

die dann nur zur Hälfte besetzt wird. Die so berechneten Intensitäten stimmen mit den visuell geschätzten so gut überein, daß dieser Strukturvorschlag als gesichert angesehen werden kann. Auf Grund der Struktur, die auch das breite Phasengebiet erklärt, wird vorgeschlagen, für diese Phase an Stelle Ti_2S_3 die Bezeichnung Ti_2S_4 zu verwenden.

Bei Versuchen Präparate der Zusammensetzung Ti_2S_3 mit 2-wertigen Metallsulfiden umzusetzen ergab sich, daß nur CuS mit Ti_2S_3 eine Verbindung $CuTi_2S_4$ mit der normalen Spinelstruktur $a = 9.91 \text{ \AA}$ bildet. CrS , FeS , CoS und NiS bilden nur Mischkristalle mit einer Struktur, die man als Übergang zwischen der $NiAs$ - und der CdJ_2 -Struktur auffassen kann. Bei Präparaten mit FeS und CoS ist der Mischkristallbereich verhältnismäßig groß, beim NiS sehr klein. MnS reagiert mit Ti_2S_3 nur bei einem Verhältnis $MnS + 2 Ti_2S_3$, ebenfalls unter Ausbildung der gleichen $NiAs$ - bzw. CdJ_2 ähnlichen Struktur. Offenbar begünstigt der Einbau der Übergangselemente in das Gitter des Ti_2S_3 den Übergang in diese Strukturen.

JOSEPH FISCHER, Frankfurt/M.: *Die chemische und spektrochemische Bestimmung des Magnesiums im Gußeisen.*

Von den für die chemische Magnesium-Bestimmung im Gußeisen vorgeschlagenen Verfahren hat sich das folgende bei zahlreichen Analysen bestens bewährt:

Elektrolytische Abscheidung des Eisens an der Quecksilberkathode, Füllung des Mangans mit Zinkoxyd und Permanganat und Entfernung des Zinks sowie letzterer Verunreinigungen mit Oxin bei $pH = 4.6$. Die danach nur noch Magnesium und Alkalien enthaltende Lösung wird ammoniakalisch gemacht, das gefällte Magnesiumoxinat bromometrisch titriert.

Das exakte Einhalten der Arbeitsvorschrift ist erforderlich, nicht weil es sich um ein Kompensationsverfahren handelt, sondern weil dies für die verlustfreie Abtrennung der Vielzahl der im Roheisen möglicherweise vorkommenden Elemente unerlässlich ist. Gehalte bis herab zu 0,005 % Mg können in einem Arbeitsgang mit $\pm 3\%$ Genauigkeit in einem mittleren Bereich bestimmt werden.

Die spektrochemische Bestimmung des Mg-Gehaltes ist gleichzeitig mit der des Siliciums, Mangans, Titans und Nickels möglich, erfordert jedoch im besonderen Maße die Kontrolle der Homogenität des Probematerials. Durch die Verwendung einer Silber-Gegenelektrode an Stelle der üblichen Kohle- oder Aluminium-Elektroden gelingt es leicht, den störenden Einfluß wechselnder Si-Gehalte auszuschalten.

Die visuelle Bestimmung des Magnesiums mit dem Stahl-Spektroskop gelingt bei ausreichender Erfahrung in einem Bereich von 0,007 bis 0,25 % mit unterschiedlicher Genauigkeit.

[VB 467]

GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“

8.-10. April 1953 in Mainz

W. KERN und **H. WILLENSINN**, Mainz: *Zur Autoxydation isolierter ungesättigter Fettsäureester.*

Über die Autoxydation des Ölsäuremethylesters, die zu isomeren Hydroperoxyden führt, ist man durch die Arbeiten Farmers u. a. gut orientiert. Die Elementarvorgänge bei der Autoxydation der Linolsäureester sind nur teilweise bekannt und teils umstritten. Bolland u. a. nehmen an, daß primär Hydroperoxyde mit konjugierten Doppelbindungen entstehen. Neue Untersuchungen bestätigen dies, so daß die Anschauungen von W. Treibs, der die Bildung von Hydroperoxyden bestreitet, nicht aufrecht erhalten werden können. Die weiteren Reaktionen der Hydroperoxyde erscheinen noch nicht so durchsichtig wie ihre Bildung. Bei der Autoxydation der Linolsäureester entstehen auch bei vorsichtiger Behandlung vermutlich keine monomeren Monohydroperoxyde, sondern kompliziert gebaute Produkte noch nicht aufgeklärter Struktur.

Es wurde die Kinetik der Autoxydation untersucht, mit dem Ziel Aussagen über den Reaktionsmechanismus und die Struktur der Reaktionsprodukte machen zu können. Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung der Katalyse der Autoxydation. Die spontane Autoxydation des reinen Linolsäuremethylesters wurde verfolgt, wobei unter definierten Bedingungen die Sauerstoff-Aufnahme volumetrisch gemessen wurde (Temperaturkonstanz, konstante Lichteinwirkung, exakte Volumenmessung, Erfassung des Reaktionsbeginnes). Die Spontanautoxydation verläuft autokatalytisch. Zwischen 30 und 60 °C ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen dem Oxydationsgrad (Aufgenommene Mole O_2 /Mol Ester) und der Reaktionsgeschwindigkeit (Mole O_2 /Mol Ester/h). Der autokatalytischen Reaktion ist eine nicht katalysierte Initialreaktion vorgelagert; diese ist nicht durch einen Peroxyd-Gehalt des Esters, der unter reinstem Stickstoff destilliert wurde, bedingt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Autoxydation ergeben sich Aktivierungsenergien für die Initialreaktion (13000 cal/Mol) und für die autokatalytische Reaktion (18000 cal/Mol).

Unter plausiblen Voraussetzungen läßt sich die experimentell gefundene Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Oxydationsgrad ableiten.

Viele Autoxydationen lassen sich durch Peroxyde katalysieren, wobei die katalytische Wirkung von der Konstitution der Peroxyde abhängig ist, wie dies früher beim 2-Chlorbutadien beobachtet wurde. Dies ist auch beim Linolsäuremethylester der Fall. Einige Hydroperoxyde und Benzoylperoxyd beschleunigen die Autoxydation stark; die bisher untersuchten Dialkylperoxyde zeigen dagegen keine Wirkung.

Die Kinetik der Katalyse durch zugesetzte Hydroperoxyde entspricht vollständig der Autokatalyse der Spontanautoxydation. Man ist also berechtigt anzunehmen, daß das autokatalytisch wirksame, durch Autoxydation entstehende Peroxyd der Spontanautoxydation ebenfalls Hydroperoxyd-Struktur besitzt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von USA-Autoren, die die primäre Bildung von Hydroperoxyden bei der Autoxydation von Linolsäuremethylester bewiesen haben.

K. WEKU A und **J. BERGMANN**, Berlin: *Versuche über die Synthese trocknender Öle.*

Es wurden Versuche angestellt, um aus organischen Verbindungen mit längeren Kohlenwasserstoffketten durch Chlorierung und Entchlorierung trocknende Öle zu erhalten. Grundlegende Untersuchungen an chloriertem Stearin und seinem Methylester studierten die Methoden der Chlorwasserstoff-Abspaltung, thermisch oder mit alkalischen Mitteln. Lösliche, ungesättigte Produkte ergab lediglich die HCl-Abspaltung mit wässriger Kalilauge.

Am besten war die Chlor-Abspaltung mit Zink in Zinkchloridlösenden organischen Lösungsmitteln. In alkoholischen Lösungen wurden Jodzahlen bis etwa 100 erzielt. Wie sich aus der Chlor-Abnahme berechnen läßt, werden vornehmlich die in den ersten 2-3 h gebildeten Doppelbindungen nicht völlig von der Jodzahl erfaßt. Da Wurtzsche Synthesen nicht nachzuweisen waren, befinden sich die fehlenden Doppelbindungen vermutlich nahe der Carboxyl-Gruppen. Völlige Chlor-Abspaltung erreicht das Verfahren nicht.

Die Methode wurde darauf auf chloriertes Stearin-Triglycerid in Dioxan gelöst angewandt. Es ergaben sich mittelviscose Öle mit Gesamtjodzahlen über 200 und restlichem Chlor-Gehalt von etwa 10 %, die unter Sauerstoff-Aufnahme trockneten. Ferner wurden die Triglyceride der Stearinäure und synthetischer Fettäure der Paraffinoxidation sowie Olivenöl in Öle mit einer Trockendauer von 3-6 Tagen übergeführt. Ceresin ergab ein Öl, das in 18 h trocknete. Sikkativierung verkürzte die Trockendauer auf 3 1/2 h. Wie zuletzt am tertiären Amin ($C_{18}H_{37}$)₃N gezeigt wurde, dürfte das Verfahren geeignet sein, beliebige organische Verbindungen mit längeren gesättigten Kohlenwasserstoffketten in Sauerstoff-aktive, trocknende Öle zu überführen, die harte, hochglänzende, völlig kugelfreie und elastische Filme bilden.

K. HAMANN, Stuttgart: *Aufgaben und Ziele des Forschungsinstituts für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart.*

Die Gründung des Instituts durch den Mineralfarben-Verband und den Verband der Lackindustrie, unterstützt durch den Bund und die Länder, ist allgemein begrüßt worden. Das Aufgaben-gebiet des Forschungsinstitutes erkennt man am besten, wenn man sich überlegt, wo heute die Lackindustrie steht. Vergleicht man die Lackindustrie mit anderen Zweigen der chemischen Industrie, wie der Industrie der Kunststoffe oder Kunstfasern, so erkennt man einen grundlegenden Unterschied. Diese Industrien sind erwachsen auf der Basis wissenschaftlicher Arbeiten der letzten Jahrzehnte. In der Lackindustrie ist die Entwicklung anders verlaufen. Sie ist aus dem Meisterbetrieb der vergangenen Jahrhunderte entstanden. Die Grundlage des Meisterbetriebs ist die empirisch gewonnene Erfahrungstatsache. Aus diesem Grunde ist eine wissenschaftliche Bearbeitung der Probleme des Lack-, Anstrich- und Pigmentgebietes notwendig. Bearbeitet werden sollen vornehmlich allgemeine Fragestellungen, die einen größeren Kreis interessieren. Die vorgesehenen Arbeiten lassen sich in folgende Gruppen einteilen: Pigmente, Lackrohstoffe, Lacke und Anstrichstoffe, Prüfverfahren, Anwendungstechnik und Verar-

beitungsmethoden. Auf dem Pigmentgebiet werden sich die Arbeiten mit den Grenzflächenerscheinungen, den elektrischen Erscheinungen an Pigmenten und der Wechselwirkung zwischen Licht und Pigmenten und vor allem mit dem Zusammenhang zwischen Pigment- und Film-eigenschaften befassen. Die Synthese neuer Lackrohstoffe ist nicht die Aufgabe des Instituts. Arbeiten an Lackrohstoffen sollen insoweit durchgeführt werden, um die Grenzen ihrer Anwendung festzustellen und die Verarbeitungsbedingungen zu verbreiten. Das Institut arbeitet keine Rezepte aus. Auf dem Gebiet der Lacke und Anstrichstoffen werden allgemeine Fragen wie z. B. die Abhängigkeit der Oberflächen- und Innenstruktur der Filme von der Zusammensetzung und den Arbeitsbedingungen behandelt. Besondere Prüfverfahren sollen bearbeitet werden. Erwünscht sind Schnellmethoden, die ohne großen Aufwand reproduzierbare Zahlenwerte liefern. In Bezug auf die Anwendungstechnik bearbeitet das Institut das elektrostatische Spritzen, das Flammenspritzen und das Heißspritzen. Durch die Arbeiten des Instituts soll der Nachwuchs für interessierte Industrien ausgebildet werden. Eine wichtige Aufgabe sieht das Institut in der Pflege der Beziehungen zu Forschungs- und Untersuchungslaboratorien, die auf gleichen oder ähnlichen Arbeitsgebieten tätig sind.

H. HÖNEL, Graz: Neue Wege in der Anstrichtechnik.

Vortr. will, wenigstens bei industriell verarbeiteten Einbrennlacken usw. die mehr oder weniger teuren, gesundheitsschädlichen und feuergefährlichen organischen Lösungs- und Verdünnungsmittel durch Wasser ersetzen. Er verweist zunächst auf ältere, teils von ihm entwickelte Verfahren, die als Wegbereiter zur Lösung des Problems anzusehen sind. Mit Hilfe der sog. Alkylphenolharze gelang ihm seinerzeit eine Art Synthese zwischen härtbaren Phenolharzen und trocknenden Ölen oder diese enthaltenden Alkydharzen, wodurch gleichzeitig sehr harte und elastische Einbrennlackierungen erzielt werden konnten. Den Alkylphenolharzen vergleichbar sind mit Monoalkoholen teilweise verätherte Phenol(poly)alkohole (A. Greth) und diesen wieder die lacktechnisch verwendeten Harnstoff- und Melaminharze.

Spätere Versuche des Vortr. führten zur Kombination von Resolen (Phenolalkoholen) oder z. B. Dimethylol-Harnstoff mit höhermolekularen Hydroxyl-reichen Verbindungen (Polyestern). Namentlich primäre Hydroxyl-Gruppen in angemessener Zahl (etwa 3-6 je 1000 Einheiten) bewirken einerseits Verträglichkeit mit den genannten härtbaren Methylol-Verbindungen, verstärken andererseits stets entscheidend deren härtende Funktion. Vortr. führt dies und andere Tatsachen auf wechselseitige Polyverätherung zwischen der härtenden und plastifizierenden Komponente zurück.

Von diesem Verfahren zu wasserlöslichen Produkten war es nur ein Schritt. Mindestens die Molekel der plastifizierenden Komponente wird mit wenigstens einer Carboxyl-Gruppe ausgestattet und ist dadurch, unterstützt durch die zahlreichen Hydroxyl-Gruppen, zur Bildung wasserlöslicher Seifen des Ammoniaks oder anderer starker wasserlöslicher Stickstoffbasen befähigt.

Das Hauptproblem, die Erzielung einer gleichmäßigen Benetzung und eines guten Verlaufes, wird vor allem durch Einführung langerer Hydroxyl-freier Ketten und von Kohlenwasserstoff-Resten überhaupt, insbes. in die Molekel der plastifizierenden Komponente, gelöst.

Die Mitverwendung einer untergeordneten Menge eines mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren organischen Lösungsmittels (bis 10 %), das die weitgehende Verdünnbarkeit mit Wasser vermittelt, soll als entschuldbarer „Schönheitsfehler“ angesehen werden.

Vortr. benennt das Vereinigungsprodukt von härtender und plastifizierender Komponente „Resydrin“ (W. Z.), das erst durch Zusatz der 3., der basischen Komponente, das wasserlösliche „Resydrol“ bildet. Während Resydrin (207) bei kühler Lagerung ziemlich lange praktisch unverändert bleibt, ist Resydrol nur sehr beschränkt lagerfähig. Statt Ammoniak können eventuell vorteilhaft auch andere, heute leicht zugängliche Stickstoffbasen Verwendung finden, wie die verschiedenen Methylamine oder Alkyloamine, die unter Umständen noch bessere Wasserlöslichkeit herbeiführen.

Abgespaltener Formaldehyd verzehrt, namentlich beim Einbrennen, Ammoniak als auch prim. und sek. Amine, wodurch Säuregruppen frei werden. Man kann daher die Härtung, die bei der Resol-Kombination „Resydrin 207“ bei mindestens 160° (15 min) vorgenommen werden muß, durch Zugabe von Ammoniumsalzen stärkerer Säuren positiv beeinflussen.

Die eingearbeiteten „Resydrin“-Filme zeichnen sich durch eine ungewöhnlich gute Haftfestigkeit aus, ein Umstand, der zunächst einmal die Verwendung von Resydrin 207 für Grundierungen nahelegt.

Es versteht sich, daß der zu lackierende Gegenstand von Fettstoffen sorgfältig befreit sein muß, um unliebsame Störungen zu verhüten. Auch in anderer Beziehung muß der sonderbaren Natur des vorherrschenden Lösungsmittels, dem Wasser, gehörende Rechnung getragen werden.

W. SANDERMAN, Reinbeck: Wandlungen in Produktion und Verwendung von Kolophonium und Terpentinöl.

Die Weltproduktion an Kolophonium beträgt etwa 600-700000 t. Davon entfielen 1950 auf USA 440000 t, Frankreich 50000 t, Portugal 38000 t, Spanien 30000 t, Mexiko 23000 t und Griechenland 9000 t. Die teure, arbeitsintensive Erzeugung von Balsamkolophonium geht stark zugunsten von Extraktharz und in Zukunft von Tallharz zurück. So wurden 1936 in den USA ca. $\frac{2}{3}$ Balsamkolophonium und $\frac{1}{3}$ Wurzelharz erzeugt. 1951 hingegen schon $\frac{2}{3}$ Wurzelharz und nur noch $\frac{1}{3}$ Balsamkolophonium. Die Erzeugung von Tallöl (Nebenprodukt der Sulfatzellstoff-Industrie mit ca. 35-65 % Harzsäure) stieg in den USA von ca. 25000 t (1939) auf ca. 200000 t (1950). Da in etwa 15-20 Jahren der Vorrat an harzreichen Stubben erschöpft ist, ist mit einem baldigen Rückgang der Wurzelharzerzeugung zu rechnen. Hingegen läßt die starke Zunahme der Sulfatzellstoff-Erzeugung (USA 1925: ca. 0,5 Mill. t, 1947: ca. 6 Mill. t Sulfatzellstoff) stark zunehmenden Anfall von Tallöl erwarten. Neuartige Destillationsverfahren ermöglichen eine nahezu vollkommene Trennung des Tallöls in Harz- und Fettsäuren. Die stürmische Entwicklung der Kunststoffindustrie (USA 1934: ca. 50000 t, 1947: ca. 600000 t) hat nicht zu einer Einschränkung des Kolophoniumverbrauchs geführt. So betrug in den USA der Mehrverbrauch an Kolophonium im Jahre 1950/51 gegenüber 1949/50: chemische und pharmazeutische Industrie 22 %, Harzester und Kunstharze 60 %, Lacke und Farben 10 %, Papierleime 25 %, Kautschukindustrie 70 %, Seifenindustrie 25 %. Die Gesamterzeugung an Terpentinöl schwankte in den letzten 20 Jahren nur wenig. Der Anteil an Balsamterpentinöl ist gegenüber Holz- und Sulfatterpentinöl stark zurückgegangen. So waren an der gesamten Terpentinöl-erzeugung der USA mengenmäßig beteiligt: 1936: Balsamterpentinöl 76,1 %, Holzterpentinöl 19,3 %, Sulfatterpentinöl 3,6 %, 1950/51 hingegen Balsamterpentinöl 38,4 %, Holzterpentinöl 33,4 %, Sulfatterpentinöl 27,4 %. Die Verwendung von Terpentinöl als Lösungsmittel für Lackprodukte und Wachse nahm stark ab, die als Rohstoff für Schädlingsbekämpfungsmittel und dergl. dagegen zu.

[VB 463]

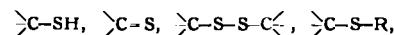
Chemisches Kolloquium der TH. Braunschweig

am 17. Dezember 1952

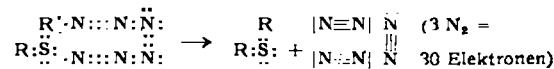
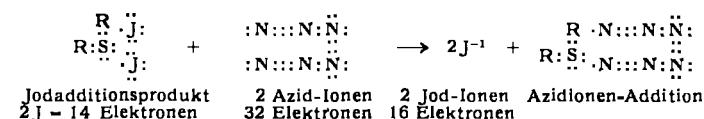
F. v. BRUCHHAUSEN, Braunschweig: Untersuchungen in der Furocumarin-Reihe (vgl. Mitteilg. d. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 22, 95 [1952]).

W. AWE, Braunschweig: Die Jodazid-Reaktion: Versuch zur Deutung des Reaktionsverlaufes im Sinne der Elektronentheorie der Valenz.

Bei der äußerst langsam verlaufenden, aber durch S⁻² katalysierten „Jod-Azid-Reaktion“: J₂ + 2 NaN₃ → 2 NaJ + 3 N₂ läßt sich folgende Reihe organischer Verbindungen aufstellen¹⁾:



in der die katalytische Wirksamkeit von links nach rechts abnimmt. Unter Bezugnahme auf die „Ein-Elektronen-Bindung“, wie sie im Phosphor(V)-chlorid²⁾ und in den Alkyl-jodid-dichloriden angenommen wird³⁾, ist eine Deutung der katalytischen Wirksamkeit des Schwefels möglich:



¹⁾ W. Awe, Mikrochemie u. Mikrochim. Acta 38, 574 [1951].

²⁾ Hollermann-Wiberg: Anorgan. Chem.; de Gruyter, Berlin, 30/31. Aufl., S. 253.

³⁾ Klages: Organ. Chemie; de Gruyter, Berlin, S. 29/30.