

nen Sand notwendig. Feinerer Sand kann ohne diese Zusätze verarbeitet werden.

Sowohl die Bildung des Schaumes während des Mischens als auch die Ansteifung des in Formen vergossenen Breies kann wesentlich beschleunigt werden, wenn zum Ansetzen der Mischung statt kalten Wassers heißes Wasser verwendet und darauf geachtet wird, daß das Kalksandgemisch möglichst warm, so wie es gewöhnlich aus dem Silo oder der Löschtrommel kommt, verarbeitet wird.

Die Verformung des Schaumbreies erfolgt durch Gießen in einfache Formen aus 2—3 mm starkem Schwarzblech. Es ist nicht notwendig, für jeden Stein eine besondere Form zu verwenden.

Für die Herstellung von Leichtsteinen werden infolge der Aufnahme von Luftbläschen nur zwei Drittel des für die gleiche Raummengung Normalkalksandstein erforderlichen Kalksandgemisches verbraucht.

Eigenschaften des porösen Leichtkalksandsteins.

Das Raumgewicht ist nur 1,2—1,3 gegenüber 1,8 beim gewöhnlichen Kalksandstein, d. h. 1 m³ Leichtkalksandstein wiegt nur etwa 1200—1300 kg. Selbstverständlich geht die Druckfestigkeit des porösen Leichtkalksandsteines entsprechend der Verringerung des Raumgewichtes gegenüber dem gewöhnlichen Kalksandstein zurück. Bei dem genannten Raumgewicht von 1,2—1,3 beträgt sie aber immerhin 40—70 kg/cm², ist also auch unter Berücksichtigung der baupolizeilichen Vorschriften für alle normalen Zwecke ausreichend. Die Güte hängt wesentlich ab von der Zusammensetzung und Beschaffenheit der Ausgangsstoffe. Je inniger und homogener die Kalksandmischung ist, desto besser ist die Kantenfestigkeit und Druckfestigkeit des Steines. Weniger als die übliche Menge Kalk zu verwenden (Mischungsverhältnis Kalk : Zement meist 1 : 15 nach Gewichtsteilen) ist nicht zweckmäßig, da sonst die Bildung der die Festigkeit ergebenden Kalk-

hydrosilicate beeinträchtigt wird. Bei den Leichtkalksandsteinen kommt es aber gerade darauf an, daß die die Luftporen umhüllenden Wände und das die einzelnen Sandkörnchen verkittende Material möglichst gleichmäßig mit Kalk durchsetzt wird, damit die Bildung des Kalkhydrosilicates überall leicht erfolgen kann.



Abb. 5.

Abb. 5 zeigt ein Haus der in Iporitkalksandstein hergestellten Künstlerkolonie Buchenbühl bei Nürnberg im Rohbau.

Mengenmäßig ist der Hauptbestandteil des Iporitbetons und auch des Iporitleichtkalksandsteines der Sand. Die Verwendung des Iporitleichtbaustoffes wird daher in jenen Gegenden von Vorteil sein, wo Sand billig und in großer Menge vorhanden ist. [A. 105.]

Untersuchungen über die Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Leinölanstrichen.

Von Dr.-Ing. W. H. DROSTE.

(Eingeg. 27. Juli 1935.)

I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Königsberg am 4. Juli 1935.

Untersuchungen über die Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Leinölanstrichen sind bereits früher häufig ausgeführt worden. Unsere neuerlichen Untersuchungen sollten klären, wieweit die Haltbarkeit eines Anstrichs durch die Witterungsbedingungen beeinflusst wird, die in seinem ersten Lebensalter auf ihn einwirken. Im vergangenen Winter wurde festgestellt, daß im Freien ausgeführte Leinölanstriche sich ganz anders verhielten, als man es normalerweise gewohnt war; hauptsächlich mit dem Einsetzen der kalten Jahreszeit, die besonders in Norddeutschland gesteigerte Niederschlagsmengen und hohe Luftfeuchtigkeit mit sich brachte, härteten die Anstriche nur noch mangelhaft durch. In Malerkreisen glaubt man die Schuld an dem Weichbleiben der Anstriche einem schlechten Ausreifen der Ölsaft und einem ungenügenden Ablagern des frisch geschlagenen Leinöls zuschreiben zu müssen¹⁾. Eine einwandfreie Nachprüfung dieser Ansicht war mir aus Mangel an ausreichendem Ölmaterial unterschiedlicher Herkunft noch nicht möglich.

Anfangs nahm ich an, daß eine ausreichende Durchhärtung der Ölfilme durch geeignete Trockenstoffauswahl und genügen den Trockenstoffzusatz zu erzielen sei. Im Dezember 1934 bei naßkaltem Wetter ausgeführte,

sehr umfangreiche Freilagerversuche zeigten aber bald, daß eine Steigerung des Sikkativzusatzes, auch bei Verwendung der verschiedensten Trockenstoffsorten, bis auf die vierfache der für Firnis als normal geltenden Menge kaum eine nennenswerte Verbesserung der Filmdurchhärtung brachte, gleichgültig, ob das Bindemittel abgelagertes Lackleinöl aus dem Jahre 1931 war oder Firnis aus dem Jahre 1934. Diese Versuche sprechen also nicht dafür, daß ein mangelhaftes Ablagern des Leinöls das schlechte Durchtrocknen verursacht hat. Da mit zunehmendem Alter und ganz besonders nach Eintritt der warmen Jahreszeit die Anstriche ihre normale Härte wiedererlangten, müssen die ungünstigen Witterungsbedingungen beim Streichen den An- und Durchtrocknungsvorgang entscheidend beeinflusst haben.

Diese Ansicht wird gestützt durch eine Reihe von Untersuchungen, die den Einfluß der Lagerung auf die Quellbarkeit des Films feststellten. Bei ungünstigem Wetter wurden gleich zusammengesetzte Anstriche im Freien und im geschlossenen Raum ausgeführt. Die Gewichtsänderung der Anstriche in Abhängigkeit von der Lagerungszeit wurde ermittelt. Die im Zimmer aufbewahrten Anstriche, die Temperaturen von +15° bis +25° und Luftfeuchtigkeiten von 30—60% (rel.) ausgesetzt waren, zeigten die für Leinöl charakteristischen

¹⁾ Deutsches Malerhandwerk 31, 209 [1935].

Gewichtszunahmen bis zu 15% (bezogen auf das Bindemittel) und änderten sich nach Erreichen der Höchstzunahme kaum noch wesentlich. Ganz anders verhielten sich die im Freien ausgeführten Anstriche. Die höchsten Gewichtszunahmen wurden am frühen Morgen beobachtet, dabei kamen Gewichtsvermehrungen bis zu 300% (bezogen auf den Bindemittelgehalt) vor, also Zahlen, wie man sie

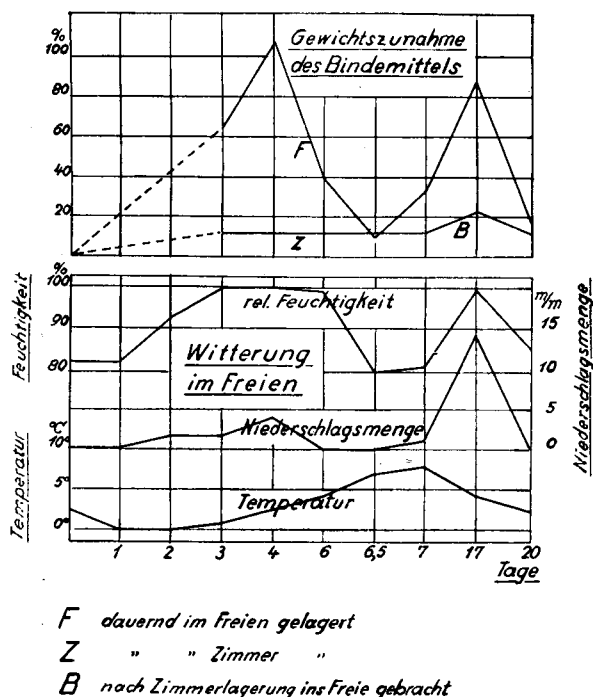


Abb. 1. Einfluß der Lagerung auf die Quellbarkeit des Films.

sonst nur bei vollständiger Unterwasserlagerung von bestimmten Anstrichen festgestellt hat. Im Laufe des Tages, insbesondere bei direkter Sonnenbestrahlung, sank die Gewichtszunahme mitunter bis auf die Höhe der im Zimmer gelagerten Parallelversuche.

Auf Abb. 1 wird an einem Anstrich aus den Versuchsreihen als Beispiel gezeigt, wie sich die Wasseraufnahme in Abhängigkeit von den Witterungsbedingungen ändert. Im unteren Teil des Bildes ist der Wechsel von Temperatur, Niederschlagsmenge und Luftfeuchtigkeit im Freien angegeben, im oberen Teil sind die Gewichtsänderungen von einem im Freien gelagerten Anstrich F und von einem im Zimmer gelagerten Anstrich Z dargestellt. Kurze Zeit nach dem Streichen sank die Außentemperatur bis auf den Gefrierpunkt, am 2. und 3. Tage veranlaßten Niederschläge ein Ansteigen der Luftfeuchtigkeit bis auf 100%, parallel damit bewirkt der vom Film aufgenommene Wassergehalt eine Gewichtsvermehrung bis zu 110%. Steigen der Außentemperatur bei gleichzeitiger Verminderung der Niederschläge und Fallen der Luftfeuchtigkeit lassen den Wassergehalt im Film in der Mittagsstunde des 6. Tages praktisch gleich Null werden. Zu einem späteren Zeitpunkt steigt mit zunehmender Luftfeuchtigkeit die Gewichtszunahme des Films wieder auf 85%. Bringt man den im Zimmer gelagerten Anstrich, der nach Erreichen einer Gewichtsvermehrung von 12% nur ganz unbedeutenden Schwankungen unterworfen war, nach dem 7. Tage ins Freie (Kurventeil B), so sind die Feuchtigkeitsaufnahmen dieses besser durchgetrockneten Films ganz erheblich niedriger als die des gleichaltrigen, unter ungünstigen Witterungsbedingungen getrockneten Anstrichs. Während letzterer eine Gewichtsvermehrung um 85% erfährt, steigt bei ersterem unter den gleichen Witterungsbedingungen das Bindemittelgewicht nur auf 22%.

Die Versuche zeigen, daß Anstriche, die bei normal anzusehenden Bedingungen, d. h. in trockner Atmosphäre und bei ausreichenden Temperaturen, in kurzer Zeit antrocknen konnten, weniger wasserspeichernd sind als Anstriche, deren Filmbildung sich unter ungünstigen

Bedingungen, insbesondere bei Frost und hoher Luftfeuchtigkeit, vollzog. Hohe Wasseraufnahme im frühen Lebensalter bedingt demnach eine Auflockerung des Filmgefüges, durch die eine geringere Widerstandsfähigkeit des Anstrichs gegen äußere und insbesondere auch gegen mechanische Angriffe wahrscheinlich wird.

Es ist naheliegend, das höhere Wasserspeichervermögen von bei ungünstigen Bedingungen fest gewordenen Leinölanstrichen dadurch zu erklären, daß der das Trocknen auslösende und begleitende Oxydationsvorgang Menge und Zusammensetzung der unter normalen Verhältnissen im Film entstehenden Abbauprodukte ändert. Vermutlich wird dabei der Verlauf des Abbauprozesses durch die Einwirkung der Feuchtigkeit auf den entstehenden Film katalytisch beeinflusst, vielleicht entstehen in vermehrter Zahl Stoffe von ausgesprochen hyroskopischen Eigenschaften. Auf jeden Fall steht fest, daß die Witterungsbedingungen von Einfluß auf die chemische Zusammensetzung des Leinölfilms sind.

Aus den Arbeiten von D'Ans²⁾, Eibner³⁾ u. a. ist bekannt, daß beim Leinöltrocknen aus den Glyceriden der Leinölsäuren niedriger molekulare Verbindungen entstehen, darunter Spaltsäuren, wie z. B. Pelargon-, Capronsäure usw., die ein Ansteigen der Säurezahl des Films bewirken. Eine bei früherer Gelegenheit von mir gemachte Beobachtung, daß die Höhe der Säurezahl von Anstrichfilmen mit dem Wechsel der Jahreszeit starken Schwankungen unterworfen ist, konnte jetzt dahingehend erweitert werden, daß Säure- und Verseifungszahlen des Leinölanteils bei im Zimmer gelagerten Anstrichen erheblich höhere Werte erreichen als in gleichen Zeitabschnitten bei den unter ungünstigen Witterungsbedingungen im Freien gelagerten Anstrichen. Abb. 2 enthält die gefundenen Zahlenwerte für einen Anstrich mit einem indifferenten (Blanc fixe) und einem basischen Farbkörper (Zinkweiß). Da die Entstehung der Spaltsäuren nur ein Teil des Gesamt oxydationsprozesses des Leinöls ist, kann man mit dem Nachweis,

1. 65 Blancfixe 35 Leinölfirnis				2. 58 Zinkweiß 42 Leinölfirnis			
a im Freien gelagert				b " Zimmer "			
Wetter während der Versuche	rel. Luftfeuchtigkeit %	Temperatur °C	Niederschlagsmenge mm	Alter	H ₂ O	S.Z.	V.Z.
a				4 Tage	1,8%	36	49
b				9 "	10,1%	37	65
c				28 "	5,4%	—	—
d				28 "	5,4%	—	—
e				28 "	5,4%	—	—
f				28 "	5,4%	—	—
g				28 "	5,4%	—	—
h				28 "	5,4%	—	—
i				28 "	5,4%	—	—
j				28 "	5,4%	—	—
k				28 "	5,4%	—	—
l				28 "	5,4%	—	—
m				28 "	5,4%	—	—
n				28 "	5,4%	—	—
o				28 "	5,4%	—	—
p				28 "	5,4%	—	—
q				28 "	5,4%	—	—
r				28 "	5,4%	—	—
s				28 "	5,4%	—	—
t				28 "	5,4%	—	—
u				28 "	5,4%	—	—
v				28 "	5,4%	—	—
w				28 "	5,4%	—	—
x				28 "	5,4%	—	—
y				28 "	5,4%	—	—
z				28 "	5,4%	—	—

Abb. 2. Wassergehalt, Säure- und Verseifungszahl von Leinölfilmen, die verschieden gelagert wurden.

daß die Spaltsäurebildung von äußeren Einflüssen abhängt, als gesichert ansehen, daß auch die anderen im Film entstehenden Abbauprodukte ebenfalls eine entsprechende Veränderung erfahren.

Bei seinen Untersuchungen über die Oxydation und Verwitterung von Leinölanstrichen hatte D'Ans festgestellt, daß sich im Film wasserlösliche Verbindungen bilden. Im Verlaufe meiner Versuche konnte das Vorhandensein von nicht unbeträchtlichen Mengen wasserlöslicher Anteile im Anstrichfilm bestätigt werden; es interessierte, neben dem Einfluß der Lagerungsbedingungen auch die Einwir-

²⁾ Diese Ztschr. 41, 1193 [1928]

³⁾ Eibner, „Das Öltrocknen“, Berlin, Allgemeiner Industrie-Verlag.

kung verschiedener Pigmente auf die Entstehung solcher Verbindungen kennenzulernen.

In den folgenden Tabellen sind die unter „Wasserlösliches“ angegebenen Zahlenwerte durch 2 $\frac{1}{2}$ stündiges Ausschütteln von Anstrichschnitzeln mit der 10fachen Gewichtsmenge destillierten Wassers und Bestimmung des Eindampfrückstandes ermittelt worden. In allen Fällen hatte der braune Eindampfrückstand eine filmähnliche Beschaffenheit, er löste sich vollständig in Wasser wieder auf. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade trat ein linnoxyn-ähnlicher Geruch auf. Durch die Abgabe von flüchtigen Stoffen, die teilweise erst beim Erhitzen entstanden, dürften die in den Tabellen angegebenen Werte zu niedrig ausgefallen sein.

Abb. 3 enthält die Befunde der im Februar 1935 ausgeführten Aufstriche von reinem Leinölfirnis und von Anstrichen mit einem Mischpigment (Indifferent + Zinkweiß). Übereinstimmend zeigen diese Versuche, daß die Menge des Wasserlöslichen sowohl mit zunehmendem Alter als auch mit dem Ungünstigkeitsgrad der Witterung steigt; die Menge ist überraschend hoch, im ungünstigsten Falle werden sogar 8% erreicht, wobei allerdings zu bedenken ist, daß hier zum Teil wasserlösliche Zinkseifen vorliegen. Auffällig ist die hohe Säurezahl der im Leinölfilm nach 2 Tagen entstandenen wasserlöslichen Substanzen, die auf niedrig molekulare Säuren schließen läßt. Ferner ist beachtenswert das Sinken der Säurezahlen nach 63 Tagen; die anfänglich entstandenen Säuren sind bei längerer Lagerung weiter abgebaut und bei den Freilagerversuchen zum Teil herausgewaschen worden.

Wolff⁴⁾ hat unabhängig von meinen Untersuchungen pH-Messungen von Wasser vorgenommen, in dem Filme gelagert waren, die er unter verschiedenen Bedingungen im Laboratorium hatte trocknen lassen. Er hat dabei auch im Film stark dissoziierte niedrig molekulare Säuren festgestellt,

1. Leinölfirnis ohne Pigment				
Lagerung im:	Wasserlösliches nach		S. Z. des Wasserlöslichen	
	2 Tagen	63 Tagen	2 Tagen	63 Tagen
Freien (Schatten)	1,1%	2,8%	550	100
" (Sonne)	1,2%	2,5%	560	125
Zimmer	0,87%	2,2%	615	235

2. Indiff. Pigment + ZnO (33% Bindem.)			
Lagerung im:	Wasserlösliches nach		
	2 Tagen	63 Tagen	
Freien (Schatten)	3,7%	7,9%	
" (Sonne)	2,6%	5,6%	
Zimmer	1,9%	—	

Abb. 3. Wasserlöslichkeit von Ölfilmen bei verschiedener Lagerung.

deren Menge mit stärkerer Bestrahlung und höherer Trocknungstemperatur abnimmt.

Die Elementaranalyse des Wasserlöslichen von 4 Tage alten, im Zimmer gelagerten Leinölfirmaufstrichen ergab 55,9% C, 7,2% H und 36,9% O, die Molekulargewichtsbestimmung ergab je nach dem Einengungsgrad des Lösungswassers Werte zwischen 66 und 85. Aus den Säurezahlen des Wasserlöslichen des 2 Tage alten Leinölfirnisfilms errechnen sich Molekulargewichte von etwa 100. Wenn sich aus diesen Zahlen auch die Einzelverbindungen nicht genau definieren lassen, weil ein Stoffgemisch vorliegt, so steht doch fest, daß der Hauptbestandteil des Wasserlöslichen aus niedrig mole-

kularen Abbausäuren besteht, die im Mittel vielleicht 4 C-Atome besitzen.

Abb. 4 enthält den Einfluß der verschiedenen Farbzusammensetzung auf die Bildung wasserlöslicher Verbindungen bei Zimmerlagerung. Neben der Menge wasserlöslicher Substanzen wurde die pH-Zahl des wäßrigen Auszuges elektrometrisch unter Benutzung der Chinhydronelektrode bestimmt, die in der Tabelle angeführten pH-Zahlen sind nach einem

Nr.	Farbzusammensetzung	Bindemittelgehalt %	Wasserlösliches		pH		Asche des Wasserlöslichen	
			2 Tage	28 Tage	2 Tage	28 Tage	2 Tage	28 Tage
1a	Blanc fixe in Leinölfirnis	35,7	0,5	0,9	3,7	3,9	5	5
1b	" " Halböl	15,2	1,4	2,3	4,2	3,7	7	10
1c	" " 80 Leinölfirnis 20 Standöl	37,3	0,6	0,7	3,5	3,7	8	7
2	Lithopone	35,7	0,9	2,2	4,1	5,1	13	14
3	Eisenrot	48,2	1,4	1,9	4,3	3,3	30	22
4	Bleimennige	20,0	3,4	1,0	8,5	8,8	23 Pb	11 Pb
5	Bleiweiß	21,1	1,7	1,4	5,2	5,1	21 Pb	10 Pb
6	Zinkweiß	48,2	1,5	1,6	8,8	8,8	23 Zn	22 Zn
7	80 Lithopone + 20 Zinkweiß	39,4	1,3	1,7	8,8	8,9	22 Zn	22 Zn

Abb. 4. Wasserlöslichkeit verschiedener Anstriche bei Zimmerlagerung.

von Baisch und Werner ausgearbeiteten, noch nicht veröffentlichten Verfahren auf ein neutrales Ausgangswasser (pH = 7) umgerechnet. Außerdem wurde der Aschengehalt der wasserlöslichen Substanz ermittelt; bei den basischen Pigmente enthaltenden Farben ist in der Tabelle der im Wasserlöslichen gefundene Pb- und Zn-Gehalt angeführt, in diesen Fällen waren die Aschengehalte natürlich erheblich höher als die angegebenen Metallgehalte.

Die Auswertung dieser Versuchsreihe läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Einfluß der Bindemittelzusammensetzung. Verdünnungsmittelzusatz bewirkt eine Auflockerung des Anstrichs und damit Erhöhung des wasserlöslichen Anteils. Durch Standölsatz bis zu 20% Standöl zu 80% Leinöl wird keine nennenswerte Verbesserung erzielt.

2. Einfluß verschiedener indifferenten Pigmente. Die wasserlösliche Substanz enthält freie Spaltsäuren, die Menge des Wasserlöslichen wird beeinflusst durch im Pigment wahrscheinlich vorhandene wasserlösliche Salze; auch die im Sikkativ enthaltenen Metalle gehen zum Teil mit in Lösung.

3. Einfluß basischer Pigmente. Die wasserlösliche Substanz ist nicht kleiner als bei den indifferenten Pigmenten. Mit Ausnahme von Bleiweiß sind die in Lösung gehenden Säuren durch den basischen Bestandteil des Pigments vollständig neutralisiert. Zinkweiß und zinkweißhaltige Mischpigmente verhalten sich gleich, bei ihnen lösen sich hauptsächlich Zinkseifen, mit zunehmendem Anstrichalter verändert sich die Löslichkeit der Zinkseifen nicht. Im Gegensatz dazu ist das Wasserlösliche bei 2tägigen Mennigeanstrichen besonders hoch, nach 28 Tagen sinkt es aber beträchtlich, parallel damit geht auch die Löslichkeit der Bleiseifen zurück. Bleiweiß zeigt dieses Verhalten nicht so ausgeprägt wie Bleimennige, durch seine geringere Basizität vermag Bleiweiß die entstehenden freien Säuren nicht so schnell zu neutralisieren wie Bleimennige.

Die Versuche haben eindeutig bestätigt, daß unabhängig von der Wahl des Pigments in allen Leinölanstrichen wasserlösliche Stoffe entstehen, deren Menge ansteigt, wenn während der ersten Trocknungsperiode ungünstige Wetterverhältnisse auf den Film einwirken. Dabei ist für die Haltbarkeit der Anstriche die Feststellung von Bedeutung,

⁴⁾ Korros. u. Metallschutz 11, 42 [1935].

daß nach dem Entfernen der wasserlöslichen Bestandteile durch Auswaschen beim weiteren Lagern des Films an der Luft sich stets von neuem wasserlösliche Stoffe bilden, deren Menge wiederum von den Witterungsbedingungen abhängig ist.

D'Ans vertritt den Standpunkt, daß die wasserlöslichen Verbindungen die Haltbarkeit des Anstrichs praktisch nicht beeinflussen. Das trifft sicherlich solange zu, als die Anstriche unter günstigen Bedingungen trocknen können und soweit sie keinen starken Feuchtigkeitsbeanspruchungen ausgesetzt sind. In der Praxis ist es vielfach aber gar nicht möglich, Außenanstriche nur bei gutem Wetter durchzuführen, außerdem kann jederzeit kurz nach dem Streichen ein Wetterumschlag eintreten. Nach den oben geschilderten Erfahrungen ist deshalb dagegen zu folgern, daß in solchen Fällen ein hoher Gehalt an wasserlöslichen Stoffen die Lebensdauer der Anstriche nachteilig beeinflußt. So wird man z. B. die schnellere Zerstörung der der Wetterseite zugekehrten Anstriche zum großen Teil mit auf das Auswaschen wasserlöslicher Verbindungen zurückführen müssen.

Abgesehen davon, daß die Beschaffenheit des Films grundlegend verändert wird, wenn die Säuren während der weiteren Alterung in ihm verbleiben, kann zwischen Film und Untergrund eine Reaktion eintreten, die sowohl auf den Anstrich ungünstig einwirkt, als auch die Korrosion des Metalluntergrundes fördert. In Rostschutzfarben sollten deshalb zur Neutralisation der freien Säuren stets ausreichende Mengen basischer Farbkörper vorhanden sein. In den Fällen, in denen der Regen nur kleine Mengen löslicher Filmsubstanz auswäscht, wird durch die Lösung der Säuren im vom Anstrich aufgenommenen Quellungswasser

ihre vollständige Verteilung bewirkt, sie gelangen auch an Stellen, an denen normalerweise nur geringe Mengen Säuren im freien Zustande vorhanden sein können. Vielleicht beruht die rostschützende Wirkung des Bleimennigegrundanstrichs, der selbst die entstehenden Säuren vollständig neutralisiert, überhaupt nur darauf, daß er infolge seines außerordentlich geringen Wasseraufnahmevermögens verhindert, daß saures Quellungswasser, z. B. aus den Deckanstrichen, bis an den Untergrund gelangt.

Die alte Malererfahrung, daß man bei schlechtem Wetter nicht streichen darf, müßte also noch mehr beachtet werden, als es vielfach geschieht. So begrüßenswert die Bestrebungen an sich sind, das Malergewerbe während der Wintermonate ausreichender als früher zu beschäftigen, so sollte trotzdem während der schlechten Jahreszeit die Ausführung von Außenanstrichen möglichst vermieden werden, damit die anfangs geschilderten Fehlschläge sich nicht wiederholen, denn gerade jetzt können wir uns solche Rohstoffvergeudung nicht leisten.

Der Wissenschaft erwächst eine neue Aufgabe, nämlich Methoden zu finden, die den Einfluß der Witterungseinwirkungen auf die Filmbeschaffenheit weitgehend aufheben, und zwar dadurch, daß man die Abbauprozesse beim Filmtrocknen in ganz bestimmte Bahnen lenkt, so daß die Entstehung anstrichschädigender Stoffe, wie z. B. wasserlöslicher Bestandteile, auf ein Minimum reduziert wird. Zur Lösung dieses bei der derzeitigen Leinölknappheit besonders wichtigen Problems ist es allerdings erforderlich, daß der Verlauf der uns zum größten Teil noch unbekannten chemischen Vorgänge eine weitere Klärung findet. [A. 89.]

Der Abbau der Cellulose bei den Nitrierungs- und Denitrierungsprozessen.

Von S. ROGOWIN und M. SCHLACHOVER.

Staatliches Zentrallaboratorium für Nitrocellulose, Moskau.

(Eingeg. 2. Mai 1935.)

Die Frage über den Abbau der Cellulose bei den Nitrierungs- und Denitrierungsprozessen ist theoretisch und praktisch wichtig. Die Anforderungen an die Viskosität der Ausgangscellulose hängen in bedeutendem Maße von der Art und Intensität des Abbaus dieser Cellulose bei den wichtigsten technischen Prozessen ab.

Zur Beantwortung dieser Frage ist die mehrfach beobachtete Erscheinung der Nivellierung der Viskositäten der Ausgangscellulose in den einzelnen Stadien des technischen Prozesses aufzuklären (1). Okada (2) schloß, daß bei der Nitrierung unter milden Bedingungen fast kein zusätzlicher Abbau der Cellulose stattfindet. Diese von einer Reihe anderer Forscher erkannten Ergebnisse sind jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, nicht ganz zuverlässig. Folgende Faktoren sind aufzuklären:

a) Der Abbaugrad der aus Nitrocellulose regenerierten Cellulose (denitrierte Nitrocellulose) im Vergleich zum Abbaugrad der Ausgangscellulose.

b) Der Einfluß der Viskosität der Ausgangscellulose auf die Viskosität der erhaltenen Nitrocellulose und der denitrierten Nitrocellulose.

Die Bestimmung des Abbaugrades bietet jedoch große Schwierigkeiten; die üblichen Methoden — Bestimmung der Viskosität der 1—2%igen Kupferamminlösungen, Bestimmung der Kupferzahl, Hydrolysezahl und Jodzahl (3—) können zurzeit nicht als hinreichend zuverlässig betrachtet werden. Auch 1%ige Kupferamminlösungen der Cellulose zeigen noch eine mehr oder minder ausgeprägte Strukturviskosität. Die bedeutend niedrigere Viskosität gleichkonzentrierter Lösungen der regenerierten Cellulose kann daher nicht nur durch Erhöhung des Abbaugrades (d. h. Verminderung der Länge der Hauptvalenzketten), sondern auch durch Sinken oder vollständiges Verschwinden der Strukturviskosität erklärt werden.

Das Vorhandensein von Strukturviskosität in 1%igen Kupferamminlösungen der Ausgangscellulose kann sehr leicht experimentell bewiesen werden (in heteropolaren Lösungen ist die Möglichkeit der Strukturierung bedeutend größer) (4) durch die Erniedrigung des Wertes η_{sp}/c bei Bestimmung der Viskosität einundderselben Lösung bei wachsenden Drucken p (s. Tabelle 1).

Die Bestimmung der Strukturviskosität erfolgte im Viscosimeter von Ubbelohde (5) mit verschiedenem Durchmesser (beim Arbeiten mit Lösungen von verschiedener Viskosität); p = Druck in cm WS; t = Ausflußzeit in s; η = Viskosität in Poisen; gr = Geschwindigkeitsgefälle. Die Größe der Strukturviskosität wird nach Rabinowitsch und Passynski (6) durch die Tangente des Winkels charakterisiert, welchen der Logarithmus des Geschwindigkeitsgefälles mit der X-Achse bildet.

Die Kupferamminlösungen der aus Nitrocellulose regenerierten Cellulose besitzen fast keine Strukturviskosität; z. B. ist die Strukturviskosität der 2%igen Lösung der regenerierten Cellulose 10mal geringer als die der 1%igen Lösung der entsprechenden Ausgangscellulose. Ähnliche Daten über das Vorhandensein von bedeutender Strukturviskosität in 1%igen Kupferamminlösungen der Cellulose und fast vollständige Unveränderlichkeit von η_{sp}/c in gleichkonzentrierten Lösungen der Kupfer- und Viscoseseide wurden auch von Sakurada (20) erhalten, der daraus unbegründete Schlußfolgerungen über die Unmöglichkeit der Bestimmung der Größe der Hauptvalenzketten durch die Bestimmung der Viskosität von sogar verdünnten Kupferamminlösungen zog. Zur Bestimmung des Abbaugrades der Cellulose auf Grund der Viskositätsmessungen von Kupferamminlösungen müssen allerdings solche Konzentrationen verwendet werden, die noch keine Strukturierung aufweisen. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der Arbeit mit 0,25%igen Kupferamminlösungen das Produkt η_{sp}/c im wesentlichen unverändert