

der Farben des Spektrums und deren Wellenlänge. Es fällt auf, daß das Trocknen von Standöl im einfarbigen Licht außerordentlich verzögert wird gegenüber angeriebener Druckfarbe, angenommen bei weißem Licht, bei welchem das Standöl schneller trocknete als die Schwarzfarbe. Zweifellos ist diese Erscheinung für die Erklärung der chemischen Vorgänge nicht ohne Bedeutung, doch sind hierzu noch eingehendere Versuche notwendig.

2. Einfluß der Luft

Es herrscht allgemein die Ansicht, daß ohne Sauerstoff eine Filmbildung bei Leinöl nicht oder nur unvollkommen möglich ist. Die Bildung der Peroxyde von trocknenden Ölen wird für unerlässlich gehalten; und man hört oft sagen, daß wohl beim Standölkochen kein Luftsauerstoff nötig sei, daß eine Polymerisation und Kondensation auch ohne Sauerstoff erfolgen könne, aber daß beim Druck oder beim Anstrich unbedingt Sauerstoff hinzutreten müsse, um einen trockenen Film zu bekommen. Für das graphische Gewerbe ist die Klärung dieser Frage von größter Bedeutung; liegen doch die bedruckten Bogen fast immer im Stapel und müssen bei ganz ungenügendem Luftzutritt durchtrocknen.

Wir führten auch hier zunächst den einfachsten Versuch aus. Die auf schon beschriebene Weise hergestellten Abzüge wurden wiederum in zwei Glaskolben gebracht. Ein Kolben ist mit Luft gefüllt, der zweite mit Sauerstoff, der dritte mit CO₂.

	Schwarz- farbe ohne Trocken- stoff	Schwarz- farbe m. 1 % Coli- noleat	Strenges Standöl
Drucke im geschlossenen Kolben. Luft	24 Tage	7 Tage	18 Tage
Drucke im geschlossenen Kolben. Sauerstoff	26 Tage	6 Tage	6 Tage
Drucke im geschlossenen Kolben. CO ₂	50 Tage	7 Tage	20 Tage

Selbstverständlich stoßen wir auf die Tatsache, daß der Trockenvorgang in Sauerstoff schneller verläuft, als in der Luft. Aber es ist doch sehr überraschend, daß Filmbildung auch in CO₂-Atmosphäre eintritt. Nach den herrschenden Ansichten über den Ablauf des Trocknens wäre die Anwesenheit von Sauerstoff unbedingt notwendig. Ohne Sauerstoff kann wohl Kondensation und Polymerisation eintreten (Standöl), aber die Möglichkeit des Durchtrocknens wird verneint. Sind schon die Vorgänge des Trocknens bei Gegenwart von Sauerstoff sehr ungeklärt, dann erst recht der chemische Ablauf des sauerstoff-freien bzw. sauerstoff-armen Trocknens. Es ist fast als sicher anzunehmen, daß beim Standölkochen Kondensationen der Methylen-Gruppen stattfinden, und es hat etwas Bestechendes, auch den Träger des sauerstoff-armen Trockenvorganges in den reaktionsfähigen Methylen-Gruppen zu suchen. Der Einfluß des Sauerstoffes bei

der Filmbildung von Standöl wird nach neueren Untersuchungen⁴⁾ sicherlich überschätzt und zweifellos kommt man dem Chemismus der Standöltrocknung näher vom Gesichtspunkt einer gesteigerten Koagulationsfähigkeit aus. Für das graphische Gewerbe ist das sauerstoff-arme Trocknen von größter Bedeutung, weshalb wir es für angebracht halten, in dieser Richtung, Versuche vorzunehmen. Es müßte auch festgestellt werden, wie der Trockenvorgang in peinlichst von Sauerstoffspuren gereinigtem CO₂ oder Stickstoff verläuft, da solche Spuren auch schon u. U. wesentliche Bedeutung haben können.

3. Einfluß der Feuchtigkeit

Jeder Drucker kennt die Verzögerung des Trocknens bei Verwendung von feuchten Papieren, bei Lagerung der zu trocknenden Druckbogen in feuchten Räumen. Über die Größe des Einflusses sind sich allerdings die Wenigsten klar. Um auch hier zahlenmäßige Vergleiche ziehen zu können, haben wir einige einfachste Versuche vorgenommen. Zunächst stellten wir wiederum Drucke von Standöl-Rußfarbe sowie von einem reinen Standöl nach der beschriebenen Methode her. Wir brachten diese Drucke in verschlossene Glaskolben von 2 l Inhalt und gleichzeitig in einen Kolben ein Chlorcalcium-Röhrchen, in den anderen ein Reagenzglas mit Wasser. Der eine Kolben war dadurch praktisch wasserfrei, während der andere mit Wasserdampf gesättigt war. Durch Beobachtung der Trocknungskeime und deren Wachsen waren wir in der Lage, ohne Wechsel des Standortes oder Öffnen des Kolbens, das Trocknen einwandfrei verfolgen zu können. Folgende Werte wurden erhalten:

	Kolben wasserfrei	mit Wasser- dampf gesättigt
Standöl streng	6 Tage	20 Tage
Schwarzfarbe ohne Sikkativ	11 Tage	mehr als 68 Tage
Schwarzfarbe mit 1 % Sikkativ	4 Tage	56 Tage

Diese Zahlen beweisen deutlich, welchen verheerenden Einfluß Feuchtigkeit besitzt und wie groß ihre antikatalytische Wirkung ist. Über die chemischen Vorgänge bei Gegenwart von Wasser herrscht ziemlich Unklarheit. Es scheint uns aber, als ob die Verzögerung des Trocknens nicht durch Quellung des Filmes oder durch Lösen der Abbauprodukte hervorgerufen wird, denn ein Film ist zunächst garnicht vorhanden, auch darf die Hemmung des Trockenvermögens nicht mit der Wetterfestigkeit des Filmes verwechselt werden, was leider nur zu häufig vorkommt. Es scheint so zu sein, daß vielleicht die Kondensation und Polymerisation, nicht aber die Oxydation, außerordentlich träge verläuft, wenn Wasser zugegen ist. Es muß weiteren Versuchen überlassen bleiben, die Rolle des Wassers aufzuklären, da alle bisherigen Anschauungen nur bedingt zutreffen und angezweifelt werden können.

Eingeg. am 21. Oktober 1948 [A 178]

⁴⁾ Scheiber, diese Ztschr. 49, 21 [1936].

Zuschriften

Zum mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen

Von Dr. habil. R. OPFER-SCHAUM, Marburg.

Zum mikrochemischen Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone neben anderen organischen Substanzen geben C. Griebel und F. Weiß¹⁾ ein elegantes Verfahren an. Die Reagenslösung wird dabei als „Hängertropfen“ an einem Objektträger über das in einem „Mikrobecher“ befindliche Untersuchungsmaterial gebracht. Die nachzuweisenden Aldehyde und Ketone sollen an Krystallform und Farbe der mit mehreren Reagenzien (Semicarbazid, o-, m-, p-Nitrophenylhydrazin, m- und p-Nitrobenzhydrazid) gebildeten Verbindungen erkannt werden.

R. Fischer²⁾ bestimmte die Mikro-Schmelzpunkte der Reaktionsprodukte. Da, wie Fischer an Mikro-Fotografien von Derivaten des p-Nitrophenylhydrazins zeigt, die mit verschiedenen Aldehyden bzw. Ketonen erhaltenen Krystalle sich oft weitgehend ähneln, erscheint diese Sicherung des Nachweises durch eine physikalische Konstante unbedingt notwendig. Fischer reinigt die gebildeten Krystalle vor der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung durch Waschen mit Wasser zwischen Objekt-

träger und Deckglas. Im folgenden wird gezeigt, daß man auf einfachste Weise zu einem wirklich schmelzpunkt-reinen Derivat gelangt, wenn man sich zur Entfernung des anhaftenden Reagens der von L. Kofler und R. Wannenmacher^{4, 5)} angegebenen Methode zum „Trennen und Reinigen organischer Substanzen durch Absaugen der eutektischen Schmelze“ bedient. Die Schmelztemperaturen der so gereinigten p-Nitrophenylhydrazone einiger analytisch wichtiger Aldehyde und Ketone lagen in den meisten Fällen einige Grad höher als von Fischer und anderen Autoren angegeben. Zur weiteren Sicherung des Nachweises bestimmt man die eutektische Temperatur, d. i. den Schmelzbeginn, einer Mischung des gebildeten Hydrazons mit einer Testsubstanz⁵⁾.

Arbeitsvorschrift:

Das Untersuchungsmaterial kommt in einen „Mikrobecher“, d. i. ein Glasbechergen von etwa 10–25 mm Höhe und 10–15 mm Weite mit plangeschliffenem Rand. Über den Becher legt man einen Objektträger (Hälfte des üblichen Formats) mit dem Reagentropfen (p-Nitrophenylhydrazin gesättigt in 15proz. Essigsäure. Jeweils frisch herzustellen und zu filtrieren). Dann bringt man den Becher auf den Mikro-Schmelzpunktbestimmungsapparat von Kofler⁵⁾ oder auf das einfache Gerät zur

¹⁾ C. Griebel, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 47, 438 [1924].

²⁾ C. Griebel u. F. Weiss, Mikrochemie 5, 146 [1927].

³⁾ R. Fischer, Mikrochemie 13, 123 [1933].

⁴⁾ L. Kofler u. R. Wannenmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1388 [1940].

⁵⁾ L. u. A. Kofler: Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Berlin 1945 u. Innsbruck 1948.

Schmelzpunkt-Mikrobestimmung von *R. Opfer-Schaum*⁶⁾ und beobachtet die Hydrazon-Bildung im Hängetrophen. Bei schwerer flüchtigen Aldehyden (z. B. Formaldehyd) wird zur Beschleunigung der Krystallbildung schwach angeheizt.

Sobald sich genügend Hydrazonkrystalle gebildet haben, nimmt man den Objektträger ab und legt ihn über einen zweiten Objektträger auf dem sich ein Blättchen gehärtetes Filtrierpapier (Schleicher und Schüll Nr. 575) von etwa 18×18 mm Größe befindet. Die überschüssige Reagenslösung wird vom Filtrierpapier aufgesaugt. Durch festes Andrücken des oberen Objektträgers mit einer unten umgebogenen Flachpinzette erreicht man daß die Hauptmasse der Hydrazonkrystalle an diesem haften bleibt. Man hebt ihn ab und legt ihn über einen Objektträger mit einem frischen Filtrierpapierblättchen auf den Heiztisch des Schmelzpunktbestimmungsapparates. Dann wird erwärmt, wobei man den oberen Objektträger immer wieder fest gegen das Filtrierpapier drückt. Es wird das mit dem Ansteigen der Temperatur schmelzende eutektische Gemisch von Hydrazon und Reagensresten vom Filtrierpapier aufgenommen und so das Hydrazon schließlich in völlig reinem Zustand erhalten. Ein Wechsel des Filtrierpapierblättchens ist nicht notwendig, es genügt die Lage des oberen Objektträgers mit den Krystallen im Laufe des Erhitzens einigemale zu verändern. Einige Grade unterhalb der zu erwartenden Schmelztemperatur wird der Objektträger mit den Krystallen abgenommen.

⁶⁾ *R. Opfer-Schaum*, Südd. Apotheker-Ztg. 89, 269 [1949], s. a. Chem.-Ing.-Technik 21, 436 [1949].

Einige Kryställchen kratzt man mit der Lanzettadel ab und bringt sie auf einen Objektträger mit einigen Körnchen Phenacetin. Man legt ein Deckglas auf, vermischt durch Hin- und Herschieben desselben und bestimmt die eutektische Temperatur, d. i. den Schmelzbeginn, der Mischung.

Mit dem Rest der Krystalle nimmt man eine Schmelzpunkt-Mikrobestimmung und eventuell noch eine Mischschmelzpunkt-Bestimmung vor.

Aldehyd bzw. Keton	Eutekt. Temp. des p-Nitrophenylhydrazons im Gemisch mit Phenacetin °C	Fp des p-Nitrophenylhydrazons °C
Acetaldehyd	98	129
Aceton	110	149
Acrolein	117	160
Formaldehyd	116	184
Benzaldehyd	120	195

Glycerin (Fett) läßt sich in kleinsten Mengen sicher nachweisen. Man bringt etwas Untersuchungsmaterial mit einigen Lanzettadelspitzen Kaliumbisulfat in den Mikrobecher und erhitzt auf dem Schmelzpunktbestimmungsgerät bis etwa 180°–200°. Dann bringt man den Objektträger mit dem p-Nitrophenylhydrazin „Hängetrophen“ über das Becherrchen und erhält bei Anwesenheit von Glycerin sofort schöne gelbe Krystallnadeln des Acroleinhydrazons. Eingeg. am 10. Nov. 1949. [A 235]

Versammlungsberichte

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Goslar

Arbeitstagung des Max Planck-Institutes für Metallforschung am 2. September 1949 in Goslar

W. KÜSTER, Stuttgart: *Zur Kinetik des Aushärtungsvorganges.*

Es wird gezeigt, wie mit der auf Grund röntgenographischer Befunde entwickelten Vorstellung, nach der ein kontinuierlicher struktureller Übergang von den ersten Ansammlungen der Atome im Wirtgitter bis zur mikroskopisch sichtbaren ausgeschiedenen Phase bestehen soll, die Theorie der kritischen Dispersion wieder eingeführt worden ist. Diese gilt mit gewissen Abwandlungen für die echte Ausscheidungshärtung, aber nicht immer für die als Kalthärtung oder einphasige Entmischung bezeichneten Vorgänge, die bei Aluminium Legierungen besonders auffällig zu Tage treten. Bei Auslegung der röntgenographischen Befunde sind die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zu wenig berücksichtigt worden. Aufgabe soll es sein, aus den möglichen Deutungen der Röntgeninterferenzbilder diejenigen auszuwählen, die mit den Ergebnissen der kinetischen Forschung verträglich sind. Eine solche Deutung ist von H. Jagodzinski und F. Laves ohne Anschauung des kinetischen Sachverhalts gegeben worden. Vortr. erläuterte an einer Aluminium-Silber-Legierung, daß zwei Aushärtungsvorgänge zu unterscheiden sind; die zeitliche Änderung, z. B. der Härte, ist grundverschieden bei verschiedenen Anlaßtemperaturen. Der Theorie der kontinuierlichen Strukturentwicklung (sequence) widerspricht auch, daß der kinetische Ablauf, d. h. die Geschwindigkeit der Ausscheidung durch eine vorhergegangene einphasige Entmischung nicht beeinflusst wird. Ein weiterer Hinweis auf die Andersartigkeit der Vorgänge bei der Tieftemperaturhärtung wurde durch die Besprechung des thermochemischen Verhaltens gegeben. Beim Erhitzen bis 150° wird Wärme frei (einphasige Entmischung), darauf wird bis 180° Wärme gebunden (Rückbildung), und dann setzt in guter Übereinstimmung mit den Härte- und Leitfähigkeitsmessungen wieder Wärmenwicklung (Ausscheidung) ein. Die Theorie der sequence, wonach sich ein Zustand immer aus dem vorhergehenden in stetiger Folge entwickeln soll, trifft also gerade für die Legierungen nicht zu, an denen sie vorzugsweise abgeleitet worden ist. Um eine zuverlässige Kenntnis der Erscheinung der Aushärtung zu gewinnen, ist es unerlässlich, die Ergebnisse der röntgenographischen und der kinetischen Untersuchungen in Übereinstimmung zu bringen.

E. SCHEIL, Stuttgart: *Über Korngrenzendiffusion.*

Korngrenzendiffusion konnte bei der Diffusion von flüssigem NiS in Ni, von flüssigem Cu in Fe und von flüssigem Bi und Cu festgestellt werden. Bei Ni-NiS wurden sogar die Grenzen der Zwillinge durch die Korngrenzendiffusion belegt. Am System Cu-Bi wurde bei 650° ein Auftreten der Korngrenzendiffusion an den Kanten der Korngrenzen festgestellt. Bei 850° tritt eine vollkommene Belegung der Korngrenzen ein, und bei 1050° findet man eine starke Verbreiterung der Korngrenzen durch das eindiffundierende Bi. Über 600° tritt dabei gleichzeitig eine Oberflächendiffusion auf.

Technisch ist die Korngrenzendiffusion von Interesse, da Bi im Cu starke Sprödigkeit verursacht. Pb-Zusatz zum Bi bewirkt eine starke Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit des Bi und verringerte Sprödigkeit. Auch NiS in Ni führt zu Versprödung, und Cu in Fe gibt beim Schmieden des Fe Oberflächenrisse. Bei der Diffusion des Cu in Fe bildet sich ein Fe-Cu-Mischkrystall entlang der eindiffundierten Cu-Adern.

U. ZWICKER, Stuttgart: *Über den Einfluß von Zusätzen auf das tetragonale Gitter des γ -Mangans.*

Durch Zusätze von Germanium, Gallium oder Zink zu Mangan wird das Beständigkeitsgebiet des duktilen tetragonalen γ -Mn auf teilweise unter 700° herabgesetzt. In allen Fällen tritt anschließend an das tetragonale Gitter durch weiteren Zusatz ein kubisches Gitter auf. Der Über-

gang der tetragonalen in die kubische Phase wurde genau untersucht. Zahlreiche Debye-Scherrer-Aufnahmen an abgeschreckten Drahtproben im Übergangsgebiet des tetragonalen in das kubische Gitter ergaben stets, im Gegensatz zu früheren Annahmen, ein heterogenes Gebiet dieser beiden Phasen innerhalb eines schmalen Konzentrationsbereichs von 1–2,5 At% Zusatzmetall. In allen drei Systemen folgt der kubischen Phase eine Phase hexagonal dichtester Kugelpackung.

In den Systemen Mn-Cu, Mn-Ni und Mn-Cu-Ni wurde das Übergangsgebiet tetragonal-kubisch ebenfalls untersucht. Auch hier wurden beide Phasen nebeneinander festgestellt. Auf die besonders gute Verarbeitungsmöglichkeit der Legierungen dieses Zweiphasengebietes im System Mn-Cu-Ni wurde hingewiesen.

Aussprache:

W. Küster Stuttgart: Damit scheint es gesichert, daß das tetragonale Gitter des γ -Mn nicht homogen in das kubische Gitter der nächsten Phase übergeht, sondern daß zwischen den beiden Phasen ein heterogenes Gebiet liegt.

G. SCHRAG, Stuttgart: *Beobachtungen an flüssigen Kontaktschmelzbrücken.*

Die Untersuchung von Kontaktschmelzbrücken gibt Aufschluß über den Leitungsmechanismus der Kontakte und die Möglichkeit zur Beurteilung der technischen Verwendbarkeit eines Kontaktmaterials.

Bei Edelmetallkontakten wird in reinen Metallbrücken der Strom nur durch Elektronen transportiert; infolge des exzentrischen Abbrechens der Brücke tritt jedoch ein Materialtransport von einer Elektrode zur andern auf (Feinwanderung).

Bei Nichtedelmetallkontakten wie Cu, Ni und Co tritt bei der Brückenbildung zugleich Oxydation auf, so daß zusätzlich Ionenleitung am Stromtransport beteiligt ist. Aus der Menge des gebildeten Metalloxydes und der durchgegangenen Strommenge läßt sich das Verhältnis von Ionenleitung zu Elektronenleitung bestimmen. Diese Oxydschmelzbrücken gehen in reine Metallschmelzbrücken über, wenn der Sauerstoff-Zerfallsdruck des Metalloxydes in der Schmelzbrücke größer ist als der Sauerstoff-Druck der umgebenden Atmosphäre. Reinnickelkontakte oxydieren in normaler Luft stark und können nur in einem Medium mit weniger als 8,6 mm Hg Sauerstoff-Partialdruck benutzt werden. Andererseits gelingt es, durch Zusätze von wenig Edelmetall zu Unedelmetallkontakten (Cu mit 1% Au) eine so hohe Brückentemperatur zu erreichen, daß die entsprechenden Oxyde nicht mehr beständig sind. Bei Ni-Ag-Sinterkontakten tritt bis zu 10% Ag verstärkte Oxydbrückenbildung ein, die bei 20% Ag sehr gering wird und bei 35–40% Ag nicht mehr auftritt.

A. ROLL, Stuttgart: *Über die Beeinflussung der elektrischen Metallabscheidung durch Ultraschall.*

Schwacher Ultraschall, bei dem keine Kavitation auftritt, wirkt wie mechanische Rührung, sofern an der Elektrode Gasabscheidung erfolgt. Die entstehenden Gasbläschen werden durch den Schallstrahlungsdruck beschleunigt und steigen mit größerer Geschwindigkeit auf, wodurch die Flüssigkeit stärker bewegt und damit die mechanische Rührwirkung erklärbar wird.

Die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit kathodisch abgeschiedenen Metalls durch Ultraschall wurde an Nickel bei einer Schallfrequenz von 34 KHz und bis zu 0,3 Watt/cm² untersucht. Die Schallrichtung lag parallel zur Kathode. Es zeigte sich, daß die Stromdichtengebiete mit wachsender Schallintensität nach wesentlich größeren Werten verschoben werden. Dieses Ergebnis wurde so gedeutet, daß für das Entstehen von glänzenden Niederschlägen der mittlere Auftreffwinkel, unter dem das Ion auf die Kathode auftritt, maßgebend ist. Durch die schwingende Bewegung des Ions im Schallfeld wird dieser Winkel