

synthetisiert, um eine Oxydation des Fe^{II} zum Fe^{III} zu vermeiden. Durch chemische Methoden und das Verschwinden des charakteristischen Maximums bei 454 μm konnte einerseits der Beweis erbracht werden, daß in den Gläsern Fe in zweiwertigem Zustand vorliegt und andererseits gezeigt werden, daß die Blaufärbung in der Tat einer Resonanz von Fe^{II} und Fe^{III} zuzuschreiben ist.

P. NEY, München: Reaktionen im festen Zustand beim Erhitzen von Glimmer-Kalk-Gemischen.

Glimmer-Kalk-Gemische mit Mischungsverhältnissen von 4:1, 1:2 und 1:8 wurden im Bereich von 500–1200 °C erhitzt und auf ihre Reaktionsprodukte untersucht. Oberhalb 800 °C konnte kein Glimmer mehr nachgewiesen werden, eine Identifizierung der Reaktionsprodukte war nicht möglich. Dagegen gelang eine Analyse für tiefere Temperaturen und ergab etwa folgendes Bild für den Reaktionsverlauf: Bildung von Leuzit aus Glimmer, β - Ca_2SiO_4 aus Kalk und SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_4$ aus Leuzit, Wollastonit aus Kalk und Kieselsäure, Kalsilit aus Leuzit und Kalk, Anorthit, Bildung von Tricalciumaluminat und weiterer kalkreicher Reaktionsprodukte. Die Reaktionsabläufe wurden durch thermodifferentialanalytische Messungen untersucht.

K. H. WEDEPOHL, Göttingen: Einige Untersuchungen zur Geochemie des Bleis.

Die experimentelle Untersuchung der Pb-Gehalte gelang mit Hilfe einer speziell entwickelten spektralanalytischen Methode. Bei Verwendung der Spektrallinien 283,3 μm für Pb und 289,7 μm für Bi als Eichsubstanz konnte eine Nachweisempfindlichkeit von etwa 10⁻⁴ % Pb erzielt werden. Eine Anreicherung von Pb konnte in folgenden Mineralen festgestellt werden: Magnetite und Ilmenite, Biotite und Muskovite, Orthoklas, Feldspatoide und Zeolithe. Auch Meteorite weisen einen etwas erhöhten Pb-Gehalt auf. Diese Anreicherungen können aus den kristallchemischen Koordinationsverhältnissen des Bleis (8 mit O und 6 mit S) verstanden werden. Die Untersuchung des Pb-Gehaltes der Gesteine ergab einen leichten Anstieg des Pb-Gehaltes von den ultrabasischen zu den sauren Gesteinen. Wie der Vergleich von Sedimenten und Eruptivgesteinen beweist, ist der integrale Pb-Haushalt zwischen beiden ausgeglichen.

C. D. WERNER, Halle/Saale: Anwendung und Genauigkeit der polarographischen Alkalibestimmung in den Silicatanalysen.

Für die Alkalibestimmung in Silicaten wird folgendes Verfahren empfohlen: $(\text{HClO}_4 + \text{HF})$ -Aufschluß, Abrauchen mit HClO_4 und sofortige Perchloraat-Trennung. Die Alkalichlorat-Lösungen werden unter Zusatz von 0,2 n. H_3PO_4 und 5 proz. alkoholischer Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung (50 % Äthylalkohol) unterhalb –1,6 V polarographiert. Der durchschnittliche Meßfehler wird für K_2O mit $\pm 0,7$ bis $\pm 1,1$ % (maximal $\pm 1,5$ %), für Na_2O mit ± 1 bis $\pm 1,5$ % (maximal $\pm 2,5$ %) angegeben. Demnach ist die polarographische Methode zwar nicht die genaueste, aber systematische Fehler sind ausgeschaltet. 5 Parallelanalysen benötigen 2 $\frac{1}{2}$ bis 3 Tage Zeit.

J. E. HILLER und K. PROBSTHAIN, Berlin-Charlottenburg: Anwendung der Differentialthermoanalyse auf Sulfide.

Zur Differentialthermoanalyse der Sulfide werden die Ni-NiCr-Thermoelemente in dünne Schutzrohre gehüllt. Die Empfindlichkeit der Apparatur war für die Erfassung der α - β -Umwandlung des SiO_2 gerade noch ausreichend. Wie die Ergebnisse zeigen, kann die Differentialthermoanalyse mit gutem Erfolg für die quantitative Bestimmung auch der sulfidischen Minerale angewendet werden. So besitzen z. B.: Pyrit ein endothermes Maximum bei 616 °C ($\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$), Magnetkies ein breites endothermes Maximum oberhalb 800 °C, Kupferkies ein endothermes Maximum bei 544 °C, Antimonit einen exothermen Anstieg bei 250 °C und Silberglanz ein endothermes Maximum bei 179 °C. Letzteres kann auf die Umwandlung in die kubische Modifikation zurückgeführt werden. Für das Hüttenwesen kann daher die Differentialthermoanalyse eine hohe Bedeutung erlangen.

J. E. HILLER, Berlin-Charlottenburg: Neuuntersuchung des Falkmanits.

Falkmanit, $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_6$ wurde mittels Pulver- und Einkristallaufnahmen untersucht. Es ergaben sich folgende Gitterkonstanten: $a = 15,67$, $b = 19,06$, $c = 4,02$, $\beta = 95^\circ 50'$; wahrscheinliche Raumgruppe ist $\text{C}_{3h}^1 - \text{P} 21'a$. Im Elementarvolumen befinden sich vier Moleküle $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_6$. Damit kann die Behauptung Robinsons, Falkmanit sei mit Boulangerit $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ identisch, als widerlegt gelten.

W. GEILMANN, Mainz: Analysen von Gläsern aus 3 Jahrtausenden.

Durch genaue chemische Analysen orientalischer (vorwiegend ägyptischer), römischer und mittelalterlicher Gläser werden Rückschlüsse auf ihre Herstellungsart ermöglicht. Orientalische und römische Gläser zeigen chemisch enge Verwandtschaft; ihr Kieselsäuregehalt liegt bei etwa 60 %, ferner sind Fe, Al, Cu, Mg, Na, K und viele zum Teil fargebende Elemente vorhanden z. B. Cu, Co, Ni, As, Sb, Sn und andere. Römische und ägyptische Gläser unterscheiden sich nur wenig im Gehalt an Si, Al, Fe und Ca, auffallend ist der relativ hohe Na-Anteil. Mittelalterliche Gläser enthalten dagegen merklich weniger Si, dafür aber mehr Cu, Mg, Mn und vor allem Na; K ist etwas schwächer vertreten. Die Gläser des 13. bis 18. Jahrhunderts n. Chr. besitzen eine den mittelalterlichen Gläsern ähnliche chemische Zusammensetzung. Die vergleichende Analyse von Buchenholzasche und Sand mit den mittelalterlichen Gläsern ergibt eine bemerkenswerte Übereinstimmung; es ist also sehr wahrscheinlich, daß Buchenholz für die Herstellung der Gläser dieser Zeit verwendet wurde, während bei den römischen und orientalischen vermutlich Sand und Soda Ausgangsstoffe waren. Die Farbgebung durch Zusätze wurde in allen 3 Jahrtausenden in ähnlicher Weise erzielt. Bei der Verwitterung der Gläser ergibt sich eine Anreicherung von Si und Al, eine Verarmung an Alkalien und Erdalkalien.

[VB 641]

GDCh-Fachgruppe Körperfarben und Anstrichstoffe

15. Fachtagung, Berlin, 22.–24. September 1954

J. D'ANS, Berlin: Anstrichtechnik in statistischen Zahlen.

Die Anstrichtechnik, in weitem Sinne betrachtet, dürfte in der Bundesrepublik weit über 2500 Mill. DM Umsatz jährlich erreicht haben, von denen über 650 Mill. DM auf Rohstoffe entfallen. Die Anstrichtechnik ist sehr lohnintensiv. An den Beispielen Bundesbahn, Schifffahrt, Automobilbau usw. wurde gezeigt, welche große Rolle der Anstrich in der Technik spielt, insbes. der Rostschutzanstrich. In der Weltschifffahrt braucht man zur jährlichen Erneuerung der Anstriche für die 100 Millionen Bruttoregistertonnen 100 Mill. kg Anstrichfarben. Für den ersten Anstrich an Neubauten sind je BRT sogar 4,5 kg Anstrichfarbe erforderlich.

Es wird der Verbrauch an Lacken im Jahr 1952 je Kopf der Bevölkerung in verschiedenen Ländern aufgezeigt: Italien 1 kg, Westdeutschland 4,5 kg, USA 17 kg.

G. SACHS und F. WERTHER, Leverkusen: Über die Anwendung von monomerem und polymerem Butyltitanat zu Anstrichzwecken (vorgetr. von G. Sachs).

Seit längerem besteht in der Industrie ein ausgesprochener Mangel an Lacken, die für den Temperaturbereich über 200 °C geeignet sind und einen Schutz gegen starke Hitze- sowie auch allgemeine Korrosion bieten. Bemerkenswert gute Ergebnisse sind mit Anstrichen auf der Basis von Butyltitanat erzielt worden.

Mit Butyltitanat können wenigstens zwei Reaktionen eintreten: Hydrolyse und Umläuterung. Bei Zutritt von Feuchtigkeit, feuchter Luft oder Wasser enthaltenden Substanzen unterliegt es der Hydrolyse. Dadurch entsteht zuerst ein dimeres, bei Überschuß an Feuchtigkeit ein polymeres Produkt.

Zur Pigmentierung eignen sich fast nur Pigmente vom Schwimmtyp, wie z. B. Aluminium-Schliff, Zink-Schliff, Eisen-Glimmer und außerdem noch Zinkstaub. Für Anstrichzwecke lassen sich zwei große Gruppen unterscheiden: hochhitzebeständige Überzüge bis 650 °C mit Aluminium-Schliff und hochhitze- und korrosionsfeste Anstriche bis etwa 450 °C mit Zinkstaub und Zinkschliff. Den besten Korrosionsschutz ergeben zwei Zinkschliff- und zwei Aluminiumschliffanstriche übereinander. Ebenfalls gute Korrosions- und Hitzebeständigkeit ergeben Mischungen von Zinkstaub und Aluminium-Schliff.

Die Verwendung des polymeren Butyltitanats ist besonders günstig für Zinkstaub-Anstriche, da man bei Zugabe von Äthylcellulose und Glimmer im Gegensatz zum monomeren Butyltitanat einen etwas besser aufzehrbares Bodensatz erhält. Der Korrosionsschutz mit Zinkstaub-Butyltitanat-Anstrichen ist ebenfalls ausgezeichnet.

Besonders sorgfältig muß auf eine einwandfreie Entrostung durch Sandstrahlen, Flammstrahlen oder gleichwertige Methoden geachtet werden. Sehr wichtig ist auch das Aufspritzen in dünnen

Schichten, da sonst Abblätterung eintritt. Bei monomeren Butyl-titan-Anstrichen muß jeder Anstrich 1–1^{1/2} h auf 400–550 °C erhitzt oder mit dem Schweißbrenner abgebrannt werden.

Butyl-titanatzzsätze zu anderen Lacken erhöhen Härte und Haftfestigkeit und beschleunigen die Trocknung. Die elektrische Durchschlagfestigkeit wird erhöht. Es tritt eine Vernetzung der freien funktionellen Gruppen ein.

GERHARD MÜLLER, Höchst: *Neue Erfahrungen mit Polyvinylbutyral*.

Polyvinylbutyral ist als Umsetzungsprodukt von Polyvinylalkohol mit Aldehyd seit 1924 durch ein Patent des Konsortiums für Elektrochemische Industrie, München, bekannt. 1936 sind technische Polyvinylbutyrate zum ersten Male versuchsweise als Verbundschicht für Mehrschicht-Sicherheitsgläser benutzt worden und haben heute weitgehend die früher hierfür verwendeten Materialien verdrängt. Neue Anwendungsbereiche wurden dem Produkt im Laufe der Zeit erschlossen.

Die „United States Tarif Commission“ gibt 6200 t Polyvinylbutyral für 1952 als Produktionsziffer der USA an. Die Hauptmenge verarbeitet die Lackindustrie, die Polyvinylbutyral benötigt: a) zur Plastifizierung hitzhärtbarer Harze und vor allem b) zur Herstellung von reaktionsfähigem Haftgrund für Eisen und Leichtmetall. Aus Ultrarotspektren konnten neue Erkenntnisse über die sich beim Aushärten der Harzmischungen abspielenden Vorgänge gewonnen werden. Der Haftgrund wird üblicherweise in zwei getrennt zu lagernden Lösungen angeliefert, die erst kurz vor Gebrauch in einem bestimmten Verhältnis miteinander gemischt werden. Hierbei können in der Praxis u. U. noch innerhalb der Verarbeitungszeit störende Gelierungen auftreten, die sich jedoch verhindern lassen.

Polyvinylbutyral, das in Europa zurzeit nur als pulverförmige Handelsware hergestellt wird, liefert Nordamerika auch in Dispersionsform.

A. LENZ, Köln: *Über pH-Messung an Pigmenten*.

Vortr. hat den Einfluß zahlreicher Faktoren auf die Meßergebnisse studiert. Er schlägt vor, zur pH-Bestimmung als Meßlösung die Suspension eines Gewichtsteiles Pigment in zehn Gewichtsteilen Wasser bei 20 °C oder unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen das Filtrat dieser Suspension zu verwenden. Die Bedingungen für reproduzierbare Meßresultate werden erläutert.

D. WAPLER, Stuttgart: *Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Härte von Anstrichen*.

Es wurde umfangreiches Material über den Vergleich der wichtigsten Härteprüfapparaturen untereinander vorgelegt. Es zeigte sich, daß die Genauigkeit der beiden Pendelhärteprüfer sehr groß, die des Schaukelhärteprüfers geringer, aber doch noch für viele Fälle ausreichend ist. Alle drei messen die Dämpfungshärte in gleicher Weise, welche im wesentlichen den Rückfederungscharakter der Lackfilme erfaßt. Dieser stimmt für einzelne Bindemittelsorten nicht mit dem Charakter der „Weiche“ (Weichheit) überein, der durch die Eindringtiefe gemessen wird.

Die Ritzhärteprüfungen sind sehr stark von unkontrollierbaren äußeren Bedingungen abhängig, welche die Genauigkeit stark herabsetzen. Das Bestreben, durch korrekte Bedingungen die Genauigkeit zu steigern, hatte nur beschränkten Erfolg. Der Eindringtiefenmesser gestattet es, außer der Eindringhärte (Weiche) auch den Rückfederungscharakter und den bleibenden Eindruck zu erfassen. Er gibt damit die Möglichkeit, den „Härtecharakter“ auch in Bezug auf die Dämpfungshärte zu erfassen. Außerdem kann man infolge des Zusammenhangs zwischen bleibenden Eindruck und Ritzhärte auch auf das Ritzhärteverhalten aus der Eindringtiefenmessung Rückschlüsse ziehen. Diese verschiedenen Härteigenschaften zusammen bilden den gesamten Härtecharakter des Lackfilmes, auf den man aus einzelnen Härtewerten allein nur beschränkt schließen kann.

In zwei Beispielen aus der Praxis wurde der Einfluß der Luftfeuchtigkeit und Temperatur auf die Härtemessung bei Lackfilmen mit und ohne Schwebemittel demonstriert, der sowohl bei der Pendelhärteprüfung als auch bei der Eindringtiefenmessung sich als außerordentlich stark erwies, wobei sich deutliche Unterschiede verschiedener Bindemittelsorten zeigten.

In der Diskussion wurde betont, daß man nicht von „absoluter Härte“ sprechen darf, sondern von den einzelnen Härteigenschaften oder vom gesamten Härtecharakter. Zur Frage der Abweichungen vom normalen Gefühl bei der Dämpfungshärtebestimmung wurde darauf hingewiesen, daß bei Weichgummi die weicheren Sorten gerade die größere Härte ergeben.

K. THINIUS, Magdeburg: *Zum Problem der Weichmacher-Wanderung*.

Es ist möglich, daß Hochpolymere und Weichmacher eine Additionsverbindung eingehen. Man muß häufig aus technischen Gründen die Weichmacher-Dosierung über die zur Molekельverbindung

notige Menge hinaus vornehmen. Es wird festgestellt, daß bestimmte Eigenschaftsänderungen derartiger kolloider Systeme nicht durch eine größere Dampftension der Weichmacher erklärt werden können. Da auch die Eigenschaftsänderungen des Eukoloids keine genügende Erklärung geben, wird die Ursache in einer Wanderung des Weichmachers innerhalb des kolloiden Systems und aus dem System heraus in Betracht gezogen. Bisher sind derartige Untersuchungen nicht bekannt geworden.

Mit Hilfe der Methode der Turmlagerung wurde zunächst das Problem der Wanderung von Weichmachern aus weichmacherhaltigen Eukolloiden, insbes. Polyvinylchlorid, in andere weichmacher-freie oder weichmacher-haltige Hochpolymere in Folienform bearbeitet, wobei die Beobachtungszeiten bei Raumtemperatur bis zu einem Jahr, bei 40 °C resp. 70 °C bis zu 120 Tagen ausgedehnt wurden.

Es wird sich vorerst noch nicht erreichen lassen, absolute Wanderungswerte für einen Weichmacher sozusagen als sein Charakteristikum festzulegen, da Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Weichmachern die Wanderungstendenz beeinflussen. Es ist vorerst nur möglich, von der Wanderungstendenz eines Weichmachers jeweils in einem kolloiden System mit einem Polymeren zusammen zu sprechen. In einigen Fällen ergibt sich hierbei in homologer Reihe von Weichmachern auf Esterbasis eine gewisse Rangordnung, z. B. wandert Phthalsäure-dibutylester sehr schnell. Andererseits sind Polymere aufgefunden worden, die in Kontakt mit den gleichen weichgestellten Plasten Sperrwirkungen ausüben, so daß jegliche Wanderung unterbleibt.

In den Versuchsserien mit Phthalsäure-dibutylester und Polyvinylchlorid in den Mischungsverhältnissen 50/50 bis 70/30 und weichmacherfreier Nitrocellulose bzw. Benzylcellulose-Folie als Gegenfolie, wurde nach 16 Tagen Wanderung ein stationärer Endzustand an zurückbleibendem Palatinol C erhalten, der einem Verhältnis von 20–22 Grundmol Vinylchlorid auf 1 Mol Phthalsäuredibutylester entspricht. Dieses Molverhältnis erhält man (nach 7 Jahren zurückliegenden Experimenten des Vortr.) auch bei der Extraktion mit dipollosen Flüssigkeiten, z. B. Benzin. Es tritt auch dann auf, wenn man nach Geenty die Weichmacher-Wanderung aus der Polyvinylchlorid-Folie in pulverförmige Adsorptionsmittel (Silica Gel, Aktiv-Kohle) hinein verfolgt, wobei der Vortr. bezüglich der letzten Methode die Auffassung vertritt, daß es sich hier nicht um eine Weichmacher-Wanderung, sondern um eine Extraktion mit trockenen Extraktionsmitteln handelt.

Bei der vergleichenden Beurteilung der Wanderungstendenz der einzelnen Weichmacher ist zu beachten, daß das Gewichtsverhältnis der weichgestellten Polyvinylchlorid-Folie zur Hartfolie annähernd gleich 1 ist und in welchem Überschuß der in der Polyvinylchlorid-Folie vorhandene Weichmacher der härteren Gegenfolie angeboten wird.

Diese besonders augenfällig beim Polystyrol als Gegenfolie auftretenden Erscheinungen wurden unter Wechsel der Gegenfolie auch unter der Fragestellung bearbeitet, ob das Lösevermögen der Weichmacher die Ursache für die Einwanderung in eine Gegenfolie ist oder ob der Kristallgitterbau z. B. bei den Celluloseester-Folien eine Voraussetzung für diese Wanderung mit einschließt, m. a. W. ob durch ein senkrecht zur Faserachse aufgeweitetes Kristallgitter bei dem Cellulose-tri-isobutyrat die Sperrschichtwirkung des Triacetats verloren geht.

Da auch Cellulose-acetobutyrat ähnliche Löslichkeitseigenschaften hat wie das Triisobutyrat und ersteres die Wanderung der Weichmacher aus der gleichen Folie verhindert, während sie beim letzteren eintritt, wird das Gefüge der Hochpolymere als Ursache für die Wanderung der Weichmacher angesehen.

Am Beispiel eines Systems aus einer 18% Sebacinsäure-dibutylester enthaltenden Polyvinyl-Butyralfolie und einer Reihe weichmacher-haltiger Polyvinylchlorid-Folien (Phthalate, Monofettsäureester, Trikresylphosphat), wurde nachgewiesen, daß der Sebacinsäureester in alle Polyvinylchlorid-Folien, unabhängig von ihrem, in jedem Falle weit höheren Weichmacher-Gehalt einwandert, mit Ausnahme des Palatinol C, das in die Polyvinyl-Butyral-Folie einwandert.

Es wird nachgeprüft werden, inwieweit die von Geenty vertretene Auffassung, daß auch technisch schon sehr umfangreich benutzte polymere Weichmacher-Wanderungstendenzen zeigen, zutrifft.

F. WACHHOLTZ, Haarlem: *Der Einfluß von Pigmenten auf die Wärmedurchlässigkeit von Anstrichen*.

Die Wärmedurchlässigkeit von Anstrichen ist eine richtungsabhängige Größe. Die Berechnung der richtungsabhängigen Eigenschaften von Stoffgemischen, ist besonders schwierig. An Hand von Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Pigment-Öl-Anreibungen wurde näher auf die Schwierigkeiten eingegangen. Gut stimmten DK-Messungen von Schwerspat-Leinöl-Anreibungen verschiedener Konzentrationen mit dem Mittel der von son Frey angegebenen Be-

rechnung der Grenzwerte überein, doch bereits bei ZnO (grob und fein) oder $Mennige$ (grob und fein) ergaben sich Differenzen, weil die Form dieser Pigmente gar zu sehr von der Würfelform — die den Berechnungen von *son Frey* zu Grunde gelegt ist — abweicht. Mit Hilfe einer von *O. Wiener* entwickelten Gleichung ist es jedoch möglich, die bei Anreibungen mit von der Kugel- bzw. Würfelform stärker abweichenden Pigmenten gefundenen DK-Werte überraschend gut wiederzugeben. Die Größe der in der Gleichung auftretenden Konstanten ist eine Art Maß für die Form der Pigmente, bzw. ihrer Agglomerate¹).

R. H A U G, Stuttgart: Über die Adsorption von Wasserdampf an Pigmenten.

Es wurde u. a. untersucht, welchen Einfluß Titandioxyd A mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt auf die rheologischen Eigenschaften von Alkydharz-Lackfarben ausübt.

Die Wasserdampf-Adsorption wurde bei einer Reihe von Pigmenten bei Zimmertemperatur und konstanter relativer Feuchtigkeit (80 % und 80 %) bestimmt. Die Pigmente verhalten sich hierbei sehr verschieden: Neben solchen Pigmenten, die nur sehr wenig Wasserdampf adsorbieren, gibt es auch solche, die sehr stark adsorbieren, so daß das molare Verhältnis von Pigment zu Wasser bis zu etwa 1:2 gehen kann. Es kann sich daher bei solchen Pigmenten nicht mehr um eine rein physikalische Adsorption handeln. Die Wasserdampf-Adsorption ist ferner von der Kornfeinheit der Pigmente abhängig, die feindispersen Pigmente adsorbieren in höherem Maße. Die Wasserdampf-Adsorption von Pigmentmischungen ist additiv, d. h. jedes Pigment adsorbiert entsprechend seiner Konzentration in der Mischung soviel Wasserdampf als es für sich allein auch adsorbieren würde.

Durch weitere Untersuchungen wurde die Geschwindigkeit der Wasserdampf-Aufnahme festgestellt. Der Gleichgewichtszustand wird bei den bis jetzt untersuchten Pigmenten nach etwa 7 Tagen erreicht.

F. WILBORN und *J. MORGNER*, Leipzig: Experimentelle Beiträge zu einigen physikalischen Pigmentuntersuchungen (vorgetr. von *F. Wilborn*).

Der Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf die Benetzungs geschwindigkeit von Pigmenten wurde in dem Gerät nach *Sauer* und *Gubmann* mit künstlichem Eisenoxydrot als Pigment und Leinöl als benetzender Flüssigkeit bestimmt. Angewandt wurden in der kleinen Apparatur stets 1 g Pigment. Da die Benetzungs geschwindigkeit während der ersten 10 min fast konstant verläuft, empfiehlt es sich, als relative Benetzungs geschwindigkeit die prozentuale Zunahme der Benetzung pro Minute innerhalb der ersten 10 min anzugeben. Ein großer Teil der entweder auf dem Pigment niedergeschlagenen oder im Leinöl gelösten Stoffe erhöht die Benetzungs geschwindigkeit, jedoch leider auch in vielen Fällen den Ölbedarf.

Von den beiden Verfahren zur Bestimmung der Ölbedarfs punkte nach *Wolff* (Reibschenlenverfahren) und *Wagner* (Netz-, Schmier- und Fließpunkt) wurden besonders bei dem Verfahren von *Wolff* die Einflüsse der Größe der angewandten Geräte, der Beobachter, der Tropfenfrequenz, der Temperatur und der Säure Zahl des Öles untersucht. Es werden danach grundsätzlich Reibschenlen von 9–12 cm innerem Ø und 4–5 cm innerer Tiefe und Reibstempel mit einer Kuppe von 3,5 cm Ø und 1 cm Wölbungshöhe empfohlen. Die Öle sollen keine höhere Säure-Zahl als 0,5 haben, als Tropfenfrequenz wird 4 sec pro Tropfen empfohlen. Für das *Wagnersche* Verfahren werden Spachtel ähnlicher Form und Größe benutzt. Die Abweichungen sind beim Netzpunkt am größten. Läßt man Pigmente mit anomal hohem Ölbedarf außer Betracht, dann überschreiten die Abweichungen der Messungen verschiedener Beobachter bei sorgfältigem Arbeiten nicht $\pm 6\%$.

Bei der Bestimmung der Dichte der Pigmente gibt das volumetrische Verfahren mit Bürette und Meßkolben bei Methanol zu niedrige Werte. Bei dem Pyknometer-Verfahren empfiehlt es sich, bei oxophilen Pigmenten polare Flüssigkeiten, z. B. absolutes Äthanol, anzuwenden. Für carbophile Pigmente werden Tetra chlorkohlenstoff und Toluol vorgeschlagen. Vor allen derartigen Messungen ist ein sorgfältiges Trocknen der Pigmente unbedingt notwendig.

J. D. von MIKUSCH und *K. MEBES*, Harburg: Über das Quellverhalten von Konjuen- und Isolenölen.

Im Anschluß an Arbeiten über die unterschiedlichen Trocknungs- und Filmeigenschaften von verschieden weit konjugierten Ölen wurde nun das Quellverhalten von Leinöl-Mustern steigender Konjugation (0–45 % Gesamtkonjugation) gravimetrisch ver folgt. Dabei zeigten sich wiederum charakteristische Unterschiede

im Verhalten der Filme von isoliertem und konjugiertem Leinöl. Der Isolenöl-Anstrich weist eine sofort nach dem Einlegen in Wasser beginnende Gewichtszunahme mit frühzeitigem Maximum und anschließendem Gewichtsverlust auf, während der Konjuenöl-Film sehr viel langsamer Wasser aufnimmt und sein Maximum erst nach der zwei- bis dreifachen Quellzeit erreicht. Da der Konjuenöl-Film im Gegensatz zum Leinöl-Film keine Substanz an das Wasser abgibt, liegt sein schließlich erreichtes Gewichtsmaximum bedeutend höher als das des letzteren. Dieses unterschiedliche Verhalten wird durch den mit steigender Konjugation zu beobachtenden, allmählichen Übergang aus der Kurvenform des unbehandelten Leinöls in die ebenso charakteristische Kurve des voll isomeren Öls noch unterstrichen, und es kann auch in dieser Hinsicht auf voneinander abweichende Filmstruktur beim Isolen- und Konjuenöl geschlossen werden.

Die zunächst beim Leinöl erhaltenen Ergebnisse werden durch entsprechende Untersuchungen an anderen katalytisch isomeren Konjuenölen und ihren isolierten Ausgangsprodukten sowie an Ricinöl und Holzöl ergänzt und bestätigt.

Außerdem wurde das Verhalten von Mischungen aus konjugiertem und isoliertem Leinöl, der Einfluß von gleichzeitig anwesenden freien Fettsäuren und die Quellung von Standölfilmen, Klarlack- und Bootslackanstrichen untersucht. Das charakteristische Quellverhalten der Konjuenöle, deren Filme einem Nässestoß zunächst stärkeren Widerstand entgegensetzen, aber dennoch gut quellbar sind und die Quellung ohne Schaden überdauern, läßt auf eine besondere Eignung dieser Öle für den Holzschutz schließen.

R. KADEN, Berlin: Der Objektträger-Filmtest zur Prüfung fungicider Anstrichmittel.

Es werden neue Lackkombinationen mit besonderen bakterien- und vor allem pilztötenden Eigenschaften besprochen. Vom Standpunkt der Medizin wird die Verwendung pilztötender Anstrichmittel für Schulen, Badeanstalten und ähnliche Gemeinschaftsräume umso nachdrücklicher angeraten, als die Erkrankungen durch Pilzinfektionen in den letzten Jahren immer mehr zunommen haben.

Zur genauen Prüfung der Wirksamkeit eines pilztötenden Anstrichs wurde von *Langer* und *Kaden* der Objektträger-Filmtest entwickelt. Seine exakten und fein abgestuften Ergebnisse ermöglichen genaue Aufschlüsse über die Verwendungsfähigkeit solcher Spezialanstriche. Bekanntlich verlieren die bisherigen Anstriche zu rasch ihre fungistatische Wirkung. Bei der Entwicklung besserer Präparate kann der Objektträger-Filmtest auch zur Beantwortung solcher Zeitfragen eine wertvolle Hilfe sein.

Neben der Prüfung von Anstrichmitteln lassen sich ebenso pharmazeutische lackförmige Präparate auf ihre Hemmwirkung auf Pilze untersuchen. Dabei wird die pilztötende Kraft des lackförmigen Antimykotikums Mykotektan dargestellt. Die Versuchsergebnisse gestatten den Schluß, daß die Wirkung von Mykotektan über den gasförmigen Zustand geht.

Nach den theoretischen und praktischen Erfahrungen hat sich der Objektträger-Filmtest für die Prüfung und Entwicklung pilztötender Anstriche und Präparate bewährt und durchgesetzt.

W. TOELDE, Berlin-Dahlem: Aus der Praxis der amtlichen Materialprüfung.

Flüssige Anstrichmittel werden vorwiegend geprüft, um ihre Eignung zu beurteilen, fertige Anstriche meistens zur Aufklärung von Schadensfällen. Die chemische Analyse spielt eine erhebliche Rolle, da in anerkannten Lieferbedingungen Angaben über die Zusammensetzungen enthalten sind. Am schwierigsten ist die Identifizierung der Bindemittel. Die Viscosität der analytisch abgeschiedenen Ölbindemittel, deren Menge im allgemeinen nur wenige Gramm beträgt, wurde dadurch annähernd ermittelt, daß die Viscosität ihrer Lösung in Benzol (1 g Bindemittel gelöst und auf 10 cm³ aufgefüllt) bestimmt wurde; mit Hilfe einer Eichkurve konnte danach die Viscosität des Bindemittels abgeschätzt werden. In Ölbindemitteln wurden ferner die Menge der unverseifbaren Stoffe und der Fettsäuren, sowie die Säurezahl der Fettsäuren und ihr Brechungsexponent bei 40 °C ermittelt. Bei technologischen Prüfungen kommt es vor allem darauf an, daß Versuchsanstriche mit demselben Material möglichst gleichmäßig ausfallen. Zur alseitigen Lackierung von Versuchsblechen hat sich das Tauchverfahren als geeignet erwiesen. Versuche haben ergeben, daß die Streuung bei genügend langsamem Tauchen (5 cm/min) nur sehr gering ist.

Zur Messung der Schichtdicke von Tuben-Innenlackierungen wurden aus den Tuben schmale Streifen herausgeschnitten und unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in Gießharz eingesetzt; dann wurden Querschliffe hergestellt, in denen die Schichtdicke der Lackierung mikroskopisch gemessen werden konnte. Eine als zufriedenstellend bezeichnete Tube wies eine Schichtdicke von min-

¹) Vgl. *G. S. son Frey*, Z. Elektrochem. 38, 260 [1932]; *O. Wiener*, Abh. math.-physik. Kl. Sächs. Akad. Wiss. 32, 507 [1913]; *F. Wachholz u. A. Franceson*, Kolloid-Ztschr. 92, 75, 158 [1940].

destens $4\text{ }\mu$ auf, während an 4 beanstandeten Tuben dünne Stellen mit Schichtdicken von nur $2\text{ }\mu$ oder sogar noch weniger gefunden wurden.

Nicht selten liefern selbst geringe Spuren von Anstrichen wertvolles Beweismaterial für die Aufklärung von Verbrechen. In einem Falle sollte entschieden werden, ob der Anstrich auf dem Nummernschild eines Kraftwagens entweder 3 bis 4 Wochen oder 5 bis 6 Monate alt war. Mit Hilfe einer künstlichen Wärmealterung von 120 h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte der Anstrich erheblich nachgehärtet werden; danach war ein Alter von 3 bis 4 Wochen wahrscheinlicher als ein Alter von 5 bis 6 Monaten. In einem anderen Falle war festzustellen, ob ein schwarzer Lackanstrich, von dem eine sehr kleine abgeschabte Menge eingesandt worden war, mit einer von 4 gleichfalls eingesandten schwarzen Lackfarben hergestellt worden war. Es wurde gefunden, daß von diesen 4 Lackfarben nur eine in Frage kommen konnte. Zwei davon schieden aus, weil sie nicht, wie der abgeschabte Anstrich auf Olgrundlage aufgebaut waren; die dritte Probe konnte mit Hilfe der Spektralanalyse ausgeschieden werden, da sie kein Kobalt enthielt. Der abgeschabte Anstrich und die vierte Probe enthielten dagegen deutlich nachweisbare Mengen Kobalt.

U. AUGUSTIN, Berlin: *Die Kunststoffe im Kraftfahrzeugbau*.

Die Firma General Motors Corp. baut z. Zt. 1000 Sportwagenkarosserien pro Monat aus „verfestigtem“ Kunststoff, wobei die Verfestigung durch Einlegen von Glasfasergewebe, dünnen Holzplatten, Drahtgewebe usw. erfolgt. Der Vorteil der Kunststoffe liegt in ihrem geringen spez. Gewicht, ihrer Korrosions- und Dauerstandfestigkeit und vor allem in ihrer leichten Verformbarkeit. Ein noch weiteres Anwendungsgebiet als der Personenwagenbau ist der Lastwagensektor, da die Aufbauten von Spezialwagen aus Kunststoffen gegenüber den bisher verwendeten Werkstoffen wesentliche und grundlegende Vorteile bringen. Auch im Schiff- und Flugzeugbau interessiert man sich stark für die Herstellung von Schiffskörpern sowie Tragdecks und Rumpfträgern von Flugzeugen. [VB 645]

Deutsche Vereinigung für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik e.V.

Jahrestagung vom 25.—29. September 1954 in Sigmaringen

Von den insgesamt 33 Referaten sei hier auf die Vorträge hingewiesen, die für die Geschichte der Chemie von Interesse sind.

E. HEISCHKEL-ARTEL, Mainz: *Über pharmakologische Versuche in ärztlichen Vereinen um die Mitte des 19. Jahrhunderts*.

Anfang des Jahrhunderts mehrten sich die Klagen über das Versagen der medizinischen Therapie. In Ärztekreisen wuchs die Unzufriedenheit mit den üblichen therapeutischen Methoden; neue Wege der Heilmittelfindung und -erprobung wurden von

privater Seite gesucht. 1842 gründeten Wiener Ärzte einen „Verein homöopathischer Ärzte Österreichs“, der es sich zur Aufgabe setzte, die *Hahnemannschen Mittel* nachzuprüfen und ihre physiologischen Grundlagen zu erforschen. Darüberhinaus experimentierte man an Kaninchen und Hunden, um die pharmakologische Wirkung des Alkohols und des Kochsalzes festzustellen. Sogar eine eigene Zeitschrift wurde gegründet. Aber die Probleme konnten ohne Mittel, ohne Institut und ohne Mitarbeiterstab nicht gelöst werden. Der anfängliche Elan schwand, die Zeitschrift ging ein, der Privatverein löste sich 1873 in einer größeren Gesellschaft auf. Auch in Berlin wurden zu dieser Zeit von privater Seite ähnliche Versuche unternommen; der führende Kopf war hier *Löffler*. In Hameln versammelte *Sertürner* interessierte Ärzte um sich, um mit ihnen chemische und pharmakologische Versuche zu unternehmen. Alle diese Versuche übten einen nicht unbedeutenden Einfluß auf die weitere Entwicklung aus: Sie erweckten in der Ärzteschaft reges Interesse an der Pharmakologie, einem Fach, das sich erst nach 1847 entwickeln sollte.

H. v. DECHEND, Frankfurt a. M.: *Liebigs Persönlichkeit in seinen unveröffentlichten Briefen*.

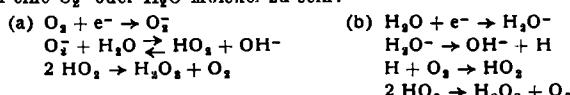
Die im Gießener *Liebig-Museum* ruhenden 1200 Briefe lassen auf einen eigenwilligen und manchmal schwierigen Charakter des großen Chemikers schließen. *Liebig* muß sehr eitel gewesen sein — ein Wesezug, auf den schon *Heimholz* hinwies, dazu unstet, ungeduldig und geldgierig. Mit seinem Fleischextrakt beabsichtigte er, ein Vermögen zu verdienen. Diesen negativen Zügen stehen aber auch starke positive Eigenschaften gegenüber: Mit ganzer Person setzte er sich für jemanden ein, dessen Wert und wissenschaftliche Bedeutung er erkannt hatte. Günstlingswirtschaft war ihm verhaftet. Eine treue Freundschaft verband ihn mit Kollegen, in liebevoller Güte verkehrte er mit ihm nahestehenden Menschen.

H. SIMMER, Tübingen: *Anfänge der physiologischen Chemie in Deutschland*.

Erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts beginnt sich die *Zoochemie*, wie damals die *Diezplin* genannt wurde, von der organischen Chemie zu lösen. Die anfänglichen Schwierigkeiten waren nicht gering; denn es gab keine Institute und Laboratorien. 1846 gelang es *Julius Eugen Schlossberger*, der die Chemie an der Universität Tübingen vertrat, die erste Forschungsstätte der physiologischen Chemie zu errichten; er wurde damit zum Begründer des neuen Faches in Deutschland. Mit *Felix Hoppe-Seyler*, der von 1861—1872 in Tübingen lehrte und 1872 auf den neuerrichteten Lehrstuhl für physiologische Chemie nach Straßburg berufen wurde, setzte sich das Fach endgültig durch. *Hoppe-Seyler* gestaltete den Unterricht so, wie er heute noch üblich ist. Aus seiner Schule gingen fast alle deutschen und viele ausländische Universitätslehrer hervor. [VB 640]

Rundschau

Die H_2O_2 -Synthese an ZnO -Oberflächen gelingt in einer wäßrigen Suspension von ZnO mit organischen Zusätzen beim Durchleiten von O_2 und Bestrahlung mit UV-Licht von 3600 — 4000 \AA . *J. G. Calvert, K. Theurer, G. T. Rankin* und *W. M. MacNevin* fanden bei Verwendung von ^{18}O -haltigem O_2 , daß der Sauerstoff des gebildeten H_2O_2 ausschließlich aus dem Sauerstoff-Gas und nicht aus dem H_2O oder ZnO stammt. Die Geschwindigkeit der Peroxyd-Bildung ist von Art und Menge der organischen Zusätze abhängig. Bei günstigster Konzentration wurden für die untersuchten Zusätze folgende relative Geschwindigkeiten gefunden: Natriumformiat 1,0, Phenol 0,38, Kaliumoxalat 0,28, Acetanilid 0,23, Toluol 0,21, ohne Zusatz 0,03. Während der Reaktion findet ein geringer thermisch und ein stärkerer photochemisch initierter Austausch zwischen O_2 -Gas und H_2O_2 statt, umso stärker, je weniger wirksam der Zusatz ist. Die Bildung von H_2O_2 nach: $2\text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{ H}_2\text{O}_2$ ist nach den Versuchen angeschlossen. Primärsschritt der Reaktion scheint ein Elektronenübergang vom ZnO auf eine O_2 - oder H_2O_2 -Molekül zu sein:



Die Rolle der organischen Zusätze bestünde darin, in den elektronenarmen Bezirken des Kristalls die notwendigen Elektronen zu liefern: z. B. $\text{C}_6\text{O}_6^- \rightarrow 2\text{ CO}_2 + 2\text{ e}^-$

Fall (b) würde das Auftreten von Wasserstoff erfordern, der im Experiment nicht nachgewiesen werden konnte. Verf. halten da-

her (a) für den wahrscheinlichsten Mechanismus. Die Annahme wird gestützt durch die Leichtigkeit der Elektronenaufnahme von molekularem O_2 : $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^- + 15,8\text{ kcal i. d. Gasphase}$. Auch die starke Schwächung der Fluoreszenz von ZnO durch O_2 im Gegensatz zu H_2O spricht für (a). (J. Amer. chem. Soc. 76, 2575 [1954]). —Be. (Rd 383)

Uran-Elektrolyse. Zur Herstellung von Uran wurden Uran-tetrafluorid und Kaliumuranfluorid, die beide aus $\text{UO}_3(\text{NO}_3)_2$ erhalten werden können, in einem anodisch geschalteten Graphitstiel, der einen Molybdän-Streifen als Kathode hat, bei 725 bis $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Calcium-Natriumchlorid-Schmelze elektrolysiert. Durch langsames Herausziehen der Kathode wird erreicht, daß das fein verteilte Elektrolysenprodukt durch die oberflächlich erstarrende Schmelze vor Luftoxydation geschützt wird. Die Calciumsalze werden durch verdünnte Essigsäure entfernt und das Uranpulver sehr vorsichtig getrocknet. Es konnte ein Metallgehalt von 95 % erreicht werden, die Selbstentzündungstemperatur lag bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reinheit und Form des Elektrolysenproduktes sind von der angewandten Temperatur und Stromdichte abhängig. (Nuclear Engng. 2, Nr. 12, S. 63/66 [1954]). —Schm. (Rd 384)

Freie Radikale in der Hochfrequenzglimmentladung (2450 MHz) erzeugte *R. L. McCarthy*. Die Hochfrequenzglimmentladung findet noch bei viel höheren Drücken ($> 1\text{ At}$) statt als die Gleichstrom- oder Niederfrequenzentladung. Die Radikalausbeute je Energieeinheit ist um den Faktor 10 größer als bei normalen Glimmentladungen. Sie wurde aus der Temperaturerhöhung eines