

## 3. Sauerstoffstrom 8 l/St.

Ammoniakstrom 70 l/St. Versuchszeit 7 Stunden.

Erhalten 220 ccm Ammoniakwasser, davon 25 ccm mit Essigsäure neutralisiert, verbraucht  $n/10$  J. 10,8 ccm. Gebildet 0,076 g  $N_2H_4$ , entsprechend 0,05% der möglichen Menge.

In Anbetracht dessen, daß von dem primär gebildeten Imid nur ein ganz geringer Teil in Hydrazin übergehen wird, und daß man von diesem nur wieder einen ganz geringen Teil wird isolieren können, dürfen wir die gefundenen Hydrazinmengen von bis 0,05% der Theorie als so beträchtlich ansehen, daß sie zu dem Schluß berechtigen, es gehe das ganze Ammoniak primär in Imid über. Und nun dürfen wir auch in dem massenhaften Auftreten von Wasserstoff (40% s. o.) und Stickstoff ein Indizium für das vorherige Vorhandensein von Imid, dessen Zerfallsprodukte sie ja sind, sehen.

Ich kann also das von mir angenommene Zwischenprodukt der Ammoniakverbrennung, das Imid, durch 2 für diesen Körper charakteristische Reaktionen nachweisen. Die Theorie von Andrusow und Bodenstein dagegen beruht auf der falschen Voraussetzung, daß bei der Ammoniakverbrennung kein Hydrazin entstehe, sie kann die Bildung dieses Körpers nicht auf

plausible Wege erklären und sie ist gezwungen, um den übrigen Tatsachen gerecht zu werden, dem von ihr angenommenen Zwischenprodukt, dem Nitroxyl, die einzige von ihm bekannte Eigenschaft abzusprechen und ihm dafür eine Reihe von anderen Eigenschaften zuzuschreiben, von denen keine durch irgendwelche chemischen Erfahrungen belegt wird. Sie hat dafür den Vorteil, die Bildung eines hypothetischen Zwischenprodukts in einer einfachen hypothetischen Gleichung ausdrücken zu können.

Ein Vergleich dieser Gründe für und wider spricht wohl eindeutig für das von mir angenommene Imid als Zwischenprodukt der Ammoniakverbrennung. Wie allerdings aus dem  $NH_3$  das  $NH$  entsteht, ob vielleicht atomarer Sauerstoff eine Rolle spielt:  $NH_3 + O = NH + H_2O$ , ob vielleicht ein Körper oder ein Reaktionsknäuel  $NH_3O_2$  sich bildet, der mit einem zweiten Molekül Ammoniak in 2 Moleküle Imid übergeht, wie weiter aus dem Imid oder dem atomaren Stickstoff Stickoxyd wird, oder ob direkt höhere Stickstoffoxyde sich bilden, das sind Fragen, für die zurzeit keinerlei experimentelle chemische Unterlagen vorliegen, über die zu streiten daher zwecklos wäre.

[A. 106.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

## Prüfung von Nitrocelluloselacken.

Von E. v. MÜHLEDAHL und H. SCHULZ.  
Laboratorium der Fa. Wolff & Co., Walsrode.

(Eingeg. 3. März 1927.)

Zu den vielen Neuerungen, welche die letzten Jahre für die chemische Industrie gebracht haben, gehört ohne Zweifel der Umschwung auf dem Gebiete der Lackherstellung. Von den Vereinigten Staaten ausgehend, haben die Nitrocelluloselacke auch bei uns neuerdings festen Fuß gefaßt. Auf einigen Anwendungsgebieten, speziell dem der Autolacke, scheinen sie die alten Öl- und Kopallacke vollständig verdrängen zu wollen, besonders seit es gelungen ist, auch in Deutschland die dazu benötigten niedrig-viscosen Collodiumwollen in entsprechender Güte und Menge herzustellen.

Naturgemäß kann die Nitrocelluloselackindustrie sich hierbei nicht auf so alte Erfahrungen stützen, wie

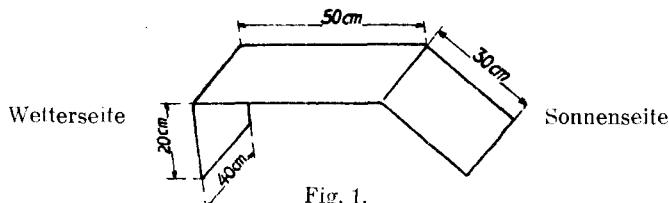


Fig. 1.

sie die Öllackfabrikation besitzt, die z. T. über jahrzehntealte, gutbewährte Rezepte verfügen kann. Außerdem bringt fast jeder Tag Neuerungen an Lösungs- und Weichmachungsmitteln. Eine rein empirische Beherrschung des Stoffes ist nicht mehr möglich, sondern nur mit Hilfe physikalischer und chemischer Methoden gelingt es, das ganze Gebiet einigermaßen zu übersehen. Wer sich nur auf Beobachtungen stützen wollte, wie sich die Anstriche bei den Beanspruchungen in der Praxis verhalten, stände vor einer unübersehbaren Fülle von oft jahrelangen Versuchen, die einfach nicht zu bewältigen wäre. Es ist daher besonders in letzter Zeit das Bestreben des Lackchemikers gewesen, Prüfungen ausfindig zu machen, welche in möglichst kurzer Zeit Anstriche ebenso beeinflussen, wie es unter natürlichen Verhältnissen in sehr viel längeren Zeiträumen ge-

schieht. Im folgenden seien einige der im hiesigen Laboratorium bewährten Prüfungsmethoden beschrieben.

I. Am besten entspricht es den natürlichen Verhältnissen, die Anstriche den Witterungseinflüssen auszusetzen. Nach einem Vorschlag des Staatlichen Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem, werden allseitig lackierte Bleche von 2 mm Dicke (Figur 1) auf dem

Tabelle 1.

Wetterprüfung.

Beobachtungszeit	Fläche	Öllack	Amerikanischer Nitrocelluloselack	Lack aus AB-Collodiumwolle
Anfangszustand 15. 1. 26	S M W	Schwarz, glänzend	Dunkelgrün, glänzend	Dunkelgrau, glänzend
3 Monate 15. 4. 26	S M W	Wenig glänzend, beginnende Rißbildung	Weniger glänzend, sonst unverändert	Unverändert
6 Monate 15. 7. 26	S M W	Matt, starke Risse	Ganz matt, nicht wischfest, Farbton heller	Kleine weiße Fleckchen, weniger glänzend
9 Monate 15. 10. 26	S M W	Matt, starke Risse, kleine Rostflecken	Ganz matt, nicht wischfest, beginnende Rostbildung	Kleine weiße Fleckchen, wenig glänzend
12 Monate 15. 1. 27	S M W	Matt, starke Risse, Rostflecken	Ganz matt, nicht wischfest, große Rostflecken	Wenig glänzend, kleine weiße Fleckchen, beginnende Rißbildung, noch kein Rost

S = Sonnenseite.

M = Mitte.

W = Wetterseite.

Dache eines frei stehenden Gebäudes befestigt. Die Wetterseite ist Norden, die Sonnenseite Süden. Von Zeit zu Zeit werden die Anstriche von allen Seiten genau untersucht. Nebenbei werden die Wetterverhältnisse aufgezeichnet. Als Beispiel seien die Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung eines Öllackes, eines amerikanischen Nitrocelluloselackes und eines aus AB-Collodiumwolle hergestellten Lackes mitgeteilt. (Siehe Tabelle 1 auf Seite 1184.)

Aus dem Versuch geht deutlich hervor, daß die Nitrocelluloselacke wetterfester sind als der Öllack. Eigenartig ist, daß der amerikanische Lack nicht mehr wischfest ist, nachdem er einige Zeit dem Wetter ausgesetzt war — eine Erscheinung, die mehrfach bei Lacken dieser Herkunft zu beobachten war. In jedem Falle werden die von der Sonne beschienenen Seiten bedeutend stärker angegriffen als die Wetterseite. Das Beobachtungsjahr war ein sehr feuchtes und regnerisches, mit wenig Frosttagen.

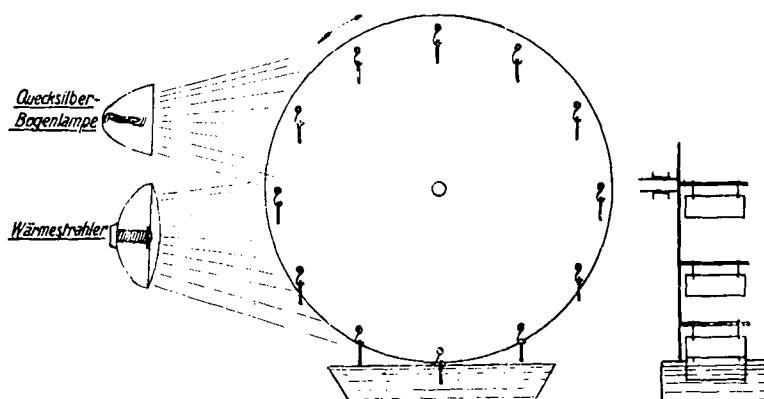


Fig. 2.

II. Eine andere Methode, die Karussellprüfung, die ebenfalls hier angewendet wird, versucht die natürlichen Witterungseinflüsse in „konzentrierter“ Form wiederzugeben. An einem Rad von 1 m Durchmesser hängen lackierte Blech- oder Holztäfelchen. Das Rad dreht sich 4 mal in der Stunde. Unter ihm befindet sich ein Wasserbehälter, in den Wasser so weit eingefüllt ist, daß die Täfelchen beim tiefsten Stande zum Teil eintauchen. Zur Prüfung von Bootslacken wird das Leitungswasser zweckmäßig durch Seewasser ersetzt<sup>1)</sup>. Die Täfelchen werden, nachdem sie das Wasser verlassen haben, durch einen Wärmestrahl器 bei 60—70° getrocknet und dann von einer Quecksilberbogenlampe bestrahlt. Die Anordnung zeigt Figur 2.

Ahnliche Methoden sind bereits mehrfach in der Literatur erwähnt und dürften auch Eingang in die Praxis gefunden haben<sup>2)</sup>.

Als Beispiel für die Ergebnisse dieser Methode sei nachstehende Versuchsreihe mitgeteilt, die mit denselben Lacken wie in Tabelle 1 angestellt ist.

Man sieht, daß diese Prüfung ungefähr das gleiche Bild ergibt wie die Wetterprüfung. Die Zeiten verhalten sich wie 1 : 30, d. h. ein Tag im „Karussell“ entspricht etwa einem Monat im Freien. Die Resultate würden noch ähnlicher werden, wenn man jeden zwölften Tag die Täfelchen in Eiswasser tauchen ließe.

<sup>1)</sup> Das Seewasser verdanken wir der Biologischen Versuchsanstalt Helgoland.

<sup>2)</sup> H. Wolff, Farben-Ztg. 28, 704 [1923]; Korrosion u. Metallschutz 2, 18 [1926]; M. Schulz, Farben-Ztg. 31, 2879 [1926]; Fr. Löhle, Deutsche Lackierer-Ztg. 6, 97 [1927].

Tabelle 2.  
Karussellprüfung.

Ver- suchs- dauer	Öllack	Amerikanischer Nitro- celluloselack	Lack aus AB-Collodium- wolle
Anfangs- zustand	Schwarz, glänzend	Dunkelgrün, glänzend	Dunkelgrau, glänzend
1 Tag	Weniger glänzend	Unverändert	Unverändert
2 Tage	Ebenso	Unverändert	Unverändert
3 Tage	Beginnende Rißbildung	Weniger glänzend	Unverändert
4 Tage	Matt, Risse	Ebenso	Weniger glänzend
5 Tage	Ebenso, einige helle Flecken	Ganz matt, etwas heller	Ebenso
6 Tage	Ebenso	Ebenso	Ebenso
7 Tage	Ebenso	Ebenso, nicht ganz wischfest	Ebenso, kleine Flecken
8 Tage	Ebenso, begin- nende Rostbildung	Ebenso	Ebenso
9 Tage	Ebenso, Rost	Nicht wischfest	Mehr Flecken
10 Tage	Ebenso	Ebenso, kleine Roststellen	Ebenso
11 Tage	Ebenso, mehr Rost	Ebenso	Ebenso, begin- nende Rißbildung
12 Tage	Matt, starke Riß- und Rostbildung, verfärbt	Ganz matt, Rost- bildung, nicht wischfest, verfärbt	Wenig glänzend, schwache Riß- bildung, etwas verfärbt, kein Rost

Wichtig ist es, die Lacke nicht stets nach demselben Schema aufzutragen, sondern den Anstrich genau nach den Vorschriften der Lieferfirma vorzunehmen.

III. Eine weitere Methode ist die Filmprüfung. Der Lack wird auf eine große Platte von Spiegelglas, die wagerecht aufgestellt ist, ausgegossen, mit einer Stahlschiene auf eine bestimmte Dicke abgestrichen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Platte in kaltes Wasser gestellt, worauf sich der Film nach etwa 1/2 Stunde leicht ablösen läßt<sup>3)</sup>. Vom fertigen Film werden dann Streifen von 15 mm Breite und 100 mm Einspannlänge abgeschnitten, ihre Dicke gemessen und dann im Schopperischen Zerreißapparat die Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung der Filmstreifen geprüft. Um die Prüfzeit abzukürzen, werden die Filme in einem Trockenschrank bei 70° frei hängend aufbewahrt, jeden Tag wird ein Streifen abgeschnitten und geprüft. Als Beispiel eine Versuchsreihe mit verschiedenen Mengen Weichmachungsmittel, wobei die untersuchten Lacke folgende Zusammensetzung hatten:

Lack Nr.	AB-Collo- diumwolle	Weich- machungs- mittel	Lösungs- mittel	Ver- dünnungs- mittel
1	12	2	40	46
2	12	4	40	44
3	12	6	40	42
4	12	8	40	40

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Es bezeichnen  $k_z$  die Zerreißfestigkeit in kg/qmm und  $\lambda$  die Bruchdehnung in Prozenten der ursprünglichen Länge.

<sup>3)</sup> R. O. Herzog, A. Hildesheimer u. F. Medicus, Ztschr. angew. Chem. 34, 57 [1921].

Tabelle 3.  
Filmpflege.

Zeit in Tagen	Lack Nr. 1		Lack Nr. 2		Lack Nr. 3		Lack Nr. 4	
	$k_z$	$\lambda$	$k_z$	$\lambda$	$k_z$	$\lambda$	$k_z$	$\lambda$
0	5,2	2,5	3,6	3,5	2,4	7,5	1,3	9,0
1	6,2	2,0	3,8	2,5	2,7	5,5	1,2	6,5
2	5,5	1,5	3,6	3,0	2,9	5,5	1,4	6,0
3	5,4	1,5	3,1	2,5	3,0	5,0	1,5	6,5
4	5,2	1,5	3,0	2,0	2,9	5,0	1,6	6,0
5	4,2	1,0	3,1	2,0	2,5	4,0	1,6	5,5
6	3,5	1,5	2,5	2,0	2,4	4,5	1,3	4,5
7	4,0	1,0	2,6	2,5	2,4	3,5	1,2	5,0
8	3,4	1,0	2,4	1,5	2,3	3,0	1,4	4,5
9	2,0	0,5	2,5	1,5	2,1	2,5	1,3	4,0
10	spröde		2,3	2,0	1,7	3,0	1,5	4,5
11	spröde				1,8	2,0	1,2	4,0
12					1,5	1,0	1,0	4,0
13					spröde		1,1	3,5
14							0,9	2,0
15							spröde	

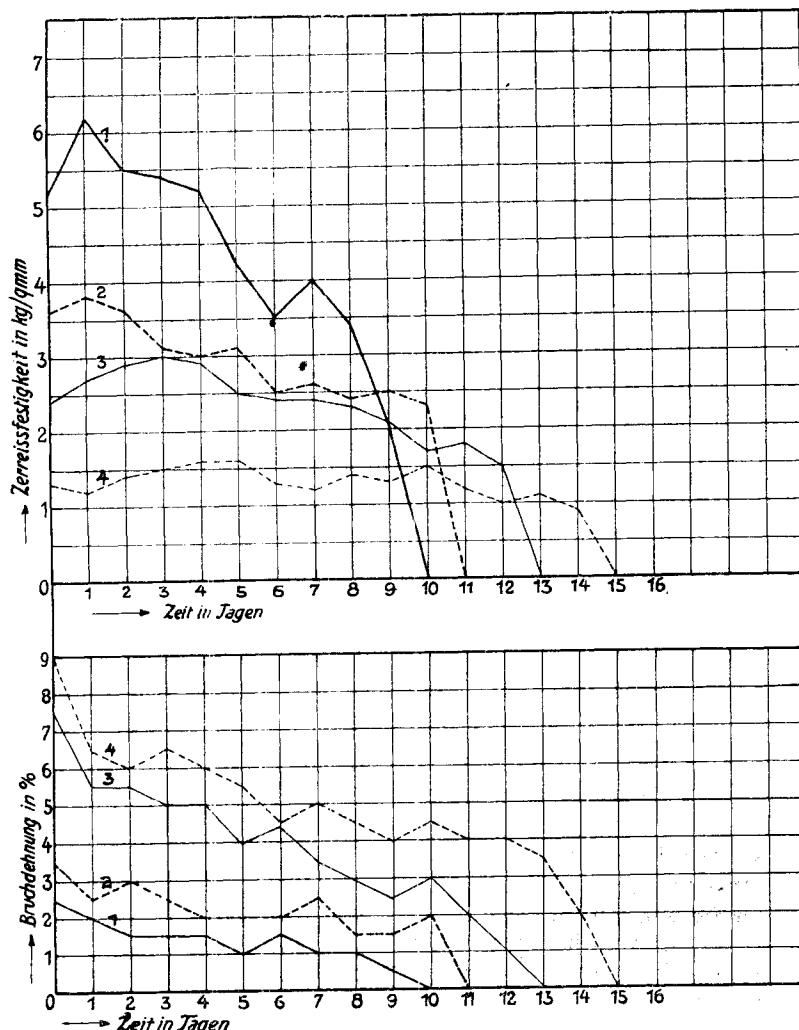


Fig. 3.

Die graphische Darstellung zeigt Figur 3.

Der Versuch wird abgebrochen, wenn der Film so spröde ist, daß er sich nicht mehr einspannen läßt.

Man sieht deutlich, wie der Gehalt an Weichmachungsmittel die Lebensdauer der Filme beeinflußt. Ferner sieht man, daß mit erhöhtem Weichmachungsmittelgehalt die Dehnbarkeit erhöht, die Zerreißfestigkeit herabgesetzt wird. Der anfängliche Anstieg der Zerreißfestigkeit und Abfall der Bruchdehnung ist wohl darauf zurückzuführen, daß Reste von Lösungsmitteln vom Film zurückgehalten worden sind.

Die Art des Weichmachungsmittels ist übrigens durchaus nicht gleichgültig, sondern es ist sorgfältig zu

prüfen, welches für die betreffende Collodiumwolle am geeignetesten ist<sup>4)</sup>.

IV. Einen weiteren Aufschluß über die mechanischen Eigenschaften eines Anstriches gibt die Dornbiegeprobe, die ebenfalls nach einer Anregung des Staatlichen Materialprüfungsamtes vorgenommen wird. Der Lack wird auf 0,2 mm dicke Bleche von 20 mm Breite und 200 mm Länge aufgetragen, bei Zimmer-temperatur getrocknet und dann langsam um einen runden Dorn von bestimmtem Durchmesser um 180° gebogen, einmal mit der Anstrichseite nach außen, einmal nach innen. Hier werden Dorne von 2, 4, 6, 8, 10, 15 und 20 mm Durchmesser benutzt. Es ist darauf zu achten, daß das Biegen immer gleichartig vorgenommen wird, da eine plötzliche Beanspruchung ganz andere Resultate ergibt als eine langsame Deformation. Der Durchmesser des Dornes, bei welchem der Anstrich gerade zu brechen anfängt, ist das Maß für die Elastizität. Diese Versuche lassen sich natürlich leicht mit Erwärmung, Belichtung, Feuchtigkeitsbeanspruchung verbinden.

Für besondere Zwecke und Beanspruchungen kann noch eine Reihe anderer Prüfungen vorgenommen werden, die aber weniger allgemein interessieren dürften.

Bei der Auswertung der Versuche ist zu berücksichtigen, daß diese Prüfungen die natürlichen Beanspruchungen nicht vollständig wiedergeben können. Am meisten entspricht den wirklichen Verhältnissen die Wetterprüfung. Man muß sich nur hüten, die Ergebnisse eines Jahres auf längere Zeiträume oder andere Zeiten zu übertragen. Der diesjährige milde Winter z. B. zeigt das deutlich. Ferner fehlt die mechanische Beanspruchung, die besonders bei Auto- und Eisenbahn-lacken eine große Rolle spielt. Durch mehr oder weniger starke Stöße und ständiges Vibrieren wird die Haftfähigkeit sicherlich ungünstig beeinflußt. Eine Methode, diese Einflüsse zahlenmäßig zu erfassen, ist unseres Wissens noch nicht angegeben worden. Dahin abzielende Versuche sind hier im Gange.

Weniger der Wirklichkeit entsprechend ist die „Karussellprüfung“. Vor allem ist die Dosierung von Wasser, Wärme und Licht schwer in Verhältnissen herzustellen, die der Wirklichkeit entsprechen. Der Vorteil ist der, daß man den ganzen Werdegang eines Aufstriches vom Auftragen bis zur Zerstörung durch atmosphärische Einflüsse in verhältnismäßig kurzer Zeit bequem verfolgen kann.

Ganz einseitig ist die Filmpflege<sup>5)</sup>. Immerhin kann sie über einige besondere Eigenschaften wertvolle Aufschlüsse geben. Gut geeignet ist sie z. B. zur Untersuchung darüber, welche und wieviel Weichmachungsmittel die verschiedenen Collodiumwollen benötigen.

Alle diese Prüfungen geben das Verhalten bei der natürlichen Beanspruchung nicht eindeutig wieder. Aber die Verbindung mehrerer Prüfungen, die Hand in Hand mit Beobachtungen, wie sich ein Anstrich in der Praxis bewährt hat, gehen muß, gibt doch wichtige Fingerzeige, in welcher Richtung weiterzuarbeiten ist. Es ist jedenfalls zu erwarten, daß die deutschen Nitrocelluloselacke in kurzer Zeit allen Ansprüchen, die auch der verwöhnteste Qualitätsverbraucher an sie stellt, vollauf genügen werden. [A. 33.]

<sup>4)</sup> E. v. Mühlendahl u. H. Schulz, Farbe u. Lack 1927, 276.

<sup>5)</sup> Vgl. u. a. J. Scheiber, Lacke und ihre Rohstoffe, S. 586 (Leipzig 1926).