Zinkoxyd, Bleioxyd usw. oder aber
 2. daß die Pigmente indifferent sind, wie z. B. Blanc fixe, Titandioxyd usw.

Ferner sind verschiedene Ergebnisse zu erwarten, wenn diese Stoffe trocken oder in Anwesenheit von Wasser zur Einwirkung kommen. Unsere Versuche sind natürlich Kunstversuche, wobei die angewandten Konzentrationen an den einzelnen, als Oxydationsprodukte des Leinöls bekanntgewordenen Stoffen viel größere sind, als sie jemals in der Natur vorkommen können. Diese Möglichkeit führt zu einer recht erwünschten Beschleunigung der Versuche und zu einem besonders deutlichen und starken Auftreten der Einwirkungen und deren Folgen. Trotz dieser Abweichung von den natürlichen Verhältnissen haben diese Versuche aber doch zu charakteristischen Erscheinungen geführt. Für unsere Fragestellung sind die leichtflüchtigen und indifferenten Substanzen wie Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf zunächst ohne Bedeutung.

Die Versuche wurden in einfachster Weise durchgeführt. Auf Glasplatten, auf denen sich wohldurchtrocknete Filme von Firnis oder von Firnis mit den verschiedenen Pigmenten befanden, wurden kleine Mengen der verschiedenen, in Frage kommenden Substanzen aufgetropft, zum Teil in reiner Form, zum Teil auch mit Wasser verdünnt. Man kann nun an dem Verhalten der Tropfen, an dem Aussehen der behandelten Stellen während des Versuches und nach Verflüchtigung der aufgebrachten Säure sowie an der Veränderung beim Lagern mit auffallender Sicherheit das verschiedene Verhalten dieser Säuren, die bei der Oxydation des Leinöls entstehen, feststellen und sehen, wie sie auf Firnis und auf Anstriche mit den verschiedenen Pigmenten einwirken. Hierbei ergab sich naturgemäß, daß die Wirkungen dieser Säuren auf die Leinölfilme und auf die Filme mit indifferenten Pigmenten ganz gleichartige sind. Die Einwirkung der verschiedenen Säuren geht parallel mit ihren allgemeinen Eigenschaften. So wirken die einfachsten Säuren, Ameisensäure und Essigsäure, die den Ölfilm wenig zum Quellen zu bringen vermögen, so gut wie gar nicht auf den Film ein. Dieses Verhalten ist zum Teil bedingt durch die verhältnismäßig hohe Flüchtigkeit dieser Säuren. Bei den natürlichen Verhältnissen wird dieser Umstand noch stärker hervortreten, da die sich bei der Oxydation bildenden kleinen Mengen an Ameisensäure sehr rasch aus dem Film verdampfen. Schon die Propionsäure löst sich leichter in dem Film und bringt diesen unter Faltenbildung zum Quellen. Noch stärker wirken Capronsäure und Pelargonsäure oder Leinölsäure ein. Jede zeigt aber ein etwas verschiedenes und charakteristisches Verhalten. Bei der Leinölsäure macht sich eine Oxydation der Leinölsäure während der Versuche bemerkbar.

Propionsäure, Capronsäure und schließlich in geringem Maße auch die Pelargonsäure verflüchtigen sich langsam aus dem Film. Die Beschädigung des Filmes geht aber nicht vollständig zurück.

Macht man dieselben Versuche mit Anstrichen, die basische Pigmente enthalten, wie Zinkweiß und Bleiweiß, so sind die Erscheinungen komplizierterer Natur, weil einmal die oben für die reinen Filme angegebene Verhältnisse wieder auftreten, anderseits die Basizität des Pigmentes und die Eigenschaften der sich durch Umsetzung der Säure mit den Pigmenten bildenden Salze von ausschlaggebendem Einfluß sind auf die Veränderungen, die bei diesen Versuchen die Anstriche erleiden^{3).} Die Erscheinungen hängen auch noch etwas

3) Über die Bildung der Verbindungen der Pigmente mit den Bestandteilen des Leinöls, insbesondere über die Frage der Verseifung des Öles und Bildung von echten Metallseifen liegt eine große Literatur vor, aus der einige der neueren Arbeiten erwähnt sein mögen: R a g g, Vom Rost und Eisen- schutz, 1928, Farben-Ztg. 34, 1605, 1661 [1929]. D r o s t e, Seifenbildung in Anstrichen, Abhandlung II. Herausgegeben vom Fachausschuß für Anstrichtechnik beim Verein deutscher Ingenieure. E i b n e r u. L a u f e n b e r g, Über Bleleinöls- seifen und Bleipigmente; s. a. Korrosion u. Metallschutz 4, 102 [1928]. B l o m, ebenda 2, 238 [1926].

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 1193 [1928].

²⁾ D'Ans und Mitarbeiter, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 283—296 [1927]. S. Merzbacher, ebenda 35, 173 [1928].

ab von der Menge an Säure, die hier zur Anwendung kommt. Bei der Einwirkung von Ameisensäure und Essigsäure beobachtet man, daß der Film so gut wie intakt bleibt, die Pigmente aber gelöst werden. Es bildet sich ein durchscheinender Fleck, denn die gebildeten Zink- und Bleisalze verbleiben wegen ihrer hohen Löslichkeit nicht im Film.

Schon das Zinksalz der Propionsäure führt zu einer starken Störung des Filmes. Noch charakteristischer tritt diese Erscheinung bei Anwendung von Capronsäure und Pelargonsäure auf. Die Filme quellen stark und werden spröde und brüchig. Der Film hebt sich von der Unterlage in einzelnen großen Schollen ab, wie man dies von Zinkweißanstrichen auch kennt. Nicht viel anders, wenn auch nicht in diesem starken Ausmaße, verändern sich die Bleiweißanstriche. Die Ölsäure und Leinölsäure ergeben ein starkes Quellen und Klebrigwerden der Anstriche. Es kommt zu Runzelbildungen, wobei bei der Leinölsäure natürlich durch die Oxydation eine Bräunung der Masse eintritt. Die gewaltsam hervorgerufenen Erscheinungen bei der Einwirkung der Säuren auf Zink- und Bleiweißanstriche erinnern in charakteristischer Weise an manchen Zerfall von Anstrichen, wie er in der Natur vorkommt. Die Analogie der Erscheinungen geht so weit, daß charakteristische Unterschiede mancher Zerfallserscheinungen von Zinkweißanstrichen und Bleiweißanstrichen hier wieder zutage treten, wie z. B. der, daß die Bleiweißanstriche stets zu weniger harten Gebilden führen als die Zinkweißanstriche.

Wenn diese Versuche schon zeigen, daß man die Einwirkung der Abbauprodukte des Leinöls auf die Anstriche bei Fragen über deren Veränderung berücksichtigen muß, sind die Ergebnisse einer zweiten Versuchsreihe noch interessanter und bedeutungsvoller. Wir haben die Einwirkung von Säure auf die Filme in feuchter warmer Atmosphäre (34°) untersucht. Die Versuche sind hauptsächlich mit Capronsäure ausgeführt worden, sie haben gezeigt, daß alle Filme ausnahmslos eine sehr starke Quellung und Aufnahme von Wasser aufwiesen und in kurzer Zeit weich und klebrig wurden. Die Glasplatten mit den verschiedensten trockenen Anstrichen wurden mittels einer verdünnten ätherischen Lösung der Capronsäure beladen und nach dem Verdunsten des Äthers in einem geschlossenen Behälter der Einwirkung der warmen, feuchten Atmosphäre ausgesetzt.

Der Einfluß von Feuchtigkeit unter gleichzeitiger Einwirkung von Säure geht so weit, daß solche Filme nach dem Trocknen und Verdunsten der Säure immer noch klebrig bleiben können, ein Zeichen dafür, daß eine weitgehende Veränderung des Filmes vor sich gegangen ist. Es scheint, als ob unter diesen ganz besonders ungünstigen Versuchsbedingungen das Linoxyn eine Hydrolyse erleidet. Was im Kunstversuch in wenigen Tagen durch besondere Mißhandlung möglich ist, darf beim Naturversuch, bei dem die Zeiten viel, viel längere sind, nicht ausgeschlossen bleiben. Wir haben jedenfalls hier durch Laboratoriumsversuch einen Fall gefunden, bei dem das Wiedererweichen von Leinölfilmen auf eine chemische Einwirkung und Veränderung zurückgeführt werden muß. Es würde zu weit führen, hier die feinen Unterschiede, die sich im Verhalten der verschiedenen Pigmente zeigten, ausführlich zu erörtern. Jedes zeigt ein charakteristisches Verhalten. Es ist z. B. von Interesse, daß bei einem Bleiweißanstrich durch die Einwirkung von Feuchtigkeit bei ständiger Gegenwart von Capronsäure in der feuchten Atmosphäre die eintretende Synäse bis zu einer Erscheinung führt, die der bekannten Krokodil-

hautbildung ähnlich ist. Nach dem Trocknen ist der Anstrich wohl wieder fest, quillt aber wieder sehr stark, sobald er in eine feuchte, warme Atmosphäre gebracht wird. Auch reiner Firnis gibt dieselbe Erscheinung, wie man sie bei allen reinen Firnis anstrichen, z. B. auf Holz, beobachten kann, ein Zusammenziehen zu einzelnen Tropfen, die je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft mehr oder weniger klebrig werden. Also auch bei diesen Versuchen, die selbstverständlich so durchgeführt wurden, daß eine Infektion und Zerstörung durch Pilze nicht eintreten konnte, finden wir wieder eine Parallelität zwischen den beobachteten Erscheinungen dieser gewaltigen Versuche und dem, was in der Natur beim Zerfall einzelner Anstriche beobachtet werden kann.

Die Ergebnisse obiger Versuche beweisen, daß den Witterungseinflüssen und den Bedingungen beim Trocknen und Erhärten der Filme eine wesentliche Beachtung zu schenken ist für die Beurteilung der Frage über die Haltbarkeit und Wetterbeständigkeit von Leinölanstrichen. Es sei erinnert an die Erfahrung, daß im Herbst hergestellte Anstriche besser und sicherer erhalten bleiben als Anstriche, die z. B. im Spätfrühjahr oder Sommer ausgeführt worden sind.

Die Bildung von Verbindungen der Abbauprodukte des Leinöls mit aktiven Pigmenten ist ebenfalls bei der Frage über die Beständigkeit solcher Anstriche mit zu berücksichtigen.

Über die Frage der Konstitution des Linoxyns sei kurz das Folgende mitgeteilt: Bei einer Verseifung des Linoxyns kann die Bildung kleiner Mengen von Kohlensäure und Ameisensäure nicht vermieden werden, ein Beweis dafür, daß bei noch so vorsichtig durchgeführter Verseifung des Linoxyns der Oxydationsvorgang noch weiter verläuft, und zwar wahrscheinlich durch peroxydartig gebundenen, im Molekül noch vorhandenen Sauerstoffvorrat. Bei der Aufarbeitung des Hydrolysenproduktes wurden gefunden Glycerin, Propionsäure, Capronsäure, Pelargonsäure und verhältnismäßig viel Azelainsäure. Diese Feststellung ergibt, daß die schwachen Stellen im Leinölmolekül an den Stellen geblieben sind, an denen sich ursprünglich die Doppelbindungen in den Leinölsäure-Molekülen befunden haben. Selbstverständlich treten neben diesen Säuren auch noch die gesättigten Fettsäuren, wie Stearinsäure, auf, die am Glycerin gebunden und in den ursprünglichen Fetten schon enthalten waren. Ferner finden sich im Hydrolysenprodukt noch gewisse Mengen von unveränderten Säuren, der Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure. Interessant ist, daß auch die Oxystearinsäure in dem Produkt der Hydrolyse gefunden worden ist.

Es sind auch einige Versuche gemacht worden, die Linoxynsäuren mit Permanganat zu oxydieren oder durch eine Alkalischmelze abzubauen. Aber auch bei der Aufarbeitung dieser Reaktionsprodukte konnten bis jetzt keine anderen neuen Bestandteile des Linoxyns nachgewiesen werden als die bisher schon erwähnten. Kein anderes Ergebnis hatte die Trennung mittels der Methylester der in den freien Linoxynsäuren vorhandenen Säuren.

Bei allen diesen Aufarbeitungen bleibt natürlich ein gewisser Rest eines bräunlich schwarzen, harzartigen Körpers, dessen restlose Aufarbeitung noch nicht endgültig in Angriff genommen worden ist. Vielleicht werden sich in diesem harzartigen Körper noch der eine oder andere neue Bestandteil des Linoxyns vorfinden, wenn es auch nach unseren Erfahrungen nicht wahrscheinlich ist.

Aus diesen Versuchen geht es mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß für die Eigenschaften des Linoxyns das Bestehenbleiben der Bindungen mit dem Glycerin von ausschlaggebender Bedeutung ist, und daß die Abspaltung von Pelargonsäure, Propionsäure, Capronsäure usw., die an den Enden der Moleküle der Leinölsäuren vor sich geht, von keinem großen Einfluß auf das Bestehen und die Eigenschaften des Linoxyns sein kann.

Zusammenfassend möchte ich nun die verschiedenen, von uns bisher einzeln nachgewiesenen Momente nennen,

die zu einer Verwitterung und einem Abbau der Leinölanstriche führen:

1. die natürliche Oxydation,
2. die Hydrolyse unter Mitwirkung der Oxydationsprodukte des Leinöls und evtl. daraus gebildeter Verbindungen mit den Pigmenten,
3. die Zerstörung durch Pilze.

Die Versuche sind von den Herren Dr. S. Merzbacher und Dr. Weise durchgeführt worden.

[A. 119.]

Über das Umgehen mit Quecksilber.

Von Professor Dr. ALFRED STOCK, Karlsruhe i. B.

(Eingeg. 12. Juni 1929.)

Trotz aller Warnungen wird die Gefährlichkeit des Quecksilbers an vielen davon bedrohten Stellen, auch in so manchem chemischen Hochschulinstitut, noch immer unterschätzt. Man denkt: Wir haben so lange mit Quecksilber gearbeitet, ohne daß einer „krank“ geworden ist! Oder: Es laufen wohl nur überempfindliche Personen Gefahr; auf solche seltenen Fälle kann man nicht allgemein Rücksicht nehmen! So wiegt man sich in eine trügerische und gefährliche Sicherheit¹⁾.

Über die Verbreitung der Empfänglichkeit gegenüber der Quecksilberwirkung liegen wichtige Beobachtungen des Landesgewerbeärztes Prof. Dr. med. Holtzman aus jüngster Zeit vor²⁾. H. hatte in zwei Fällen Gelegenheit, eine größere Zahl von Personen zu untersuchen, die in einem und demselben Raum mit schwach quecksilberhaltiger Luft arbeiteten. Bei der Feststellung der Quecksilbervergiftung war er insofern besonders kritisch, als er den Befund nur dann als positiv betrachtete, wenn außer den nervösen Erscheinungen (Kopfschmerzen, Ermüdbarkeit, Erregbarkeit usw.) auch schon körperliche (Entzündungen, Blutungen, Geschwüre des Zahnfleisches; Lockerung von Zähnen; Durchfälle; Katarrhe) auftraten. Er berichtet: „In dem einen Laboratorium, früher Sammlungsraum, das erst seit fünf Monaten benutzt wurde und woselbst beim Reinigen des Bodens hinter einem Schrank ein halbes Pfund Quecksilber aus einem früher zerbrochenen Instrumente gesammelt werden konnte, hielten sich fünf Personen tagsüber mehr oder minder ständig auf. Diese alle äußerten spontan Beschwerden. Bei dreien war der Befund hinsichtlich Hg-Vergiftung stark positiv, bei zweien positiv . . . — Die 15 befragten Teilnehmer an einem Kursus im Physikalisch-chemischen Institut, ein Professor, ein Assistent und 13 Studenten, die sich nur während einiger Stunden in dem Kursraum aufhielten und daher dem Einfluß der Hg-Einwirkung weniger intensiv ausgesetzt waren, zeigten folgendes Bild: Bei fünf war die Hg-Einwirkung stark positiv, bei vier positiv und bei sechs negativ . . . Die Untersuchung der Luft ergab hier 15 γ Hg im Kubikmeter.“ Holtzman fügt hinzu, daß auch bei den „negativen“ Fällen Hg-Wirkung nicht ausgeschlossen war, und fährt fort: „Daraus geht hervor, daß überall in wissenschaftlichen Instituten, wo bei Verwendung des Hg nicht größte Vorsicht obwaltet und wo vielleicht auch noch die Durchlüftung mangelhaft ist, mit dem Auftreten von Hg-Vergiftungen zu rechnen ist. Die Disposition zur Erkrankung ist, wenn auch individuell verschieden, so doch im ganzen recht verbreitet“. Dieser Schluß deckt sich mit den

Erfahrungen, die ich selbst an meinen Mitarbeitern und mir machen mußte.

Da an gänzlichen Verzicht auf die Verwendung von Quecksilber an den Stätten wissenschaftlicher und technischer Arbeit wegen der bekannten Vorzüge des flüssigen Metalls leider nicht zu denken ist, erhebt sich die Frage: Wie schützt man sich vor den schädlichen Wirkungen des Quecksilbers? Diese Frage kehrte auch in den Zuschriften, die mir anlässlich meiner Veröffentlichungen über die Gefährlichkeit des Quecksilbers in großer Zahl zugingen, immer wieder.

Welche Mengen von Quecksilber sich in fast sämtlichen älteren chemischen oder physikalischen Laboratorien, im Fußboden, in Tischritzen, in Schubladen, aber auch an Stativen und Apparaten, befinden, kann sich niemand vorstellen, der nicht einmal eine Quecksilber-Razzia mit Taschenlampe und Lupe an solchen Orten mitgemacht hat. Oft ist es schwer, eine Stelle auszuspüren, an der bei genauer Untersuchung keine Quecksilbertröpfchen zu sehen sind. Unter den Dielen der Holzfußböden lagert das Quecksilber manchmal kilowise. Solche Räume völlig zu entquecksilbern und die Luft in ihnen ganz quecksilberfrei zu bekommen, ist meist ein Ding der Unmöglichkeit. Man muß sich damit begnügen, den Quecksilbergehalt herunterzudrücken, so gut es durch Entfernen aller sichtbaren Quecksilbers, Belegen des Fußbodens mit Linoleum, Verkitten aller Fugen und Ritzen und dauerndes Lüften zu erreichen ist, gegebenenfalls auch durch Streichen der Wände und Decken mit Ölfarbe, wenn sich Quecksilber an der Wand kondensiert hat oder Quecksilberdampf aus dem darüberliegenden Stockwerk durch die Decke dringt.

Auch in Räumen, die nicht als Laboratorium dienen, ist nicht selten Quecksilber, weil darin Thermometer oder andere Quecksilber enthaltende Apparate zerbrochen wurden, wie es ja auch Holtzman beschrieb. Dann befindet sich aber das Metall in der Regel nur im Fußboden, unter den Dielen und im Staube der Fugen. In solchem Falle ist es kaum nötig, den Fußboden aufzureißen und zu erneuern (zumal der Erfolg unsicher ist; das Quecksilber kann tief in den Untergrund geflossen oder destilliert sein), sondern es genügt, die weitere Verdampfung des flüssigen Giftes durch fugenloses Belegen des Bodens mit Linoleum zu verhindern. Besondere Sorgfalt ist den Stellen zu widmen, wo das Linoleum mit der Wand zusammenstößt. Anbringen von Leisten und Verkitten der Ritzen ermöglichen auch dort dichten Abschluß. Von der genügenden Wirksamkeit dieser Maßnahmen konnte ich mich selbst überzeugen: Ein Schreibzimmer, in dem der Holzstab-Fußboden stark quecksilberhaltig war und die Luft $\frac{2}{10000}$ mg Quecksilber im Kubikmeter enthielt, ließ sich in der geschilderten Weise so vollständig in Ordnung bringen, daß

¹⁾ Vgl. meinen letzten ausführlichen Bericht: Ztschr. angew. Chem. 41, 663 [1928].

²⁾ Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 16, Heft 1 [1929].