

b) Das Gefrieren soll so rasch wie möglich erfolgen, die Gefriertemperatur soll nicht höher als -17° bis -20° sein. Die frühere Annahme, daß bei Unterschreiten einer bestimmten Temperaturgrenze die Gefrieränderungen besonders groß werden, erwies sich als irrig; das kritische Intervall liegt bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, und zwar zwischen -4° und -9° .

c) Wenn lange Frischhaltungszeiten erreicht werden sollen, darf die Lagertemperatur nicht höher als -17° bis -20° sein. Um möglichst geringe Gefrieränderungen zu erhalten, muß man sowohl bei tiefen Temperaturen

schnell gefrieren wie auch bei möglichst tiefen Temperaturen lagern. Die Anwendung nur einer dieser Maßnahmen ist nicht ausreichend.

2. Milch:

Im Gegensatz zu Fleisch spielen die Gefrieränderungen gegenüber den Lagerveränderungen nur eine untergeordnete Rolle. Das Temperaturintervall von -10 bis -12° soll möglichst vermieden werden und die Lagerung in Luft- und dampfdichten Behältern nach vorheriger Entfernung des gelösten Sauerstoffes erfolgen. [A. 132.]

Über einige Fortschritte auf dem Gebiet der Anstrichstoffe und deren Entwicklungsmöglichkeiten. (Auszug.)*

Von Prof. Dr. JOHANNES SCHEIBER, Leipzig.

(Eingeg. 24. August 1935.)

Die Aufgabe eines jeden Anstrichstoffes besteht darin, einen sogenannten Film zu liefern. Als Filmbildner stehen zahlreiche harzartige Produkte einerseits, eine Anzahl fester trocknender Öle andererseits zur Verfügung. Der Film selbst ist als rein physikalisches Gebilde anzusehen, das am besten als dünne Flüssigkeitsschicht betrachtet wird; dabei ist die Fließfähigkeit dieses Gebildes soweit herabgesetzt, daß man direkt von einer festen bzw. starren Flüssigkeitshaut reden kann. Dieser charakteristische Zustand kann bei dem jeweiligen filmbildenden Produkt bereits fertig vorliegen oder aber erst im Verlaufe der Verfilmung selbst zur Ausbildung gelangen. Als Beispiele für die erstere Art von Filmbildnern, die direkten, sind sämtliche Harze und harzähnlichen Produkte, einschließlich der Cellulosederivate, der Polymerisatharze und der Kautschukderivate anzusehen. Im Gegensatz hierzu erfolgt bei den fetten trocknenden Ölen, die an sich zunächst mindestens praktisch wahre Flüssigkeiten darstellen, die Verfilmung als Folge einer nach der Ausbreitung in dünner Schicht einsetzenden chemischen Veränderung, die zur Ausbildung kolloidaler Phasen führt. Ist praktische Starrheit eingetreten, so entspricht der Ölfilm in vieler Hinsicht noch einem Harzfilm, unterliegt aber im Laufe der Zeit einer charakteristischen Veränderung. Fette Öle verfilmen sich also auf indirekte Weise und liefern Filme veränderlicher Beschaffenheit.

Die Ansicht, daß der unter Sauerstoffeinfluß erfolgende Verfilmungsprozeß bei allen fetten trocknenden Ölen praktisch gleichartig verläuft, hat sich als ein grundsätzlicher Irrtum erwiesen. Maßgebend ist vielmehr die charakteristische Struktur, d. h. ob ein Öl von konjugiert-ungesättigtem Typ (Eläostearinsäure im Holzöl) oder von isoliert-ungesättigtem Typ (Linolsäure und Linolensäure im Leinöl) vorliegt. Bei den Holzölen erfolgt die Bildung der für das Zustandekommen eines Filmes vorauszusetzenden Molekülaggregate unmittelbar und ohne vorhergehende chemische Veränderung der Grundkomplexe; bei Lein- und Mohnölen bilden dagegen weitgehende chemische Umwandlungen die Voraussetzung.

Die Entstehung der Holzölpolymerisate erfolgt bevorzugt in der Grenzschicht des Aufstrichs gegen Luft und führt zu der charakteristischen Verfilmungsanomalie, die man als Eisblumenbildung oder Holzölerscheinung be-

zeichnet hat. Diese läßt sich mildern oder beseitigen, wenn man die Polymerisationsprozesse gleichmäßig in der Gesamtschicht fördert, z. B. durch Zusatz von Peroxyden bzw. durch eine Vorpolymerisation im Wege einer Verkochung zu Standöl usw. Den zweifellosen Vorzügen der hohen Trocknungsenergie des Holzöls und der ausgezeichneten Widerstandsfähigkeit seiner Filme gegenüber der Quellung von Wasser gesellen sich indes recht erhebliche Nachteile zu. Vor allem nimmt infolge der fortschreitenden Polymerisationsprozesse die Austrocknung ständig zu; dies hat einen Verlust an Dehnungsfähigkeit und Haftfestigkeit zur Folge, so daß es nur eine Frage der Zeit ist, wann ein Holzölaufstrich nicht nur reißt, sondern auch gleichzeitig abblättert.

Die Verfilmung eines Leinöls geht dagegen unter verhältnismäßig großer Stoffbilanz vor sich und nimmt wesentlich längere Zeit in Anspruch. Beim Abbau entstehen Kohlendioxyd, etwas Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Es ist dies gleichzeitig ein Hinweis darauf, daß die vermutliche Umformung der Leinölglyceride in polymerisationsaktive Gebilde mit der Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ nicht in glatter Reaktion verläuft. Dementsprechend ist auch die Wasserfestigkeit der Filme wesentlich geringer als beim Holzölfilm. Die Neigung zur Wasseraufnahme durch die eingelagerten niedermolekularen Abbauprodukte wasserlöslicher Beschaffenheit wird vielmehr so erheblich begünstigt, daß Leinölfilme direkte Wasserspeicher darstellen.

Sowohl Holzöl-, als auch Leinölfilme werden mehr oder minder rasch nach ihrer Bildung so fest, daß sie als unschmelzbar und praktisch unlöslich gelten können. Auch die Härte der betreffenden Filme sowie ihre Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Lösungsmittel und Hitze bleiben nicht nur erhalten, sondern nehmen auch bei weiterem Altern ständig zu. Dagegen ist der Mohnölfilm nicht befähigt, einen durch Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit gekennzeichneten Zustand zu erreichen, und bei zunehmendem Alter tritt sogar ein Wiedererweichen bzw. ein direktes Zerlaufen ein. Denn hier entzieht sich der keineswegs unbeachtliche Anteil von Ölsäureglyceriden zunächst der Verfilmung; weiterhin steht aber als aktiver Bestandteil nur Linolsäure, also eine lediglich zweifach isoliert-ungesättigte Säure zur Verfügung.

Auf Grund dieser Andeutungen lassen sich die Produkte nunmehr in das allgemeine Schema der Filmbildner einfügen (Abb. 1). Der beste Filmzustand wird dabei durch den Innenbezirk des Schemadreiecks dargestellt, wird indes von keinem bekannten harzartigen bzw. direkten Filmbildner erreicht. Im Gegensatz zu den Harzfilmen zeigen aber die Ölfilme keine Konstanz der Eigenschaften, sondern eine mit dem Alter fortschreitende Veränderung, die nun gerade Eigenschaften erreichen läßt, wie sie dem Innen-

*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 19“ und hat einen Umfang von 13 Seiten, einschl. zahlreicher Tabellen und 25 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 31. Januar 1936 Sonderpreis von RM. 2.— statt RM. 2,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

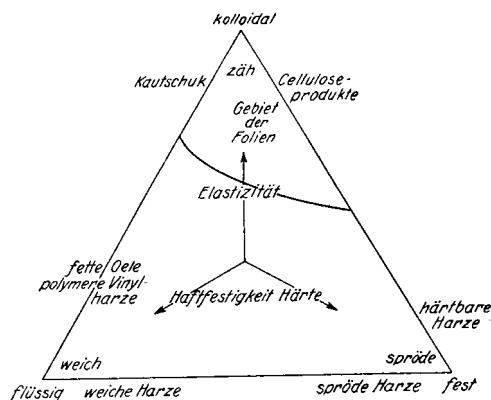


Abb. 1. Schema der Filmqualitäten bei den verschiedenen einfachen Filmbildnern.

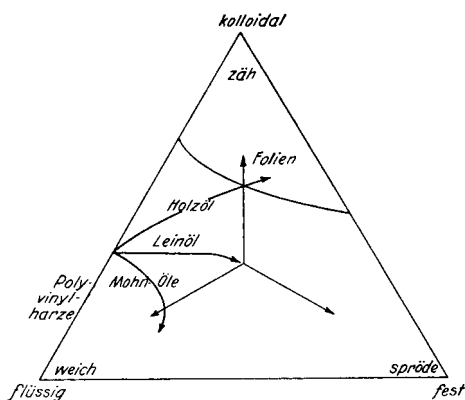


Abb. 2. Schema der Qualitätsänderung von Filmen der typischen fetten trocknenden Öle.

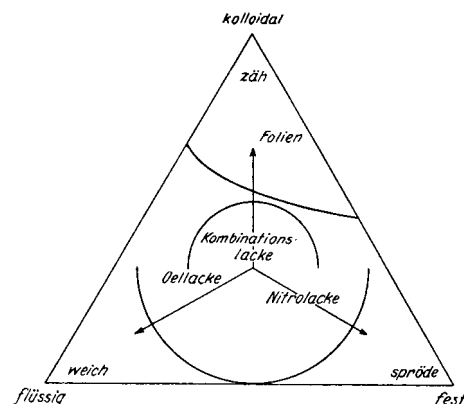


Abb. 3. Schema der Filmqualitäten von komplexen Filmbildnern.

bezirk entsprechen. Holzöl und Leinöl übertreffen deshalb gerade in maßgeblichen Eigenschaften sämtliche direkten Filmbildner (Abb. 2). Es ist daher auch vom theoretischen Standpunkt aus verständlich, wenn man die Verbesserung der filmbildenden Eigenschaften von Harzen und harzähnlichen Produkten nicht nur früher, sondern auch heute in einer Kombination mit speziell fetten Ölen gesucht und gefunden hat; keine der modernen Kunstharztypen macht in dieser Hinsicht eine Ausnahme (Abb. 3).

Die dem Holzöl und Leinöl trotzdem noch anhaftenden Fehler sucht man auf verschiedenen Wegen zu verbessern. Die eine Möglichkeit bietet die Standölbereitung, die durch entsprechend langes Erhitzen auf höhere Temperatur bewirkt wird und sich durch eine beträchtliche Verdickung der Produkte zu erkennen gibt. Sie bietet indes beim Holzöl ziemliche Schwierigkeiten, da stets die Gefahr einer vorzeitigen Gerinnung gegeben ist. Beim Leinöl besteht dagegen keine Gefahr einer Hitzekoagulation, wenn man nur vermeidet, daß während der Behandlung infolge thermischer Spaltung frei werdende Fettsäuren abdestillieren können. Die üblichen Temperaturen von 280° und höher können also unbedenklich während vieler Stunden gehalten werden. Als ursprüngliche Reaktion ist anzunehmen, daß Doppelbindungen aus ihren isolierten Stellungen nach konjugierten wandern. Bestätigt wird diese Deutung z. B. durch die verlangsamte Halogenadditionsfähigkeit. Beseitigt man die beigemischten freien Fettsäuren in geeigneter Weise, so kann man aus den Standölen von Leinöl Produkte von ausgezeichneter Trockenfähigkeit erhalten. Bei dem einen Verfahren erfolgt die Behandlung mit verdünnten Alkalien, bei einem anderen mit gewissen Lösungsmitteln; die so erhaltenen Produkte sind als Standöl-extrakte bekannt.

Konjugiert-ungesättigte Produkte aus Lein- und Mohnölen lassen sich aber noch auf einem anderen Wege gewinnen, den man als das Blasen der Öle bezeichnet hat. Durch innige Durchmischung mit Luft bei erhöhter Temperatur werden die Produkte zu Standölkonsistenz verdickt. Den zugrunde liegenden Vorgang hat man bisher immer als Oxydation bzw. Oxydierung, und die schnelle Trocknung gewissermaßen als Folge einer Restoxydation angesehen; indessen machen die sehr geringen Mengen flüchtiger Abbauprodukte die Annahme von Oxydationen äußerst unwahrscheinlich. Wesentlich dagegen ist, daß die Jodzahlen eine Veränderung erfahren, die auf Ausbildung konjugiert-ungesättigter Systeme hinweist; parallel damit wird eine vorher nicht bestehende Koagulationsfähigkeit beobachtet.

Trotzdem können die Standöle und die geblasenen Öle das Holzöl nicht vollwertig vertreten. Man hat aber einen Ausweg gefunden, die unleugbar großen Vorteile eines

intakten Holzölfilms für die Zwecke insbesondere auch des Außenschutzes nutzbar zu machen, ohne die Folgen einer Alterung wie beim Holzölfilm befürchten zu müssen. Man ersetzt hierzu in den Holzölglyceriden die mit Überaktivität ausgestatteten dreifach konjugierten Systeme durch zweifach konjugierte Gruppen und führt zu diesem Zweck das Ricinusöl in das Triglycerid der Oktadekadien-(9,11)-säure-(1) über. In allen maßgeblichen Eigenschaften entspricht dieses synthetische Öl dem Holzöl; vor allem läßt es sich ohne jede Gefahr einer Gerinnung zu Standölen von absoluter Gleichmäßigkeit verkochen, so daß die für Holzöl üblichen Spezialapparaturen überflüssig werden. Die verringerte Polymerisationsenergie bietet zugleich auch die absolute Gewähr für Dauerhaftigkeit der Filme, ohne daß diese den größten Vorzug der Holzölfilme, die Unquellbarkeit durch Wasser, vermissen ließen.

Man erkennt also, daß die trocknenden fetten Öle in mehrfacher Weise zu Filmbildnern umgewandelt werden können, die den harzartigen Produkten in verschiedener Hinsicht überlegen sind. Sie bieten vor allem auch weitgehende Gewähr für Ausbildung porenfreier Filme. Außer der Porenbildung spielen sodann die Quellungserscheinungen bei Anstrichstoffen eine namentlich für Schutzfilme maßgebliche Rolle. Es sei deshalb auf eine Methode hingewiesen, welche die Ausführung entsprechender Quelluntersuchungen zuläßt und gleichzeitig auch eine sichere und schnelle Erkennung aller von vornherein defekten oder im Laufe der Prüfung defekt, d. h. porig werdenden Systeme erlaubt.

Die Versuchsaufstriche werden auf Elektroden aufgebracht, die nach dem Trocknen in passende Reagensgläser eingesetzt werden, in denen sich die Benetzungsflüssigkeit — $n/101$ -K₂SO₄-Lösung — befindet. Dünne Stellen im Versuchsfilm stören nicht; sobald indessen direkte Poren vorliegen, steigt dort die Stromdichte zu solchen Werten an, daß sofortige Elektrolyse einsetzt. Bei kleinen Poren ist deren Eintritt nur im Schwanken des Manometerzeigers bemerkbar, bei stärker porigen bzw. beschädigten Filmen dagegen in einer auch für das Auge sichtbaren Gasentwicklung. Bezüglich der Versuchsanordnung und der Ergebnisse sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Der Wert solcher Quelluntersuchungen dürfte vor allem darin liegen, daß unabhängig vom Aussehen der Filme ein Urteil darüber möglich wird, wie hoch man den allgemeinen Zustand eines Films und insbesondere seine tatsächlich wirksam in Erscheinung tretende Quellfestigkeit in der maßgeblichen Haftzone einschätzen darf. Beim Rostschutz z. B. ist das von direkt wesentlicher Bedeutung. Soweit heute beurteilt werden kann, zeigen wirklich einwandfreies Verhalten nur Bindemittel auf Basis fester Öle mit konjugiert-ungesättigten Gruppen, während als Pigmente Bleiprodukte weitaus an erster Stelle stehen. [A. 133.]