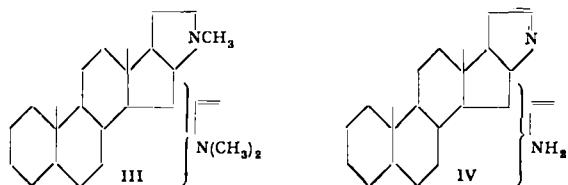


bzw. NH_2) vollständig sind. Danach enthält das Conessin einen an den Steroidkern unter Einbeziehung von C_{18} – C_{17} angegliederten N-Pyrrolidin-Ring, Conkurchin entsprechend einen Δ^1 -Pyrrolinring (III bzw. IV).



Es werden weiterhin experimentelle und theoretische Belege beigebracht, daß die seitenständigen basischen Gruppen voraussichtlich am C_9 des Steroidkerns sitzen und daß die „Conessin-Doppelbindung“ zwischen dessen C_9 und C_8 -Atom liegen könnte, so daß die Formeln für die beiden Alkaloide vollständig wären.

N. [VB 195]

GDCh-Ortsverband Frankfurt a. M.

am 14. 2. 1950

W. RIED, Frankfurt/M.: Neue Anwendungsart moderner Tuberkuloseheilmittel.

Da die neuen Chemotherapeutika PAS und TB 1 bei älteren kavernösen Lungenprozessen auf dem Blutwege nicht die Krankheitsherde erreichen, wurde mit bestem Erfolg versucht, durch Einatmen feinst gepulvter Heilmittel eine direkte Lokalbehandlung der befallenen Lungenbezirke zu erreichen. Heilmittelteilchen von $1\text{--}10 \mu$ Durchmesser schlagen sich im respiratorischen Teil der Lunge an den Schleimhäuten nieder und bewirken dort die gewünschte Bakteriostase. Ein einfacher Inhalationsapparat wurde vorgeführt

J. FISCHER, Frankfurt/M.: Zur analytischen Chemie der Phosphorsäure.

Eine vergleichende Untersuchung über die Genauigkeit der Bestimmung der Orthophosphorsäure hat ergeben, daß bei Abwesenheit störender Bestandteile beim Arbeiten unter den im analytischen Laboratorium normalerweise üblichen Bedingungen mit folgenden mittleren Fehlern gerechnet werden muß: Fällung als MgNH_4PO_4 und Verglühen: $+1,2\%$ bis $-0,4\%$. Fällen als Ammonophosphormolybdat und Titration $\pm 0,5\%$ oder Wägung $\pm 0,75\%$. Die letzten beiden Verfahren arbeiten mit einem empirischen Faktor, der von der individuellen Arbeitsweise beeinflußt wird.

Genauer und unabhängiger von der persönlichen Arbeitsweise ist die acidimetrische Titration. Bei Einhaltung der günstigsten Konzentrationsverhältnisse und Berücksichtigung des CO_2 -Gehaltes der Titrationslauge erreicht man bei elektrischer Indikation (Antimonelektrode) eine Genauigkeit von $\pm 0,3\%$, wobei die Schnelligkeit der Analyse bemerkenswert ist.

Durch Fällung oder Komplexbildung kann der störende Einfluß vieler Metallionen einfach und ohne wesentliche Einbuße an Genauigkeit und Schnelligkeit ausgeschaltet werden.

M. [VB 192]

GDCh-Ortsverband Ruhr

In Essen am 25. 5. 1950

K. HULTZSCH, Wiesbaden: Zur Chemie härtbarer Kunsthärze¹⁾.

Die Herstellung und Verarbeitung von härtbaren Kunsthärsen, z. B. von Phenol- und Aminoplasten, erfolgt durch eine fortlaufende Polykondensation, die im Gegensatz zu den Polymerisations-Prozessen in einem geeigneten Zeitpunkt unterbrochen und nach bzw. während der Formgebung fortgesetzt werden kann. Dabei ist die technisch besonders wichtige Bildung von unlöslichen und unschmelzbaren Produkten darauf zurückzuführen, daß die über „Brückenbindungen“ erfolgende Molekülvergrößerung nach drei Dimensionen hin stattfindet und von einer Vernetzung begleitet ist. Dazu kommen offenbar in hohem Maße auch Einflüsse durch Bindungen sekundärer Art.

Bei den härtbaren Härsen spielen Sauerstoff- und Stickstoff-Atome in Verbindung mit beweglichen Wasserstoff-Atomen eine grundlegende Rolle, da sie sowohl den Anstoß zum Reaktionsbeginn überhaupt geben als auch mittels Wasserstoff-Brücken eine Stabilisierung von härtbaren Zwischenprodukten ermöglichen. Man unterscheidet zwischen „eigenhärrenden“ und „indirekt härtenden“ Kunsthärsen. Die erstenen, zu denen vor allem die durch Reaktion mit Formaldehyd aufgebauten Phenolhärsen rechnen, enthalten hochreaktive, nur durch intramolekulare Wasserstoff-Brücken beschränkte Gruppen, die bei dem durch Erwärmung oder durch Säurezugabe hervorgerufenen Härtungsprozeß verschiedene Arten von Brückenbindungen liefern können. Bei der „indirekten“ Härtung erfolgt gewissermaßen eine Mischkondensation zwischen nicht selbsthärtenden Stoffen (etwa Phenol-Novolaken) und polyfunktionell wirkenden „Härtungsmitteln“. Als letztere eignen sich besonders Stoffe, bei denen die für die Kondensation kennzeichnende Abspaltung von flüchtigen Bestandteilen wie Wasser oder Ammoniak von vornherein bereits stattgefunden hat. Deshalb können sich die beiden Komponenten solcher indirekt härtender Systeme teilweise oder sogar völlig auf dem Wege einer Polyaddition miteinander umsetzen, wobei praktisch aber doch Polykondensate entstehen. Härtungsmittel dieser Art sind vor allem das Hexamethylenetetramin und gewisse Diisocyanate. In allen diesen Fällen finden wir das Zusammenspiel zwischen den Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Atomen der Ausgangsstoffe einerseits und deren beweglichen Wasserstoff-Atomen andererseits.

H. [VB 202]

¹⁾ Vgl. dazu diese Ztschr. 61, 93 [1949].

Medizinisch-Naturwissenschaftlicher Verein Tübingen

am 15. Mai 1950

K. PAECH, Tübingen: Biologische Probleme der Tiefkühlung von Obst und Gemüse.

Jedes moderne Konservierungsverfahren muß nicht nur die Erhaltung des Nährwertes, sondern auch die des vollen Genusswertes (Farbe, Konsistenz, Aroma usw.) anstreben. Bei Temperatursenkung auf -20° bis -40° gefriert der größte Teil des Wassers in den Pflanzenteilen. Hohe Gefriergeschwindigkeit ergibt dabei zahlreiche kleine Eiskristalle, die nur geringe Gewebszerstörungen, geringen Saftverlust und andere, gleichfalls ertragbare Veränderungen nach sich ziehen, während langsames Gefrieren zu wenigen, aber sehr großen Eiskristallen und damit zu unerwünschten Veränderungen führt. Erstrebenswert wäre ein „Verglasen“ des Wassers im Gewebe ohne Krystallbildung, was aber bei dem viel zu langsamem Wärmeentzug aus voluminösen Pflanzenorganen nie erreichbar sein wird. Keime von Mikroorganismen werden während der Gefrierlagerung wesentlich vermindert; nach dem Auftauen finden sie aber günstigere Wachstumsbedingungen als auf frischem Obst und Gemüse, weil die Pflanzenteile durch das Gefrieren abgetötet worden sind. Sehr auffallend ist, daß zwischen -5° und -7° oft eine viel stärkere Reduzierung der Bakterien- und Pilzkeime als bei tieferen Temperaturen beobachtet wird. Eine befriedigende Erklärung kann zunächst noch nicht gegeben werden. Eine Sterilisierung der Gefrierware durch Einwirkung von Ozon oder UV-Strahlen ist nicht erforderlich, da nach dem Auftauen rascher Verbrauch sowieso wünschenswert ist. Bereits im Augenblick des Einfrierens findet in rohem Gemüse eine merkliche Oxydation der Ascorbinsäure statt, die während der Lagerung auch bei -20° weiter fortschreitet. Diese mit außerordentlich hoher Geschwindigkeit verlaufende Oxydation ist enzymatisch beschleunigt. Um sie und andere ähnliche chemische Vorgänge während der Gefrierlagerung auszuschalten, wird das Gemüse vor dem Einfrieren zur Zersetzung der Enzyme kurz abgebrüht. Beim Obst fallen wegen seines im allgemeinen sauren Zellsaftes solche Oxydationen weniger ins Gewicht, so daß bei Auswahl geeigneter Obstsorten und nötigenfalls durch Ausschluß des Luftsauerstoffs mittels Überzug von Zucker-Lösungen alle unerwünschten chemischen Umsetzungen auch bei Anwesenheit der Enzyme ausbleiben.

H. [VB 194]

Sondertagung der GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“

am 4./5. Mai 1950 in Hamburg

Die Hamburger Sondertagung wurde veranstaltet zu Ehren der Schweizerischen Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker und -Techniker und erfolgte als Gegeneinladung auf eine Einladung der GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“ zu einer internationalen Fachtagung in Basel im Mai 1949.

Am 3. Mai wurden in einer geschäftlichen Sitzung als Fachgruppen-Vorstand wiedergewählt: Dr. E. A. Becker als Vertrauensmann und Dr. Otto Jordan und Dr. R. Köhler als stellvertretende Vertrauensmänner. Die „Fédération d'Associations de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale“ soll um Aufnahme der Fachgruppe ersucht werden.

Die Fachtagung am 4. Mai wurde im Vortragssaal des Hamburgischen Museums für Völkerkunde mit 270 Teilnehmern in Anwesenheit des Schweizerischen Vizekonsuls der Stadt Hamburg, Schulz, des Präsidenten der Schweizerischen Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker und -Techniker, Dr. Denzler, und des international bekannten Fachmannes, Dr. Blom, nebst 28 Mitgliedern der genannten schweizerischen Vereinigung sowie 4 schweizerischen Damen, des Vorsitzenden der GDCh, Prof. Ziegler, sowie zahlreicher Vertreter aus Wissenschaft und Industrie durch den Vorsitzenden der Fachgruppe, Dr. Becker, eröffnet. In seiner Begrüßungsansprache brauchte der Geehrte den Dank der Fachgruppe für die zahlreichen schweizerischen Bemühungen zum Ausdruck, die deutschen Fachkollegen mit den Fachkollegen des Auslands wieder in Kontakt zu bringen.

Begrüßungsworte an die Tagungsteilnehmer richteten nacheinander die Herren Vizekonsul Schulz im Namen der Schweizerischen Kolonie, Prof. Dr. Ziegler im Namen der GDCh und Dipl.-Ing. Flügger im Namen der Hamburgischen Lack- und Farbenindustrie. Dr. Denzler brachte den Dank der schweizerischen Delegation für die Einladung zum Ausdruck.

Ein gemeinsames Mittagessen vereinigte die Teilnehmer im festlich geschmückten Saal des „Curio-Hauses“, ein abendliches Beisammensein mit über 200 Teilnehmern im Ratsweinkeller der Stadt Hamburg. Am 5. Mai wurde auf Einladung des Vorstands der Deutschen Shell-A.G. die neue Raffinerie in Harburg besichtigt. Im Anschluß daran fand in kleinerem Kreise eine Abschiedsveranstaltung auf Einladung verschiedener Anstrichmittel-Firmen in Sagebiel's Fährhaus in Blankenese statt. Die Tagungsvorträge erscheinen ausführlich in den Zeitschriften „Angewandte Chemie“, „Farben, Lacke, Anstrichstoffe“ und der „Farbenzeitung“. Sonderdrucke davon werden dem von Dr. Blom herausgegebenen „Bulletin der schweizerischen Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker und -Techniker“ beigelegt.

A. V. BLOM, Zürich: Das mechanische Verhalten von Lackfilmen als Folge ihrer makromolekularen Struktur.

Nach Festlegung wichtiger Begriffe der Festigkeitslehre und der Makromolekularchemie werden für die deformationsmechanischen Eigenschaften von Lackfilmen modellmäßige und graphische Darstellungsmethoden erörtert.

Die bestimmenden Merkmale von Filmen, deren Strukturelemente aus linearen Kettenmolekülen bestehen, leiten sich aus den morphologischen Eigenheiten ab. Seitdem das Elektronenmikroskop individuelle Makromoleküle und ihre Lagerungsverhältnisse sichtbar zu machen erlaubt, verdichten sich bisherige Arbeitshypothesen über Beziehungen zwischen Struktur und Festigkeit zu wohlgegrundeten Theorien. An Hand einiger Beispiele (Lichtbilder) werden die Wirkungen polarer bzw. voluminöser Substituenten auf die Stärke zwischenmolekularer Kraftfelder dargestellt und Folgerungen für die Praxis abgeleitet. Anschließend streift Vortr. die Anwendung dieser Gesetzmäßigkeiten auf die Beurteilung plastizierender Zusätze.

Werden an einen Lackfilm besonders hohe Anforderungen gestellt, so genügt der physikalische Filmbildungsvorgang kettenförmiger Strukturelemente häufig nicht mehr, man muß zu chemischer Filmbildung unter Ausbildung von Raumnetzen seine Zuflucht nehmen. Die Umwandlung sekundärer Bindungsmechanismen in primäre erhöht die chemische und die mechanische Widerstandsfähigkeit. Einige praktische Beispiele demonstrieren die Ausbildung von Raumnetzen, wie Polykondensationen, Copolymerisationen, Polyadditionen, Einschiebung von Brücken. Die Festigkeit erscheint als eine Funktion des Vernetzungsgrades. Die kontrollierbare Ausbildung von Raumnetzen mit hinreichen- der Maschenweite und Segmentbeweglichkeit wird in ihrer technischen Bedeutung gewürdigt.

Deutung gewährt.

Die Deformationsmechanik vermittelt uns die Kenntnis der Beziehungen zwischen Struktur und Formänderungsvermögen. Hieraus lassen sich Gesetzmäßigkeiten ableiten, die eine systematische Herauszüchtung optimaler Filmeigenschaften ermöglichen. Allerdings wird es noch vielfältige Gemeinschaftsarbeit benötigen, um innerst nützlicher Frist zum Ziele zu gelangen.

Aussprache:

H. Arnold, Oberhausen: Die Ausführungen beziehen sich wohl vorzugsweise auf Hochpolymere ungefähr gleicher Kettenlängen. Sie stellen also gewissermaßen Modellsubstanzen dar. So ist es wahrscheinlich nicht möglich, durch selektive Extraktion weiterzukommen. Sind die Kettenlängen sehr verschieden, dann überschneiden sich zuviel Effekte. Standöl z. B. darf in diesem Zusammenhang wohl nicht zum Vergleich herangezogen werden; denn bei einem mittleren dreifachen Molekulargewicht differieren die einzelnen Anteile des Standöls bereits um mehrere Potenzen. **D. Wapler**, Bremerhaven: Sind Anhaltspunkte vorhanden, daß auch in Lackfilmen, in ähnlicher Weise wie in den Fäden, die Makromoleküle gerichtet sind, in diesem Fall parallel zur Lackoberfläche? **Vortr.**: Nur die Tatsache, daß der dünne Lackfilm bedeutender fest ist als dicke Lackfilme.

E. KARSTEN, Neheim-Hüsten: Über die Funktionen der Doppelbindungen und ihre Bedeutung für Lackrohstoffe und Filmbildung.

Die Baeyersche Spannungstheorie wurde in der Neuzeit durch quantenmechanische Vorstellungen abgelöst. Das Wesen der Doppelbindungen erklärt sich aus der Verschiedenheit der σ - und π -Elektronen, deren Eigenschaften dargelegt werden. Das besondere Verhalten der π -Elektronen erklärt die bekannten Reaktionen ungesättigter aliphatischer Verbindungen, von denen die cis-trans Isomerie, die geometrischen und energetischen Verhältnisse der isolierten und besonders der konjugierten Doppelbindungen beschrieben werden. Die Additionsreaktionen werden in ihrem Chemismus gedeutet, Hydrierungen und Oxydationen entweder auf Ionen- oder Kettenreaktionen zurückgeführt. Die Stellung der Doppelbindungen zueinander ist lacktechnisch von Bedeutung, da nur konjugierte Doppelbindungen oder solche, die durch eine Methylen-Gruppe getrennt sind, auf Autoxydation ansprechen. Die letzten begeben sich bei der Trocknung z. T. in die konjugierte Stellung. Auch bei der Verköchung von Ölen besteht diese Tendenz der Wanderung der Doppelbindungen. Besonders wichtig werden die konjugierten Doppelbindungen wegen der Möglichkeit der Diels-Alderschen Additionsreaktionen. Der Nachweis der Doppelbindungen geschieht nach bekannten Methoden, außerdem mit optischen, spektroskopischen Methoden und durch die Methoden der Bestimmung des Parachors, der Raman- und Ultraroteffekte.

Die Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Doppelbindungen in einem mehrfach ungesättigten Körper wird erörtert, obwohl zunächst erst wenige Beweise für eine solche Annahme vorliegen.

In Parallel zu den heteromolekularen Additionsreaktionen werden die Vorgänge bei der Polymerisation gesetzt. Es erscheint wichtig, Wege zu finden, die spontan weitmaschig vernetzende Lackrohstoffe herzustellen gestatten. In den Olovinen *Eibners*, in den Styresolen und in den Umesterungsprodukten von Polyvinylacetaten mit ungesättigten Fettsäuren sind diese Wege bereits beschritten.

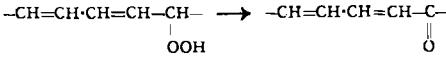
W. FRANKE, Köln: Neuere Arbeiten über die autoxydativen Primärvorgänge bei der Öltrocknung.

Rieche vertrat (1936) erstmals die Anschauung, daß durch die Nachbarschaft von Doppelbindungen „aktivierte“ Methylen-Gruppen mit O_2 unter Bildung von Hydroperoxyden reagieren. Die Auffassung ist ab 1942/43 weiterentwickelt und z. T. modifiziert worden. Es ließ sich zeigen, daß bei der Autoxydation von Linol- und Linolensäure konjugierte Dienperoxyde gebildet werden, charakterisiert durch Absorption bei 2350 Å. Nach Franke (1944) lieferten die Peroxyde bei katalytischer Hydrierung hauptsächlich Monooxy-stearinsäuren. Im Fall der Linolsäure ist nach Farmer (1943) anzunehmen, daß primär bei der Autoxydation aus der zwischen den Doppelbindungen stehenden CH_2 -Gruppe (C_{11}) ein H-Atom abgelöst wird unter Hinterlassung eines Radikals, das sich durch Resonanz mit zwei konjugiert-ungesättigten Strukturen stabilisiert:



An den C*-H-Gruppen lagert sich anschließend O₂ an. Bergström (1945) konnte bei der präparativen Aufarbeitung hydrierter Autoxidationsansätze von Linolsäuremethylester 9- und 13-Oxystearinsäure isolieren, nicht dagegen 11-Oxystearinsäure; offenbar liefern nur die konjugierten Formen II und III Hydroperoxyde. Die mit O₂-Aufnahme und (anfangs) Peroxyd-Bildung parallelgehende Jodzahlabnahme bei der Autoxidation erklärt sich dadurch, daß konjugiert-ungesättigte Säuren nach den üblichen Jodzahlmethoden eine Doppelbindung zu weniger liefern.

Sekundär bilden sich aus den Primärperoxyden durch Wasserabspaltung leicht konjugierte Dienketone (bei 2700 Å absorbierend):



Nach Farmer (1942) verläuft die Fettsäureautoxydation als Radikalkettenreaktion:

$$\text{.C}\cdot\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{.CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$$

$$\text{.CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{C}\cdot\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$$

Für den allerersten Reaktionsbeginn greifen auch *Farmer* und *Boland* auf die Vorstellung direkter Reaktion zwischen Doppelbindung und O_2 zurück, wobei sich das Di-Radikal $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ bilden soll.

OO*

Aussprach:
K. F. Schäfer, Bremen-Huchting: Die vom Vertr. abgeschwächte

H. E. Scheiber, Bremen-Huchting: Die vom Vortr. abgeschwächte Bedeutung einer fermentativen Beeinflussung des Öltrockenprozesses wegen der Gebundenheit an ein wäßriges System könnte in dem Emulsionsbinder-Technik auf Ölbasis infolge der hier gegebenen verzögerten Trocknung des Ölfilmes große technische Bedeutung haben. Da neben den reinen Kunststoff-Dispersions auch in Zukunft ölhaltige Emulsionen auf Polyester-Basis ihre Bedeutung vertreten werden, dürfte eine Weiterverfolgung der gemachten experimentellen Beobachtungen durchaus von entsprechendem praktischen Wert auch für die Anstrichtechnik sein. v. **Mikusch**, Hamburg-Harburg: Weist auf praktische Anwendung der neuen Erkenntnisse über den Verlauf der primären Autoxydation von ungesättigten Fettsäuren hin. Bei Chlorierung mittels tert. Butylhypochlorit verläuft die Anlagerung von Cl ebenso wie Autoxydation an den Doppelbindungsbereichen der benachbarten Methylen-Gruppen. Hierauf gründet sich ein neues Verfahren

W. KERN, Mai 1911. Elementarveränderungen bei der Öffnung und Schließung der Pflanzenteile.

W. KERN, Mainz: Elementarvorgänge bei der Oltrocknung.
Beim Primärakt der Polymerisation, der durch Oxydo-Reduktion ausgelöst wird, werden Radikale gebildet, die Reaktionsketten starten. Dabei wird zwischen der normalen Wachstumsreaktion und der Übertragungsreaktion unterschieden. Beim Kettenabbruch erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung eine Vernichtung von Radikalen.

Für die Formulierung des Primäraktes sind von besonderer Bedeutung: Echte Radikale können Reaktionsketten auslösen. Molekulare Sauerstoff inhibiert die Kettenreaktion durch Anlagerung an Kohlenstoffradikale. Peroxyde werden bei der Polymerisation in die gebildeten Makromolekülen eingebaut. Reduktionsmittel beschleunigen die peroxydatische Polymerisation durch vermehrte Bildung von Radikalen in einer Redoxreaktion.

Der Radikalmechanismus ergibt eine plausible Erklärung für den beobachteten Einbau der Peroxyde und für die Inhibition durch molekularen Sauerstoff. Die Polymerisationsauslösenden Redoxsysteme können durch Metallverbindungen (Siccative) katalysiert werden. Man kann Wirksamkeitsreihen dieser Metallverbindungen aufstellen.

Die Polymerisationsfähigkeit ungesättigter Verbindungen ist von deren Struktur abhängig. Die Doppelbindungen von isoliert-ungesättigten Polyenen sind reaktionsträger als diejenigen von konjugiert-ungesättigten Polyenen.

Die Radikalkettenpolymerisation führt bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff entweder zur Bildung von Hydroperoxyden oder zur Bildung von polymeren Peroxyden (alternierende Polymerisation).

Die sinngemäße Übertragung der Erfahrungen bei der Polymerisation von Vinyl-Verbindungen auf die Trocknung der Glyceride von ungesättigten Fettsäuren führt beim Leinöltyp und beim Holzöltyp zu der Annahme von Elementarvorgängen, die die Bildung eines makromolekularen Filmnetzes verständlich machen. Dabei wird die Bildung von Peroxyden, durch Redoxreaktionen und Metallredoxreaktionen ausgelöste Radikalketten, kurzkettige Wachstumsreaktionen, alternierende Polymerisation mit molekularem Sauerstoff und Kettenabbruch durch Rekombination oder Disproportionierung angenommen. Auch die sekundäre Filmzerstörung kann durch Redoxreaktionen von Peroxyd-Brücken gedeutet werden. Abschließend wurde auf bisherige Vorstellungen über die Filmbildung eingegangen.

Aussprache:

H. Arnold, Oberhausen: Wenn nach Franke die Oxydationskatalysatoren in Initial- und sekundäre Katalysatoren eingeteilt werden, dann verkörpern letztere in der Anstrichtechnik die üblichen Sikkative, während erstere vorzugsweise organische Substanzen sind, die in Farben und Lacken bisher wenig oder kaum verwendet wurden. Ein Anstrich trägt bereits im Entstehen den Keim für seine Zerstörung in sich — eine eingeleitete und nicht mehr abgestoppte Kettenreaktion. Es fragt sich, ob es möglich ist, ge- wiissermaßen negativ-wirkende Initialinhibitoren zu finden, die entweder als solche bereits vorliegen, aber erst nach einer gewissen Inkubationszeit

wirksam werden, oder sich aus den ursprünglichen Initialkatalysatoren durch Zerfall oder sonstige Umwandlung bilden. Dann könnte es u. U. möglich sein, Anstrichfilme bisher unerreichter Haltbarkeit zu erhalten. *H. E. Scheiber*, Bremen-Huchting: Die schädliche Wirkung der Sikkative auf den Stoffabbau des Ölfilmes durch geeignete neutralisierende Zusätze zu unterbinden, wurde von Prof. Dr. *J. Scheiber* etwa 1930 untersucht und in 2 Patenten verankert. Die Verfahren, einmal eine Übernebelung der trockenen Anstrichfilme mit einer Lösung von Antioxygängen in Lösungsmitteln, zum anderen die Anwendung instabiler Körper, die nach einiger Zeit durch Zerfall im Anstrichfilm als Antioxygängen wirkten, scheiterten am mangelnden Interesse der Praxis und an der grundsätzlichen Schwierigkeit einer richtigen Dosierung. — Den grundsätzlich gegebenen und überzeugenden Effekt kann man abgeschwächt deutlich an der längeren Wetter- und Lichtbeständigkeit von Alkylphenolharz-Olsystemen beobachten, wenn z. B. an die Kombination Superbeckacite 2000 mit trocknenden Ölen erinnert sei. *F. Wilborn*, Leipzig: Das Trocknen ist nicht nur chemisch, sondern auch kolloid-physikalisch zu betrachten. Metallkatalysatoren verhalten sich nicht nur graduell, sondern auch grundsätzlich verschieden. Valenzwechsel ist bei Co und Mn nachgewiesen, bei Zn und Th aber wohl ausgeschlossen. Auch die Photokatalyse erscheint wichtig. *E. Roßmann*, München: Bei Holzöl könnte das Trocknen im Prinzip ebenso verlaufen wie bei Leinöl, also keine reine Polymerisation nach eingeleiteter Peroxyd-Bildung, da Holzöl in Behältern auch nach vielen Jahren trotz teilweiser Oxydation nicht fest wird, ebenso wie Leinöl. *E. Leibnitz*, Leipzig: Bei der Trocknung der Polybutadiene (Pervinan) findet Filmbildung durch gewichtsmäßig kaum bestimmbare O_2 -Aufnahme statt. Durch Annahme eines Redox-Systems in Gegenwart von Co könnte man damit die bei Lithopone bemerkbare reversible photochemische Vergraung erklären, die bei Lanthan- und Didym-naphthenaten nicht auftreten. *Vorfr.*: Weist auf die durch Autoxidation mögliche Entstehung konjugierter Doppelbindungen hin, was sich durch Vergilbung zeige. *Leibnitz*: Vergilbungen werden hier nicht bemerkt, so daß wohl doch eine einfache Polymerisation vorliegt.

K. HAMANN, Krefeld-Uerdingen: Fortschritte auf dem Gebiet der Polyester für das Anstrichgebiet¹⁾. [VB 203]

TU Berlin

12. Kolloquium für Elektrochemie und Korrosionsforschung

am 31.8.1950

L. W. HAASE, Berlin: Korrosionsverhalten in sehr verdünnten wässrigen Lösungen III. Korrosionen bei Temperaturen unter 100°.

Die Vermutung, daß das abweichende Verhalten wässriger Lösungen bei Temperaturen über 80° auf physikalische oder physikalisch-chemische Anomalien des Wassers selbst zurückgeführt werden müssten, trifft nicht zu. Es wird dargelegt, daß die Steigerung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit allein für die Erklärung ausreicht. Die Wasserstoffpolarisation wird bei erhöhter Temperatur praktisch nicht vom gelösten Sauerstoff als Depolarisator durchgeführt, denn der atomare Wasserstoff vereinigt sich in steigendem Maße zu molekularem Wasserstoff und hebt dadurch die Überspannung auf. Der Sauerstoff geht bei höherer Temperatur aus dem echt gelösten in den pseudogelösten Zustand über. Korrosionsstrommessungen bei erhöhter Temperatur geben nur bedingt Auskunft über die Menge des in Lösung gegangenen Metalls; dieser Unterschied zwischen Stromstärke und Metallauflösung erklärt auch das Ausbleiben von Sekundärreaktionen im Gebiet des Warmwassers.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 325 [1950].

Aussprache:

R. Freier, Berlin: Nach den neuesten Forschungsergebnissen wird sich der kathodische Depolarisationsvorgang in wässriger Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff so abspielen, daß eine primär gebildete Oxydhaut bzw. Adsorptionschicht reduziert und nicht, wie bisher allgemein angegeben wird, heranfördernder Sauerstoff eine Wasserstoff-Doppelschicht oxydiert. Die Reduktion der Sauerstoff-Bedeckung der kathodischen Metallfläche dürfte mit geringerer Wahrscheinlichkeit durch Entladung von H-Ionen und anschließende Oxydation des gebildeten atomaren Wasserstoffs geben, da $MeO + 2H = Me + H_2O$ erfolgen, da, wie mehrfach bestätigt wurde, der Depolarisationsvorgang im pH-Bereich von etwa 5–12 keine Beeinflussung erfährt. Hierarch ist zu schließen, daß eine Reaktion gemäß $MeO + H_2O = Me + 2OH$ vorliegt. *W. Schwarz*, Berlin: Zum Abbiegen der Stromkurve bei höheren Sauerstoff-Gehalten wird folgende Deutung vorgeschlagen: Von einem bestimmten O_2 -Gehalt ab wird die an die Elektrode diffundierende O_2 -Menge größer als die Reduktionsgeschwindigkeit, so daß der Materialeumsatz nicht mit der Erhöhung der O_2 -Konzentration Schritt halten kann und der Stromverlauf in ein Sättigungsgebiet gerät. *F. Tödt*, Berlin: Es wäre interessant, die Temperaturabhängigkeit bis in das Gebiet der Höchstdruckkessel auszudehnen, um auf diese Weise die nur durch das Wasser allein bedingte Eisen-Auflösung abschätzen zu können. *R. Splittergerber*, Berlin: Für die durch Wasser im Höchstdruckkessel verursachte Eisenauflösung ist der pH-Wert entscheidend. Daher wird das Speisewasser von Bensonkesseln durch Ammoniakzusatz schwach alkalisch gemacht. [VB 201]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 17. April 1950

L. BUSCH, Berlin: Anteil der organischen Chemie an der Herstellung moderner Aufnahmematerialien.

Als Filmaunterlage wird man vom feuergefährlichen Dinitrofilm zu einem dem Triacetat nahe kommenden Hochacetyl übergehen. Das Auftragen der verschiedenen Schichten auf die Unterlage stößt auf Schwierigkeiten, die z. B. dadurch gelöst werden können, daß man Zwischenschichten verwendet, die sowohl zur Unterlage als auch zur photographischen Schicht einen Löslichkeitsbereich haben.

In der Sensibilisatorenchemie kann zwischen optischen, chemischen und Übersensibilisatoren unterschieden werden. In der Gießtechnik wird allmählich von natürlichen Netzmitteln auf synthetische Produkte übergegangen; dadurch ist es gelungen, Mehrschichtendüfte mit konstanter Schichtdicke von nur wenigen μ Stärke für die Einzelschicht herzustellen. Auf dem Gebiet der chromogenen Entwicklung werden die neuen von der Eastman Kodak Co. verwendeten farbigen Komponenten diskutiert: Die Komponenten weisen an der Kupplungsstelle zunächst eine Azo-Gruppe auf, die unter dem Einfluß der chromogenen Entwicklung abgespalten wird und sodann die Bildung der Bildfarbstoffe an dieser Stelle ermöglicht. Die nichtverbrauchte Komponente bildet in der Schicht dann das sog. Maskenbild, das zur Erleichterung der Kopierfähigkeit dringend erwünscht ist.

Der neue Dupont-Farbfilm enthält in der Schicht an Stelle der Gelatine einen Polyvinylalkohol, in den farbbildende Gruppen, wie sie in der Komponentenchemie verwendet werden, eingebaut sind. Ein großer Teil dieser Arbeiten der organischen Chemie wurde im Laboratoriumsmaßstab durchgeführt; sie bilden aber den Grundstock dafür, daß wir heute einen einwandfreien Farbfilm haben. R. [VB 193]

Rundschau

Der Schmelzpunkt des Urans wird von *A. Allendorfer* auf thermoelektrischem Wege mit $1090^\circ C \pm 2^\circ C$ gefunden. Bisherige Angaben der Literatur schwanken zwischen 1000 und $1800^\circ C$. Die Analyse der U-Probe gab 99,96% U, einige % Fe und Si, sowie Spuren Al und Be. — (Z. Naturforsch. 5a, 234/35 [1950]). — W. — R. (969)

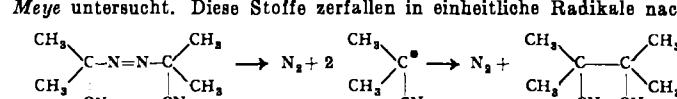
Einkristalle von Eis sind, wie *F. Roßmann* mitteilt, piezo- und pyroelektrisch kräftig erregbar. Dieser Effekt ist etwa zehn Mal größer, als der von entsprechenden Turmalin-Kristallen. Er wird jedoch oft verdeckt durch, mit ihren gleichwertigen Endflächen aneinanderliegenden, Zwillingss-Bildungen, die holozentrische Krystalle vortäuschen und sich auch wie solche verhalten. Man kann sie jedoch in die hemimorphen Einzelkrystalle aufspalten, die dann wieder piezoelektrisch sind. Durch diese polare elektrische Erregung der Eiskristalle lassen sich verschiedene meteorologische Erscheinungen, wie die hohen Feldstärken der Gewitterwolken, die Entstehung der Schneeflocken und die Kugelblitze erklären. (Experientia 6, 182 [1950]). — J. (930)

Thixotropie. Als Modellflüssigkeit zum Studium eignen sich magnetische Öle, die man durch kolloidale Aufschwemmung von Eisenpulver hoher Permeabilität in Öl erhält. Im magnetischen Feld formieren sich die Fe-Teilchen von Pol zu Pol zu Ketten. Senkrecht zu ihnen ist die Querverosität bes. stark. Die Gesamterhöhung der Viscosität kann so weit getrieben werden, daß magnetische Öle in Kupplungen mechanische Drehkräfte von 40 PS bei 3000 U/min zu übertragen vermögen. Bei ausreichender Stärke des magnetischen oder elektrischen Feldes kann die Struktur der Eisenketten zusammenhängend werden, so daß die Leitfähigkeit Werte wie bei Metallen erreicht. Analoge Erscheinungen zum magnetischen bietet das elektrostatische Öl, eine Aufschwemmung von Mehl in Petroleum oder Paraffinöl und neuerdings von MgO-Pulver in Siliconöl. Hier läßt sich die Querverosität durch Hochspannungskondensatoren von einem Tausend V ebenfalls so steigern, daß man damit elektrische steuerbare Kupplungen konstruieren kann. — (Technik 5, 173/76 [1950]). — W. — R. (988)

MoO_4^{2-} reagiert sich von p_{II} 4–6 bei Adsorption an Al_2O_3 in der Anionenreihenfolge¹⁾ vor dem Sulfat-Ion ein. Wie *K. Kühn* mitteilt, läßt sich Mo aus stark verdünnten schwefelsauren Molybdat-Lösungen durch Filtration durch Al_2O_3 und nachfolgendes Auswaschen mit verd. NH_3 bis zu 95% anreichern. Der günstigste Adsorptionsbereich liegt zwischen pH 5,0 und 5,5. (Z. analyt. Chem. 130, 210/222 [1950]). — W. (952)

Die Durchlässigkeit von Natronglas für baktericide UV-Strahlung in Abhängigkeit von Verunreinigungen hat *J. E. Stanworth* untersucht. Es gelang, weiches Natronglas mit 0,01% Eisenoxyd (als II-Oxyd) herzustellen, das bei 2537 \AA hervorragende Durchlässigkeit zeigte. Kleine Mengen S, J_2 , Ti senken die Durchlässigkeit beträchtlich, z. B. 0,15% J_2 (als KJ) bei 4 mm Dicke von 82 auf 35% und 0,002–0,005% Ti, häufig in Sanden vorkommend, merklich. (Nature [London] 165, 724 [1950]). — Ma. (940)

Der Zerfall des Azo-isobuttersäure-nitrils und Substanzen verwandter $R_1R_2C-N=N-CR_3R_4$ Struktur wurde von *K. Ziegler*, *W. Deparade* und *W. Meye* untersucht. Diese Stoffe zerfallen in einheitliche Radikale nach:



Als Beweis gilt die Addition von Sauerstoff unter Bildung von Peroxyden und die Addition der Radikale an Chloranil, wobei Tetrachlor-hydrochinon-äther entstehen. Azo-isobuttersäure-nitril ist daher ein vorzüglicher Polymerisationserreger (techn. z. B. Porophor N) gegenüber sämtlichen Äthylenen und ein Initiator für andere Radikalketten-Reaktionen der von *Kharash* beschriebenen Art²⁾. Die Radikal-Bildungs-Geschwindigkeit, d. h. die Zerfalls-Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 136 [1948].

²⁾ Vgl. ferner z. Thema diese Ztschr. 61, 178, 324 [1949], 62, 32, 372 [1950].