

Carl Graebes 80. Geburtstag!

Der Altmeister der organischen Chemie und Mitbegründer der deutschen Teerfarben-Industrie, Carl Graebe, begeht am 24. Februar 1921 das seltene Fest des 80. Geburtstages. Unser Verein sendet seinem hochverehrten Ehrenmitgliede zu diesem Tage die herzlichsten Grüße und wünscht dem Jubilar, daß nach baldiger Überwindung der Krankheit, unter der er gegenwärtig leidet, ihm noch manches Jahr beschieden sein möge, damit er sein Lebenswerk durch die Vollendung der „Geschichte der organischen Chemie“ krönen kann.

Wegen einer an diesem Tage in Frankfurt stattfindenden akademischen Feier verweisen wir auf Seite 61 dieser Nummer.

Verein deutscher Chemiker.

Über Nitrocelluloselacke.

Von R. O. HERZOG, A. HILDESHEIMER und F. MEDICUS.

Eing. 27.1. 1921.

Im nachstehenden werden Versuche über die Eigenschaften von Nitrocellulose¹⁾ bei Gegenwart von Zusätzen mitgeteilt. Die Kenntnis der Wirkung solcher Zusätze ist für die Herstellung von Zaponlacken von praktischer Bedeutung, da sie nach dem Verdampfen des Lösungsmittels die Eigenschaften des auf der Unterlage haftenden Films — Geschmeidigkeit, Festigkeit, Kältebeständigkeit usw. — weitgehend beeinflussen.

Methodisches.

Alkoholfleuchte Nitrocellulose liefert nach längerem Durchschütteln oder Durchrühren mit dem Lösungsgemisch einen homogenen, leicht getriebenen Lack, dessen Beimischungen sich zu Boden setzen. Die überstehende Lacklösung kann direkt verwendet werden.

Völlig getrocknete Nitrocellulose löst sich erheblich schwerer und muß sofort nach Ansatz des Lackes kräftig durchgerührt werden, da die Lösung von Klumpen und Faserteilen durchsetzt bleibt und trübe, unansehnliche Filme liefert.

Als Lösungsmittel verwendet man meistens ein Gemisch von mindestens einem tief- und einem hochsiedenden Lösungsmittel. Der Verwendung eines tiefsiedenden Lösungsmittels allein steht entgegen, daß schnelles Verdampfen starke Temperaturniedrigung und damit Kondensation von Wasser in und auf dem Lacke bewirkt, der weiß und porös wird. Die Anwendung eines hochsiedenden Lösungsmittels verbietet das langsame Trocknen. Übrigens verschwinden die letzten Teile des Lösungsmittels stets sehr langsam aus dem Film. Am besten wird Alkohol, gemischt mit Azeton und Amylacetat, verwandt. Für Lacke, die mit Alkohol versetzt trübe oder opalisierende Filme liefern, nimmt man besser Benzol. Die Wahl des einen oder anderen Lösungsmittels bestimmt das geschmeidigmachende Mittel.

Zu der klaren Grundlacklösung, die zweckmäßig, wie eben beschrieben, in größerem Vorrat hergestellt wird und deren Gehalt an Trockenwolle bekannt ist, setzt man die bestimmte Menge der geschmeidigmachenden Mittel.

Vor dem Gießen der Filme wird der Lack auf eine bestimmte Viskosität eingestellt, damit er mit geeigneter Geschwindigkeit von der Glasplatte abläuft und somit die passende Dicke erhält. Die Prüfung geschieht z. B. nach der Methode von W. H. Gibson und L. M. Jacobs.²⁾ Das Gießen der Filme wird im Laboratorium zweckmäßig in folgender Weise vorgenommen. Man trocknet eine Glasplatte vollkommen, entfettet und talkumiert schwach; hierauf bringt man eine Menge Lack darauf und läßt die Glasplatte zum Abtropfen einige Stunden schräg stehen. Der so erhaltene Film ist nach der Abtropfseite stark keilförmig. Das Gießen wird daher noch ein zweites Mal in entgegengesetzter Richtung wiederholt. Nach 12–24 Stunden ist der Film fertig zum Abziehen und hat, wenn der Lack die richtige Viskosität besaß, eine Stärke von etwa 1,5 mm. Um blasenfreie Filme zu erzielen, muß die gut durchgerührte oder durchgeschüttelte Lacklösung vor dem Zugießen so lange stehen bleiben, bis alle Luftblasen verschwunden sind.

Die Brauchbarkeit eines Lackes läßt sich zum Teil nach Aussehen und anderen äußeren Merkmalen des Films nach einiger Erfahrung beurteilen. Manche Eigenschaften treten erst nach Beanspruchung durch Altern, Bestrahlung, höhere Temperatur, Behandlung mit Wasser usw., auf.

¹⁾ Für alle Versuche ist ein recht gleichmäßiges Material verwendet worden, wie es für die Herstellung von Zaponlacken benützt wird.

²⁾ Journ. chem. soc. 117, 473 [1920].

Charakteristische Zahlen, wie sie auch bei den später mitgeteilten Versuchen zur Prüfung benutzt wurden, erhält man bei der Feststellung der Dehnung und Reißfestigkeit, indem am besten mit Hilfe eines kleinen Zerreißapparates gleichzeitig die Dehnbarkeit und Zugfestigkeit eines Films bestimmt werden. Die nachstehenden Zahlen zeigen die Schwankungen zwischen einzelnen Dehnungsmessungen, die auf die Ungleichmäßigkeit des Films zurückzuführen sind:

Verhältnis von Nitrocellulose zum geschmeidigmachenden Mittel	Filmdicke mm	Einspann- Länge Breite mm mm		0/0 ³⁾ Dehnung
1 T. Nitrocellulose zu 1,5 T. zimts. Amyl	0,30 — 33	20	15	195
	0,32 — 33	20	20	170
	0,25 — 27	20	25	185
	0,34 — 35	20	30	200
	0,34 — 34	20	35	170
	0,34 — 34	20	40	235

Die Einspannlänge betrug bei den Filmprüfungen stets 20 mm, die Streifenbreite 20, 30 und 40 mm. Dehnt man einen mit Teilung versehenen Film bis zu einer bestimmten Länge, so läßt sich nach der Einspannung auch die Elastizität oder die elastische Nachwirkung bestimmen.

Die geschmeidigen Nitrocelluloselacke besitzen häufig eine große Dehnbarkeit, die Elastizität dagegen ist auch bei sehr guten derartigen Lacken ziemlich gering, wie folgender Versuch zeigt.

Ein Filmstreifen (F:W⁴⁾ [zimts. Amyl] = 1:1,5 von 30 mm Breite, 0,35 mm Stärke und 50 mm Einspannlänge wurde 17 Stunden auf 75 mm ausgedehnt. Unmittelbar nach der Einspannung verkleinerte sich die Entfernung der Marken auf 67 mm (Elastizität), mit der Zeit näherten sich die Marken weiter (elastische Nachwirkung), wie nachstehend angegeben:

Zeit in Stunden	0	1	2	3	4	5	6	24	26	28	31	00
Abstand der Marken in mm	67	63	61 ¹ / ₂	61	60	58 ¹ / ₂	57	55	54 ¹ / ₂	54 ¹ / ₂	54 ¹ / ₂	52

Die qualitative Prüfung auf Elastizität geschah mit dem „Schlagapparat“. An ein zwischen zwei Gleitschienen fallendes Gewicht ist unten eine Gußstahlkugel von 4 mm \odot befestigt. Es wird die Wirkung beobachtet, die die Kugel hervorruft, wenn sie aus verschiedenen Höhen auf den zu untersetzenden Film herabfällt. Als Unterlage dient eine glasharte ebene Stahlplatte. Je nach der Elastizität des zu untersuchenden Materials erzeugt die Stahlkugel bei Fallen auf den Film eine Vertiefung, ein Loch, einen mehr oder weniger großen x-förmigen Riß, oder aber der Film zerspringt gänzlich. Diese Wirkung ist außerordentlich charakteristisch. Sprünge und Risse entstehen bei solchen Films, welche sich im Zerreißapparat noch als leidlich elastisch erwiesen haben, manche Filme zerbrechen im Schlagapparat wie Glas.

Die Prüfung auf Kältebeständigkeit geschieht, indem die Filme in einen durch Kältemischung abgekühlten Kasten gebracht und nach dem Herausnehmen sehr schnell, bevor sie wieder die Temperatur der Umgebung angenommen haben, geknittert werden. Der Film darf hierbei nicht brechen.

³⁾ 0/0 Dehnung ist = (Länge bei Bruch-Einspannlänge) 100 Einspannlänge.

⁴⁾ Das Verhältnis F:W gibt die Menge von Nitrocellulose zu dem Weichmachungsmittel an.

Zur Untersuchung auf Wasserbeständigkeit werden die Filme 24 Stunden in Wasser von Zimmertemperatur eingelegt, sie sollen darin nicht weiß werden und die nach den verschiedenen Prüfungsmethoden festgestellten Eigenschaften nicht verlieren.

Auch die Falzbarkeit⁵⁾ der Filme, sowie von Geweben, die lackiert worden sind, charakterisieren die Lacke.

Die Weichmachungsmittel.

Zimtsäureester usw. und einfache Kombinationen. Zimtsaures Amyl ist ausgezeichnet durch sein Quellungsvermögen für Kollodiumwolle. Es gibt mit dieser leicht eine homogene, zähflüssige Lösung, im Gegensatz zu vielen anderen Weichmachungsmitteln, wie etwa Rizinusöl, welche die Nitrocellulose nur zur Quellung bringen.

Während der Film mit zimtsaurem Amyl im Verhältnis F zu W⁶⁾ = 1:1,5 überaus geschmeidig ist und auch in der Kälte noch weich bleibt, nähert sich mit abnehmender Menge des Weichmachungsmittels der Film mehr und mehr dem Grundlack.

F:W	1:1,5	1:1	1:0,75	1:0,5
0% D ⁷⁾	160	110	80	40

Zimtsaures Amyl ist nicht so sehr dadurch ausgezeichnet, daß es dem Nitrocellulosefilm eine besonders hohe Dehnbarkeit verleiht; darin wird es durch eine Reihe anderer Stoffe übertroffen, z. B. durch das Palatinol und das Äthylxylylsulfon, die, im Verhältnis 1:1,5 angewandt, einen Film mit rund 500% Dehnbarkeit ergeben. Die Überlegenheit des zimtsauren Amyls als Weichmachungsmittel liegt vielmehr in dem überaus günstigen Verhalten beim Altern. Der Palatinolfilm, der ursprünglich 500% Dehnbarkeit hatte, war nach 2 Monaten auf 135% heruntergegangen, beim Amylcinnamat blieb die Dehnbarkeit praktisch dieselbe, nur die Festigkeit nahm mit dem Altern zu. Die Dehnung war beim Lagern: nach 1 Tag 160%, nach 2 Monaten 170%, nach 4 Monaten 150%, blieb also praktisch konstant.

Ein Vergleich von zimtsaurem Amyl mit Estern ähnlich konstituierter Säuren in bezug auf die weichmachende Wirkung läßt einen Einfluß der chemischen Konstitution auf die weichmachende Wirkung erkennen. Untersucht wurden z. B. Dihydrozimtsäureamylester, Phenyl-essigsäureamylester, mandelsaures Amyl. Zimtsaures Amyl übt einen stärker weichmachenden Einfluß aus als die anderen Amylester, deren Filme eine geringere Dehnbarkeit und dafür größere Festigkeit aufweisen. Noch auffälliger ist das Verhalten beim Altern. Der Film mit dihydrozimtsaurem Amyl ging von 90% Dehnung auf 70% nach 2 Monaten und nach 4 Monaten auf 55% zurück; der Film mit phenyl-essigsäurem Amyl von ursprünglich 115% in 4 Monaten gar auf 35%. Diese Ester zeigen also eine geringere Haftbarkeit in der Nitrocellulose, die sich durch starke Abnahme der Dehnbarkeit beim Altern bemerkbar macht. Dieser Erscheinung der geringen Haftbarkeit von weichmachenden Mitteln an der Kollodiumwolle begegnet man mehrfach. Zuweilen ist sie auch durch Neigung zum Ausschwitzen zu erkennen, so z. B. bei dem acetylsalicylsauren Äthyl.

Andere Ester, die mit dem zimtsauren Amyl in bezug auf die weichmachende Wirkung verglichen wurden, sind zimtsaures Benzyl, α -Phenylzimtsäuremethylester, benzilsaures Äthyl und methylcumarinsaures Amyl. Diese Stoffe, deren Molekulargewicht größer ist als das des Amylcinnamats, geben dem Film eine geringere Dehnbarkeit und Kältebeständigkeit, aber größere Festigkeit. Dieser Abfall der Dehnbarkeit tritt auch vom Benzalacetone zum Benzalacetophenon auf.

Der Amylester der Methylcumarinsäure vermag das zimtsaure Amyl einigermaßen zu ersetzen. Auch das furfuracrylsäure Amyl übt denselben Einfluß aus, nur tritt nach einigen Wochen, schneller beim Lagern des Films im Wärmeschränk bei etwa 30–40°, ein auffälliger Unterschied hervor: Die Filme färben sich dunkel, werden nach und nach steif und schließlich brüchig wie Glas. Präparate verschiedener Herkunft, sowohl aus reiner Furfuracrylsäure wie auch aus dem technischen Produkt, verhielten sich in diesen Alterungserscheinungen durchaus gleich.

Brüchigwerden der Filme im Alter oder nach Wärmebehandlung tritt übrigens auch auf, wenn man Furfurol als Lösungsmittel für die Nitrocellulose verwendet. Aus demselben Grunde scheiden ebenso andere Abkömmlinge des Furfurols als Weichmachungsmittel aus.

Die weichmachende Wirkung des Amylcinnamatdibromids ist erheblich geringer als die des Zimtsäureesters, zugleich ist die Falz- und Kältebeständigkeit vernichtet, auch haftet das Dibromid weniger gut im Film, was sich durch ölige Ausscheidung beim Altern kundgibt. Das Amylcinnamatdibromid zeigt bei einigem Stehen an Luft und Licht deutliche Bromwasserstoffabspaltung. Es wurde deshalb zimtsaures Amyl mit nur der Hälfte der theoretischen Menge Brom in Reaktion gebracht, in der Hoffnung, so zu einem beständigeren Produkt zu gelangen. Dieses Präparat zeigt in der Tat eine viel geringere Neigung zur HBr-Abspaltung unter dem Einfluß von Licht und Luft. Der Film steht in seinen Eigenschaften mit 135% Dehnung zwischen dem Amylcinnamat und dem Dibromid und ist im Verhältnis 1:1,5 sogar kältebeständig.

Trotz der offenbar vorhandenen Bromwasserstoffabspaltung wurden die Filme übrigens auch nach vier Monaten nicht brüchig. Man erklärt sich das Brüchigwerden der Lackierungen mit Zusätzen von Brom- oder Chlornaphthalin als Wirkung der abgespaltenen Halogenwasserstoffsäure. Ob die Sprödigkeit in der Tat auf diese Abspaltung zurückzuführen ist, erscheint nach diesem Befund einigermaßen zweifelhaft, zumal Zaponlacke auch gegen feuchtes Chlor recht dauerbeständig sind.

Zimtsaures, wie auch methylcumarinsaures Glykol, beides zähflüssige dicke Öle, geben dem Film wohl große Geschmeidigkeit, nicht aber Kältebeständigkeit; sie neigen ferner bei Schlagwirkung zur Bildung von Rissen und Sprüngen. Diese Ester verhalten sich ganz ähnlich wie das Glykolmonosalicylat, das eingehender geprüft wurde.

Besonders gut eignet sich das zimtsaure Amyl zu Kombinationen, besonders um dem Lack Kältebeständigkeit zu verleihen oder das Auskristallisieren eines Weichmachungsmittels zu verhindern.

Eine Mischung mit rüböfetsaurem Glykol als härtendem Zusatz zu zimtsaurem Amyl hat sich als Ersatz für Rizinusöl gut bewährt, sowohl in den mechanischen Eigenschaften, wie auch wegen ihrer Kältebeständigkeit und Lagerbeständigkeit.

Durch das Mischungsverhältnis von zimtsaurem Amyl zu fettsaurem Glykol lassen sich Filme von verschiedenen Eigenschaften herstellen, wobei bei Verwendung von mehr zimtsaurem Amyl weichere, dehnbarere Filme, bei Verwendung von mehr fettsaurem Glykol solche von größerer Festigkeit erzielt werden, die aber zuweilen zu Kältebrüchigkeit neigen.

Der Einfluß auf die Dehnung läßt sich im allgemeinen nicht nach der Mischungsregel aus den Komponenten berechnen. Zumeist sind die berechneten Werte größer als die gefundenen:

zimts. Amyl fetts. Glykol	4:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4
0% D gef.	145	140	120	105	75	70	80
0% D ber.	144	139	131	117	103	96	92

In Kombinationen von furfuracrylsaurem Amyl und fettsaurem Glykol wird das Brüchigwerden der Filme beim Altern durch den Zusatz wohl verzögert, nicht aber verhindert.

Kombinationen mit Xylolphenyläther ergeben wieder eine stufenweise Abnahme der Eigenschaften (von „sehr geschmeidig“ bis „etwas geschmeidig“). Zugleich zeigt sich Xylolphenyläther als ein brauchbares Härtungsmittel und Ersatz für das fettsaure Glykol.

Salicylsäureester usw. und Kombinationen. Amylsalicylat stellt ein recht wirksames Weichmachungsmittel dar, doch verflüchtigt es sich mit der Zeit aus dem Lack, so daß dieser ziemlich schnell seine ursprüngliche Dehnbarkeit verliert. Vom Cinnamat unterscheidet sich Amylsalicylat auch noch dadurch, daß die Lackierung nicht kältebeständig ist.

Glykolmonosalicylat, ein dickflüssiges Öl, ist in seinen äußeren Eigenschaften dem zimtsauren Glykol sehr ähnlich. Es lassen sich je nach der Wahl des Verhältnisses W:F Filme von verschiedener Dehnbarkeit und Festigkeit herstellen, denen allen gemeinsam ist, daß sie in der Kälte mehr oder weniger brüchig werden und bei der Probe im Schlagapparat, besonders nach Alterung, leicht Sprünge ergeben. Dieses Versagen bei der Kälteprüfung wie auch gegen Schlagwirkung kehrt häufig in Kombinationen des salicylsauren Glykols wieder, so mit fettsaurem Glykol; selbst in Kombination mit zimtsaurem Amyl neigt es noch etwas zu Brüchigkeit in der Kälte. Die Verbindung mit Äthern verträgt salicylsaures Glykol wenig gut, es tritt leicht ein Ausschwitzen des Äthers ein.

Acetylsalicylsaures Äthyl, in der Riechstoffindustrie unter dem Namen „Escon“ eingeführt, ist eine ölige Flüssigkeit von hohem Siedepunkt und erscheint zunächst als geeignetes Weichmachungsmittel. Die damit hergestellten Filme erweisen sich indessen in der Kälte als brüchig und zeigen einen starken Rückgang der Dehnbarkeit beim Altern. Die geringe Haftbarkeit des Escons an der Nitrocellulose tritt auch dadurch hervor, daß es bisweilen durch andere Weichmachungsmittel ausgeschieden wird, also aus dem Film ausschwitzt, so mit fettsaurem Glykol. Den Kombinationen mit Escon sind der starke Rückgang der Dehnbarkeit im Alter und die Neigung gemeinsam, bei Schlagwirkung Risse oder gar Zersplittern des Films zu zeigen. Diese letzte Eigentümlichkeit tritt auch bei Filmen mit Escon und zimtsaurem Amyl auf, bei denen nur die Kältebeständigkeit einigermaßen erreicht ist. Merkwürdig verhält sich die Kombination aus 1 Teil Escon und 1 Teil salicylsaurem Glykol; der Film ist in der Kälte nicht brüchig, obschon jeder seiner Bestandteile Filme liefert, die in der Kälte beim Knittern stark brechen. Möglicherweise wurde bei dieser Kombination zufällig gerade das Optimum gewählt. Es hat sich wiederholt gezeigt, daß das Mischungsverhältnis auf das Verhältnis in der Kälte einen erheblichen Einfluß hat. Der Film mit salicylsaurem Glykol und Phenyläther als Weichmachungsmittel ist im Mischungsverhältnis 3:1 nicht brüchig. Die gleichen Stoffe, im Mischungsverhältnis 1:1 angewandt, ergeben dagegen einen Film, der in der Kälte bricht.

Phthalsaures Äthyl. Das in der Technik unter dem Namen Palatinol als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose vielfach gebrauchte phthalsäure Äthyl liefert überaus geschmeidige Filme, die indessen beim Lagern, schneller im Wärmeschränk, sehr stark an Dehnbarkeit zurückgehen.

⁵⁾ Vergl. hierzu P. Hermann, Mechanisch und Physikalisch technische Textiluntersuchungen, Berlin 1912, S. 228.

⁶⁾ W = Weichmachungsmittel; F = Film.

⁷⁾ 0% D = prozent. Dehnung.

Die Hoffnung, durch Zusatz von Harzen, die bekanntlich manche organischen Stoffe zurückhalten, dieses Verflüchtigen des Palatinols zu verhindern, hat sich nicht bestätigt. Wenigstens zeigte sich bei Versuchen mit Terpentin und mit Cumaronharz, daß nach einmonatlichem Lagern im Wärmeschrank die Dehnbarkeit auf die des Grundlackfilms gesunken war.

Auch in Kombinationen des Palatinols zeigt sich dieser starke Abfall. Bei der Kombination von 3 Teilen Palatinol und 1 Teil Phenyläther war nach zwei Monaten die Reißdehnung auf 95% gegen ursprünglich 215% zurückgegangen. Es ist also wenig wahrscheinlich, daß die Mischungsbestandteile erheblich als Haftstoffe wirken. Sonst eignet sich Palatinol gut zu Kombinationen, z. B. mit Phenyläther. Außer starkem Altern zeigen Palatinolfilms ein gutes Verhalten, sowohl bei der Falz- als auch bei der Kälteprüfung.

Phosphate. Triphenylphosphat und Trikresylphosphat werden in der Technik seit längerer Zeit als Weichmachungsmittel verwandt, zugleich in der Absicht, die Entflammbarkeit der Nitrocellulose herabzusetzen. Sie sind Weichmachungsmittel mittlerer Wirksamkeit und zeigen einen merklichen Rückgang der Dehnbarkeit beim Altern. Die Lackierungen mit Triphenylphosphat sind in der Kälte nicht brüchig, auch im Verhältnis 1:1,5, wobei ein Teil des Phosphats auskristallisiert ist. Das Trikresylphosphat liefert Lacke, die in der Kälte völlig durchbrechen. Kombinationen mit diesen beiden Stoffen wurden nicht versucht.

Fette, Öle und Kombinationen. Rizinusöl, dessen Eigenschaften in mancher Beziehung von denen anderer fetter Öle abweichen, ist das meist angewandte Weichmachungsmittel für Zaponlacke. Der Rizinusölfilm besitzt sehr gute mechanische Eigenschaften, eine Reißdehnung von rund 110% und hohe Festigkeit. Eigenschaften, die auch beim Altern erhalten bleiben. Dagegen wird die Lackierung in der Kälte steif und stark brüchig. Auffälligerweise bessert sich hierin der Rizinusöllack nach mehreren Wochen recht merklich, während die Films nach 4 Monaten einen deutlichen Rückgang der Zugfestigkeit zeigen. Zusatz von zimtsaurem Amyl gibt eine deutliche Verbesserung des Lackes, größere Geschmeidigkeit und Kältebeständigkeit. Das gleiche gilt übrigens auch vom Kampferfilm, der sich durch Zusatz von zimtsaurem Amyl kältebeständig machen läßt.

Rüböl- und rizinusölfettsaures Glykol sind als Weichmachungsmittel dem Rizinusöl etwa gleichwertig, in mancher Beziehung, besonders hinsichtlich der Kältebeständigkeit, überlegen.

Monoacetin liefert einen dehnbaren, kältebeständigen Film von sehr geringer Festigkeit. Acetin schwitzt aber stark aus. Zu dieser Entmischung neigt auch, freilich in geringerem Grade und nur in manchen Kombinationen, das rübölfettsaure Glykol.

Resorzinacetate und Kombinationen. Acetate des Resorzins ergaben sehr dehnbare Filme, die aber in der Kälte steif und brüchig wurden. Zusatz von fettsaurem Glykol macht den Film völlig unbrauchbar, u. a. durch ölige Ausscheidung.

Äther und einfache Kombinationen. Die hier zusammengefaßte Gruppe von Verbindungen dient als Zusatz zur Festigung der Lacke; für sich allein liefern sie nicht oder nur wenig geschmeidige Filme. Zunächst wurde der leicht zugängliche Diphenyläther untersucht. Er ergibt einen sehr zähen und festen Film von etwa 50% Reißdehnung; trotz ihrer Steifheit ist die Lackierung ziemlich falzbeständig und wird auch bei -18° nicht erheblich brüchig. Lästig tritt an diesem Film der stark anhaftende Geruch des Diphenyläthers hervor, zumal der Äther etwas Neigung zum Ausschwitzen hat. Sehr ähnlich verhalten sich p-Tolylphenyläther und m-Xylolphenyläther, sowie β -Naphthylamyläther. Auch diese Äther neigen zum Ausschwitzen, da bei den Reißversuchen an der Zugstelle ölige Ausscheidung zu beobachten war. Bei der Kälteprüfung geben die Lackierungen mit diesen Äthern bessere Resultate als mit Phenyläther, zugleich haben sie vor letzterer den Vorzug des viel schwächeren Geruches. Besonders m-Xylolphenyläther war als härter Zusatz in Kombinationen recht verwendungsfähig. Es ist bemerkenswert, daß er die Dehnbarkeit so wenig erhöht, daß sich beim Verhältnis 1:1,5 und 1:1 die gleichen Werte ergeben.

β -Naphthylmethyläther war für sich allein, wie auch in Kombinationen mit der gleichen Menge zimtsaures Amyl, wegen starken Auskristallisierens des Äthers nicht brauchbar.

Sulfone usw. und Kombinationen. Die große Quellfähigkeit von Äthylphenylsulfon und Xylolphenylsulfon für Nitrocellulose, sowie ihre stark weichmachende Wirkung ließen eine Verwendbarkeit dieser Produkte erwarten. Die Präparate zeigten indes einen starken Rückgang für Dehnbarkeit nach 2 bis 4 Monaten und besonders nach Wärmebehandlung. So ging die Dehnbarkeit von 140% auf 25% herab. Filme mit Kombinationen von Äthylxylolsulfon und Phenyläther zeigten je nach der Menge des Phenyläthers kleinere oder größere Festigkeit. Günstig ist, wie auch bei den unvermischten Sulfonen, das Verhalten bei der Falz- und Kälteprobe.

Verschiedene Sulfonsäureester übertreffen die Sulfone in mehrfacher Hinsicht. Untersucht wurden: Benzolsulfonsäurephenylester, Toluolsulfonsäureamylester, Xylolsulfonsäureamylester und Xylolsulfonsäurephenylester. Alle diese Ester lieferten, für sich allein angewandt, sehr dehnbare und doch feste Filme, die zugleich falz- und kältebeständig sind. Die gleiche Wirkung wird erzielt, wenn die Hälfte Sulfonsäureester durch zimtsaures Amyl ersetzt wird.

Ein ähnliches Resultat gab Benzolsulfonessigsäureäthylester, doch war dieser Lack in der Kälte etwas brüchig. Thiodiglykolsäureäthyl-

ester zeigte sich schon im Verhältnis 1:1 angewandt, als sehr wirksames und zugleich auch in der Kälte wirksames Weichmachungsmittel. Nach zwei Monaten ging die Dehnbarkeit indessen von ursprünglich 300% auf 45% herab. Auch Methyl- β -Naphthylsulfid ergab Filme von ziemlich guten Eigenschaften, doch trat hier an der Zugstelle wieder ölige Ausscheidung ein.

Erfahrungen über das Verhalten dieser Lackierungen beim Altern liegen nicht vor.

Ketone und einfache Kombinationen. Die Bedeutung des Kampferzusatzes zu Nitrocellulose bei der Herstellung von Zelluloid beruht auf seiner Wirkung ein, bei gewöhnlicher Temperatur elastisches und unter Druck plastisches Produkt zu geben. Einer Kollodiumlösung zugesetzt, ergibt Kampfer schon im Verhältnis 1:0,5 einen Film, der kaum geschmeidig ist. Auf Gewebe aufgebracht, wird das Gemisch bei der Falzprobe bereits bei 200 Falzungen undicht, bei der Kälteprüfung war die Probe etwas brüchig. Durch Zusatz von zimtsaurem Amyl im Verhältnis 1:1 entsteht ein Film, der an Geschmeidigkeit ziemlich gewonnen hat, vor allem in der Kälte weich bleibt und nicht bricht.

Im Zusammenhang mit Kampfer wurden noch andere Ketone untersucht, wobei sich wieder einige interessante Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und weichmachender Wirkung ergaben.

Der rein aliphatische Acetessigester übt gar keinen weichmachenden Einfluß aus, er macht den Film falzundicht und stark kältebeständig. Acetophenon erhöht die Dehnbarkeit des Films fast gar nicht. Benzalacetophenon ergibt eine Dehnbarkeit von rund 100% und große Zugfestigkeit, Benzalacetone eine außerordentliche große Dehnbarkeit und sehr geringe Festigkeit. Bei Benzalacetone, das wegen seiner Neigung zur Verharzung als Weichmachungsmittel nicht in Betracht kommt, sei an die konstitutionelle Ähnlichkeit mit der Zimtsäure erinnert.

Gute Resultate gaben Benzophenon und besonders Dibenzylketon, welches in Verhältnissen von mehr als 1:1,5 ab auskristallisiert, ohne daß aber deswegen der Film in der Kälte bricht. Dibenzylketon liefert z. B. im Verhältnis 1:1 einen klebrigen, geschmeidigen Film von 100% Dehnbarkeit.

Wie zu erwarten, lassen sich auch Benzalacetophenon oder Dibenzylketon mit zimtsaurem Amyl kombinieren und so Filme herstellen, die schon im Verhältnis W:F=1:1 sehr dehnbar sind.

Formanilid usw. und Kombinationen. Formanilid besitzt ein auffällig großes Weichmachungsvermögen für Nitrocellulose, es übertrifft in dieser Hinsicht sogar das zimtsaure Amyl.

F:W	=	1:1	1:0,75
Formanilid		150% D	110% D
Zimtsaures Amyl		110% D	80% D

Weder bei Acetanilid, noch bei Benzanilid oder o- und p-Formtoluidid wurde gleich stark weichmachende Wirkung gefunden.

Für Formanilid wird in einem Teil seiner Reaktionen die abweichende Formulierung $C_6H_5N=CH\cdot OH$ angenommen. Die Auffassung des Formanilids als Oxymethylen gäbe durch die Analogie mit Zimtsäure eine Erklärung für das Verhalten im Film.

Formanilid hat etwas Neigung, kristallinisch auszublühen. Beim Aufbewahren des Formanilidfilms im Wärmeschrank ging die Dehnung in einem Monat von 110 auf 5% herab, im Schlagapparat trat Ribbildung ein. Auch beim Formtoluidid wurde dieser extreme Rückgang der Dehnbarkeit des Films nach der Wärmebehandlung beobachtet.

In Verbindung mit anderen Weichmachungsmitteln eignet sich Formanilid vorzüglich. Bei Kombinationen mit Xylolphenyläther in wachsendem Mischungsverhältnis geht aber die Dehnung stufenweise von 10 auf 50% herab, zugleich nimmt die Kältebeständigkeit ab.

Die nachstehenden Zahlen geben die gefundene und die nach der Mischungsregel berechnete Dehnung an (F:W=1:1).

Formanilid Xylolphenyläther	3:1	2:1	1:1	1:2
% D gef.	120	90	50	50
% D ber.	123	115	97	80

Bei der Kombination mit zimtsaurem Amyl entstehen Filme, welche solche mit zimtsaurem Amyl allein an Dehnbarkeit übertreffen, und zwar um so mehr, je mehr Formanilid die Mischung enthält. Durch das zimtsaure Amyl wird das Auskristallisieren des Formanilids verhindert.

Formanilid mit Palatinol gibt sehr dehnbare, falz- und kältebeständige Filme, deren Dehnbarkeit indessen bei Wärmebehandlung sehr stark zurückgeht.

Mit rizinusölfettsaurem Glykol kombiniert, gibt Formanilid sehr geschmeidige Filme von ziemlich hoher Festigkeit, die auch in der Kälte nicht brüchig werden.

Mit Acetanilid läßt sich wegen seines starken Auskristallisierens auch im Verhältnis 1:0,5 kein Film herstellen. Auch durch Zusatz von zimtsaurem Amyl läßt sich das Auskristallisieren kaum verhindern. Das gleiche gilt von Benzanilid.

Die Formtoluidide erinnern wieder einigermaßen an das Formanilid, nur geben sie viel geringere Dehnungszahlen, wobei die o-Verbindung die p-Verbindung deutlich übertrifft. Die Kombination von gleichen Teilen o- und p-Verbindung ergibt einen sehr weichen, geschmeidigen

Film von etwa 100% Dehnbarkeit bei $W:F=1:0,75$, ähnlich die Mischung 2 o-Forntoluidid + 1 zimtsaures Amyl.

Anschließend sei erwähnt, daß das Diphenylamin, im Verhältnis 1:0,5 Nitrocellulose zugesetzt, die Dehnbarkeit des Films zwar nur wenig erhöht, aber die Brüchigkeit des Lackes vermindert. In Verbindung mit zimtsaurem Amyl entsteht ein ganz brauchbarer Film von mäßiger Dehnbarkeit und hoher Festigkeit, der sich jedoch bald gründlich färbt.

Kohlenwasserstoffe. Kohlenwasserstoffe eignen sich im allgemeinen wenig als Weichmachungsmittel. Das physikalische Verhalten von Brom- oder Chlornaphthalin legt nahe, diese Produkte als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose zu versuchen, zumal sie eine ziemlich große Quellfähigkeit für Nitrocellulose besitzen. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß die Nitrocelluloselacke mit diesen halogenisierten Naphthalinen mit der Zeit brüchig werden, zudem zeigen sie einen lästigen und unangenehmen Geruch.

Tetrahydronaphthalin hat fast gar keinen weichmachenden Einfluß, haftet schlecht im Film, schwitzt also leicht aus und verflüchtigt sich.

Im Gegensatz hierzu gibt das ungesättigte Distyrol einen Film, der sich allerdings nicht geschmeidig anfühlt, aber doch eine Dehnbarkeit von 65% hat.

Flüssiges Chlorparaffin wurde gelegentlich als Zusatz zu Metallzaponierungen versucht, wie es schien, mit gutem Erfolg.

Kombinationen aus drei und vier Weichmachungsmitteln. Bisher wurde die Wirkung von chemisch einheitlichen Weichmachungsmitteln oder von Kombinationen aus zwei Weichmachungsmitteln behandelt. Es lassen sich durch passende Wahl des Mischungsverhältnisses oder des Verhältnisses $W:F$ so ziemlich alle praktisch erforderlichen Grade der Dehnbarkeit und Festigkeit erzielen. Diesen Produkten haften zuweilen noch Mängel an, besonders Brüchigkeit in der Kälte. Kombiniert man aber drei oder vier Weichmachungsmittel in geeigneter Weise, so lassen sich sowohl die gewünschten mechanischen Eigenschaften, wie auch die Kältebeständigkeit usw. erzielen. So wurden Kombinationen von zimtsaurem Amyl und fettsaurem Glykol, Palatinol und Xylolphenyläther usw. hergestellt, die alle als Bestandteil Escen enthalten, aber trotzdem in der Kälte nicht brüchig werden.

Interessant ist die Kombination von 1 Teil β -Naphthyläther + 3 Teile salicylsaurem Glykol + 1 Teil Escen.

Der Film ist nicht kältebrüchig, obschon die beiden letzten Stoffe sehr zu Kältebeständigkeit neigen und auch der Film mit 3 salicylsaurem Glykol + 1 β -Naphthyläther in der Kälte bricht.

Formanilid, Xylolphenyläther und zimtsaures Amyl oder Palatinol erlauben je nach der Mischung die Herstellung von Films, sowohl von guter Dehnbarkeit und hoher Kraft, als auch solche von sehr hoher Elastizität und geringer Festigkeit zu gewinnen. Außerdem geben die höheren Kombinationen von drei und vier Weichmachungsmitteln die Möglichkeit, einzelne Präparate zu strecken, oder auch mit weniger geeigneten Stoffen brauchbare Resultate zu erzielen.

Weichmachungsmittel des Handels unbekannter chemischer Zusammensetzung. Außer mit den angeführten Stoffen sind auch Versuche mit Weichmachungsmitteln des Handels, deren Konstitution nicht bekannt ist, angestellt worden. Da sie aus diesem Grunde nur beschränktes theoretisches Interesse besitzen und zum Teil auch praktisch versagen, sei hier auf nähere Angaben verzichtet.

Zusammenfassung.

Die Versuche zeigten einen starken Einfluß der Konstitution der Zusätze auf die Eigenschaften des Films. Die folgende Zusammenstellung einiger Zahlenwerte mag dies noch deutlicher machen.

	F : W	% D.
Zimtsaures Amyl	1 : 1,5	150
" Glykol	1 : 1,5	100
Dihydrozimtsaures Amyl	1 : 1,5	55
Dibromzimtsaures Amyl	1 : 1,5	65
Phenyllessigsäures Amyl	1 : 1,5	30
Methylcumaronsaures Amyl	1 : 1,5	70
" Glykol	1 : 1,5	125
Salicyls Amyl	1 : 1,5	25
" Glykol	1 : 1,5	70
Kampfer	1 : 0,5	45
Triphenylphosphat	1 : 1,5	100
Triäthylphosphat	1 : 1,5	115
Rizinsöl	1 : 1,5	115
Monoazetin	1 : 1,5	140
Diphenyläther	1 : 1,5	50
m-Xylolphenyläther	1 : 1,5	60
β -Naphthylphenyläther	1 : 1,5	65

Von Bedeutung ist hauptsächlich der Konstitutionseinfluß auf die Geschmeidigkeit und auf die Festigkeit. So bewirkt z. B. die doppelte Bindung eine deutliche Vermehrung der Dehnbarkeit. Lange Kohlenstoffketten veranlassen Erhöhung der Festigkeit.

Es hat sich gezeigt, daß die Kombination von Weichmachungsmitteln mit festigenden Stoffen Films von mittleren Eigenschaften liefert. Gewisse Eigenschaften lassen sich durch systematische Veränderungen der Zusätze steigern, so wird z. B. die Kältebeständigkeit durch Ersatz des Glyzerins durch Glykol verbessert.

Ursachen und Wirkungen des Alterns des Films lassen sich noch recht unvollkommen übersehen. Die Eigenschaften des frisch gegossenen Films sind beeinflusst durch die Wirkung zurückgehaltenen Lösungsmittels; mit zunehmender Verdunstung dieser flüchtigen Anteile vermindert sich die Dehnbarkeit und steigt die Festigkeit. Auch Weichmachungsmittel mit höheren Siedepunkten verflüchtigen sich allmählich, wie Palatinol, salicylsaures Amyl, Escen, phenyllessigsäures Amyl. Andere Veränderungen, wie das Brüchigwerden von Films, die Furfurol enthalten, das verharzt ist, sind auf chemische Umwandlungen von Zusätzen zurückzuführen. Hierher gehören auch Erscheinungen, die bei der Wärmebehandlung des Formanilids und Formtoluidids auftreten. Die mehrfach beobachtete Erhöhung der Dehnbarkeit und größere Beständigkeit gegen Schlag nach 2 bis 4 Monate langem Lagern ist aber wohl nur durch die Annahme von chemischen Vorgängen zwischen Nitrocellulose und den Zusätzen zu deuten. Beispiele hierfür enthält die nachstehende Tabelle:

Zusätze (1 : 1,5)	Alter	% Dehnung
1 Teil zimtsaures Amyl	2 Monate	105
1 Teil fettsaures Glykol	4 "	135
1 Teil zimtsaures Amyl	2 "	60
2 Teile fettsaures Glykol	4 "	90
Methylcumaronsaures Glykol	2 "	50
Methylcumaronsaures Glykol	4 "	125

Die mühevollen und sehr langwierige Herstellung der Films für die oben beschriebenen Versuche hat Herr Dr. Börner, Mannheim-Waldhof, übernommen, dem wir auch an dieser Stelle für seine überaus sorgfältige Arbeit und unermüdete Geduld den wärmsten Dank zu sagen haben. Ferner sind wir einer Reihe von Firmen für die Beschaffung von Material zu Dank verpflichtet, den wir hier wiederholt aussprechen möchten; es sind dies vor allem: die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Kalle & Co. Aktiengesellschaft, Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, E. Sachße & Co. [A.16]

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Der Chemieunterricht an höheren Schulen.

Von Dr. WILLY GRÄFE, Leipzig.

Eing. 22./11. 1920.

Die Naturwissenschaften und die Technik, die unsere heutige Kultur sehr wesentlich mit bedingen, werden mehr denn je neben ökonomischen und anderen Gründen unsere bisherigen höheren Schulen in ihrem Ausbau beeinflussen; denn ein Bildungsideal geht nicht aus der Psychologie und anderen Dingen hervor, sondern aus der Kultur, aus dem Leben selbst. Schon die Tatsache, daß jeder Zehnte Angehörige des deutschen Volkes an unserer Eisenindustrie als Quelle seines Erwerbslebens interessiert ist, die großen Erfolge, welche die Chemie im Kriege¹⁾ geleistet, und die Aufgaben, die der deutschen Chemie in Zukunft zufallen, beweisen, daß wir auch weiterhin eine schlagfertige Chemikerschaft brauchen.

Die höhere Schule soll niemals Chemiker²⁾ heranbilden wollen, sie muß jedoch auf Grund individueller Erziehung³⁾ auf künftige Chemiker Rücksicht nehmen, sie darf nicht schnell wieder verausachende Begeisterung für Chemie erwecken, sondern ernstes Interesse. Vor allen Dingen muß sie die Kenntnisse praktisch-heuristisch übermitteln, die der Nichtchemiker im Leben braucht, und dann erst kann sie die erzieherischen Werte des Chemieunterrichtes für die Entwicklung des selbständigen Beobachtens und Denkens richtig ausnutzen, wenn die genetisch-historische Behandlung der Chemie, die das entwickelnde Verfahren unterstützt, den Schüler zu der Einsicht bringt, daß das Emporblühen der Chemie, oder allgemeiner der Naturwissenschaften von dem allergrößten Einfluß auf die Entwicklung der Kultur und des gesamten geistigen Lebens gewesen ist. So sind nach der Überzeugung vieler die Naturwissenschaften berufen, neben der Muttersprache mit den in ihr niedergelegten Literaturschätzen in Zukunft die wichtigsten Grundlagen unserer Bildung abzugeben.

¹⁾ B. Rassow, Chemie u. Krieg. Kriegsamtsstelle Leipzig.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 83, II, 424 [1920], u. Dannemann, Der nat. Unterricht [1907]

³⁾ W. Ostwald, Große Männer, 421 [1919].