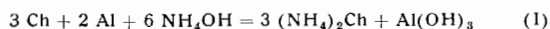
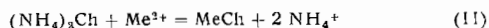


Das neue Verfahren geht von elementarem Chalkogen handelsüblichen Reinheitsgrades aus und schließt eine automatische Reinigung von unerwünschten Schwermetall-Beimengungen ein. Es besteht aus zwei Reaktionsstufen:



Elementares Chalkogen wird zusammen mit Aluminium-Pulver in wäßriger Ammoniak-Lösung suspendiert und zu Ammoniumchalkogenid reduziert.



Das gewünschte Metallchalkogenid wird durch Umsetzen der nach (I) gewonnenen Ammoniumchalkogenid-Lösung mit einer Metallsalzlösung erhalten. Die Reduktion des Chalkogens zum Chalkogenid-Ion erfordert beim Schwefel kräftiges, beim Selen gelindes Erwärmen des Reaktionsgemisches. Beim Tellur läuft sie bereits bei Zimmertemperatur ab. Das anfänglich gebildete Ammoniumchalkogenid löst noch nicht umgesetztes Chalkogen zu stark farbigen Polychalkogeniden, die dann ihrerseits in Lösung weiterreduziert werden. Durch die damit verbundene Oberflächenvergrößerung wird die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich erhöht. Das Ende der Reaktion ist an der völligen Entfärbung der Lösung zu erkennen; die reinen Ammoniumchalkogenide sind farblos. In den Ausgangsmaterialien vorhandene Schwermetallverunreinigungen werden während der Reaktion entweder als Chalkogenide ausgefällt oder auf Grund ihrer Stellung in der Spannungsreihe auf überschüssigem Aluminium niedergeschlagen, so daß sich eine besondere Vorreinigung erübrigt. Wegen der Luftempfindlichkeit der Ammoniumchalkogenide ist es zweckmäßig die Reaktionen (I) und (II) in einer geschlossenen Apparatur unter Stickstoff ablaufen zu lassen. Bild 1 zeigt die verwendete Apparatur.

Sämtliche Teile sind aus Geräteglas gefertigt und durch Schiffe verbunden. Ein (nicht eingezeichnetes) Aggregat von Hähnen gestattet es je nach den Erfordernissen die einzelnen Öffnungen mit der Stickstoff-Flasche, Außenluft oder Vakuum zu verbinden.

Die Reaktionsmischung, bestehend aus feingepulvertem Chalkogen, entfettetem Aluminium-Pulver und wäßriger Ammoniak-Lösung wird in das Reaktionsgefäß B eingebracht. Nach unten ist B durch eine Glasfritte C abgeschlossen, durch die über den Hahn

15 ein Stickstoff-Strom perlt, der das Reaktionsgemisch agitiert und durch den Hahn 13 entweicht. Nach gründlichem Spülen der gesamten Apparatur mit Stickstoff wird die Reaktion durch Erwärmen mit einer Infrarotlampe in Gang gesetzt bis die Entfärbung der Lösung die vollständige Reduktion anzeigt. Durch Stickstoff-Überdruck auf 13 wird die entstandene Ammoniumchalkogenid-Lösung von Aluminiumhydroxyd und nicht umgesetztem Aluminium durch die Fritte C in das Gefäß E filtriert. Der Rückstand wird mit wäßrigem Ammoniak, das sich im Tropftrichter A befindet, nachgewaschen. E ist unten ebenfalls durch eine Glasfritte F abgeschlossen. Bildet das verwendete Metall lösliche Ammoniak-Komplexe (z. B. Zn, Cd) so kann durch Eintropfen einer ammoniakalischen Metallsalz-Lösung durch den Tropftrichter unmittelbar gefällt werden. Anderenfalls ist die Ammoniumchalkogenid-Lösung zuerst mit Essigsäure zu neutralisieren, um eine Mitfällung von Metallhydroxyd zu verhindern. Ein durch F perlender Stickstoff-Strom sorgt wieder für Durchmischung. Beim Arbeiten in größerem Maßstab wird ein luftdichtes Rührwerk benutzt. Nach beendeter Fällung wird die überstehende Flüssigkeit durch Anlegen von Stickstoff-Überdruck an 15 und Vakuum an 16 durch die Fritte F in das Gefäß G gesaugt und der Niederschlag ausgewaschen. Das geschieht durch Waschflüssigkeit (Wasser bzw. Äthanol) aus dem Tropftrichter D, F wird von der Apparatur getrennt und der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

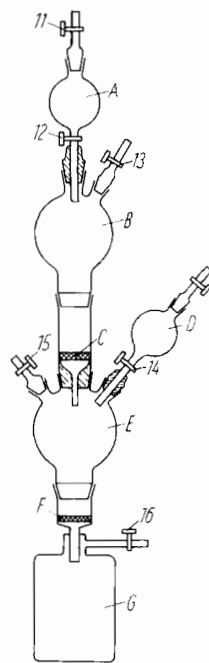


Bild 1  
Reduktionsapparatur

Nunmehr können die erhaltenen Produkte nach eventueller Aktivierung zu Halbleitern weiterverarbeitet werden.

Das Verfahren hat den Vorteil, mit leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien, die keiner besonderen Vorreinigung bedürfen, zu arbeiten und Produkte hohen Reinheitsgrades in guter Ausbeute zu liefern. Die Sulfide, Selenide und Telluride von Zink und Cadmium wurden nach dieser Methode in 95–100proz. Ausbeute dargestellt.

Eingegangen am 12. März 1957 [A 800]

## Zuschriften

### Papierchromatographische Trennung einfacher aliphatischer Alkohole und kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von Prof. Dr. F. MICHEEL und Dipl.-Chem. W. SCHMINKKE  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Die normalen, primären aliphatischen Alkohole lassen sich als 3,5-Dinitro-benzoesäureester an Acetylcellulose-Papier<sup>1)</sup> im Durchlaufchromatogramm trennen und nachweisen. (Lösungsmittelgemisch Essigester-Dioxan-Wasser 2,0:4,5:4,6). Auf Acetylcellulose-Papier eigener Herstellung (14% Acetyl) ergeben sich die  $R_F$ -Werte der Tabelle 1 (3,5-Dinitro-benzoesäure-methylester = 1,00 gesetzt).

DNB-ester <sup>2)</sup>	$R_F$	DNB-ester <sup>2)</sup>	$R_F$
Methyl . . . . .	1,00	n-Heptyl . . . .	0,41
Äthyl . . . . .	0,85	n-Octyl . . . . .	0,31
n-Propyl . . . . .	0,73	n-Nonyl . . . . .	0,25
n-Butyl . . . . .	0,60	n-Decyl . . . . .	0,21
n-Pentyl . . . . .	0,55	n-Undecyl . . . .	0,17
n-Hexyl . . . . .	0,48	n-Dodecyl . . . .	0,13

Tabelle 1

<sup>1)</sup> F. Micheel u. H. Schweppe, Naturwissenschaften 39, 380 [1952]; Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 53; diese Ztschr. 66, 126 [1954]; F. Micheel u. P. Albers, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 489; Chem. Ber. 89, 140 [1956].

Die Flecken werden am einfachsten mit UV-Licht nachgewiesen. In Glasgefäßen läßt sich die Trennung bequem verfolgen. Man kann die Flecken ferner nach dem Trocknen des Papiers durch Besprühen mit einer 1proz. Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin oder Benzidin in 80proz. Äthanol nachweisen (Orange- bis Rotfärbung). Diese Flecken sind im UV-Licht noch empfindlicher nachzuweisen (dunkel auf hellblauem Untergrunde).

Bei aufsteigender Chromatographie lassen sich nur die niederen Alkohole als Dinitrobenzoyl-ester sicher trennen, wobei als Lösungsmittelgemisch Essigester-Dioxan-Wasser (2,0:4,5:4,6) geeignet ist (Tabelle 2).

DNB-ester <sup>2)</sup>	$R_F$	DNB-ester <sup>2)</sup>	$R_F$
Methyl . . . . .	0,30	n-Propyl . . . .	0,23
Äthyl . . . . .	0,26	n-Butyl . . . . .	0,18

Tabelle 2

Eine Mitteilung von Th. Wieland und W. Kracht<sup>3)</sup> über die Trennung aromatischer kondensierter Kohlenwasserstoffe nach der aufsteigenden Methode mit Acetylcellulose-Papier<sup>1)</sup> veranlaßt uns, eigene, schon einige Zeit zurückliegende Ergebnisse darüber bekannt zu geben. Wir haben mit Acetylcellulose-Papier (eigener

<sup>2)</sup> DNB = Dinitro-benzoyl.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 69, 172 [1957].

	$R_b$	
Acridin .....	1,00	Für Pyren ergibt sich $R_b = 0,64$ , so daß sich Anthracen und Pyren untereinander nicht trennen lassen, jedoch im Gemisch mit den anderen genannten Kohlenwasserstoffen.
Difluorenyl .....	0,84	
1,2-Benzanthracen ...	0,76	
Anthracen .....	0,67	
Naphthacen .....	0,58	
Perylen .....	0,52	
Chrysen .....	0,38	

Tabelle 3

Herstellung<sup>1</sup>), Acetyl-Gehalt 14 %) und Essigester-Dioxan-Wasser (2,0:4,5:4,6) gearbeitet, weil wir Äther, den Wieland und Kracht verwenden, wegen seines hohen Dampfdruckes nach Möglichkeit vermeiden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3 (absteigend, Durchlaufchromatogramm, Acridin  $R_b = 1,00$ ).

Es wurden nur Kohlenwasserstoffe untersucht, die sich durch Fluoreszenz bei UV-Bestrahlung nachweisen lassen. Das Verfahren ist auch sehr gut geeignet, um diese Kohlenwasserstoffe auf ihre Reinheit zu prüfen.

Eingegangen am 15. April 1957 [Z 458]

## Versammlungsberichte

### GDCh-Fachgruppe Körperfarben und Anstrichstoffe

am 29. März 1957 in Stuttgart

Aus den Vorträgen:

K. HEINLE, Stuttgart: *Die Aufklärung von Pigmentierungsstörungen in Lacken mittels moderner physikalischer Untersuchungsmethoden.*

Verlaufstörungen und Entmischungerscheinungen an mit Oxydbraun pigmentierten Lacken sind, wie elektronenmikroskopisch und mit der Sedimentationswaage nachgewiesen werden kann, auf Agglomeration der Einzelteilchen und Flockungsvorgänge zurückzuführen. Ursache der Agglomeration sind jedoch nicht, wie zunächst zu vermuten ist, elektrostatische Entladungen der Teilchen oder Vorgänge, die mit der Benetzung zusammenhängen, sondern magnetische Anziehungskräfte der z.T. in der ferromagnetischen Modifikation vorliegenden Eisenoxye. Röntgenographisch konnte paramagnetisches  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und ferromagnetisches  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Bei der  $\gamma$ -Modifikation ist mit magnetischen Messungen hohe Remanenz feststellbar.

Hierdurch wird verständlich, warum die bei einzelnen Sorten auftretenden Pigmentierungsstörungen durch Verlaufmittel, Netzmittel usw. nicht zu beseitigen sind, und daß beim Mahlen in Kugelmøhlen mit Stahlkugeln eine verstärkte Flockung infolge zusätzlicher Magnetisierung auftritt.

Die Verarbeitungseigenschaften von mit Eisenoxiden pigmentierten Lacken lassen sich erheblich verbessern, wenn sorgfältig darauf geachtet wird, daß dieselben keine ferromagnetischen Anteile enthalten.

R. HAUG, Stuttgart: *Bestimmung und Bedeutung der Pigmentvolumenkonzentration.*

H. Wolff und Mitarbeiter haben nachgewiesen, daß es in Ölfarben einen kritischen Ölgehalt gibt, der nicht über- oder unterschritten werden darf, ohne die Qualität des Anstrichmittels wesentlich zu verschlechtern. Asbeck und van Loo stellten 1949 durch Messungen der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, des Rostschutzvermögens, der Blasenbildung und des Glanzes fest, daß sich die Eigenschaften eines Anstrichfilmes mit dem Pigmentvolumen diskontinuierlich ändern, so daß bei einer graphischen Darstellung Kurven mit mehr oder weniger scharfen Knickpunkten erhalten werden, und zwar treten diese Knickpunkte bei einigen Eigenschaften bei annähernd derselben Pigmentvolumenkonzentration auf: „kritische Pigmentvolumenkonzentration“ (CPVC). Sie entwickelten die sog. CPVC-Zelle, die es ermöglicht, in einer beliebigen Farbe mit einer beliebigen Pigmentvolumenkonzentration die kritische Pigmentvolumenkonzentration zu bestimmen. Vortr. verglich an Hand der Literatur und eigener Versuche das CPVC-Verfahren mit dem von M. v. Stackelberg und K. H. Frangen definierten Benetzungsvolumen und mit Ergebnissen von Sedimentvolumenmessungen.

J. D'ANS und H. J. SCHUSTER, Berlin: *Theoretische und elektrochemische Grundlagen des Verhaltens vom Zink in Anstrichsystemen.*

Die Auffassungen über das Verhalten von Anstrichen mit einem hohen Gehalt an metallischem Zink sind sehr widerspruchsvoll. Gewöhnlich wird angenommen, daß das Zink wegen seines elektrochemisch unedleren Charakters gegenüber dem Eisen, dieses vor Korrosion schützen müsse, da es diesem einen kathodischen Charakter aufprägt, während das Zink selbst anodisch oxydiert wird. Dies ist zweifellos beim verzinkten Eisen richtig, da, bis zum völligen Verbrauch des metallischen Zinks, der metallische Kontakt zwischen beiden Metallen erhalten bleibt. Bei dem Zinkstaub-Anstrich ist es aber nicht so, da nur ein Teil des Zinks mit dem Eisen und unter sich in metallischem Kontakt ist, die Teilchen sind

von Bindemittel umgeben, und andererseits wird es gerade am Kontakt Eisen-Zink am stärksten elektrochemisch beansprucht, während ein anderer Teil vom Quellwasser und vom Sauerstoff chemisch oxydiert wird.

Wie Versuche ergaben, hört der direkte metallische Kontakt zwischen Eisen und Zink meist überraschend schnell auf. Das bei der Oxydation des Zinks entstandene Zinkhydroxyd gelangt durch Diffusion und Kataphorese in die Grenzschicht zum Metall und breitet sich, vorzugsweise auf dessen kathodischen Bezirken aus, und schlägt sich als bemerkenswert gleichmäßige und festhaftende Deckschicht von basischen Zink-Verbindungen auf diesen ab. Dadurch steigt der elektrische Widerstand des Systems, oder die Ausdehnung der kathodischen Bezirke nimmt ab und damit auch die anodische Stromdichte. Ein Teil der basischen Zink-Verbindungen scheidet sich im Inneren des Anstriches ab, bes. da wo das Zink durch die verschiedenen Einflüsse am stärksten angegriffen wird, und verdichtet den Anstrich, was sich auch als korrosionshemmend auswirken muß.

Diese Anschauungen konnten durch Versuche erhärtet werden. Besonderes Interesse beansprucht die bevorzugte Abscheidung der Oxydationsprodukte des Zinks auf ausgeprägte kathodisch aufgeladenen Bezirken des Eisens.

Die chemische Umsetzung des Zinks mit dem Wasser führt zu einer Bildung kleiner Wasserstoff-Bläschen im Inneren der Anstriche, die elektrochemische Wechselwirkung mit dem Eisen kann aber auch zur Bildung von Wasserstoff-Blasen an diesem selbst führen.

K. ULBRICH, Wiesbaden: *Hochpigmentierte Zinkstaubfarben in der Anstrichtechnik.*

Ausgehend von der Entwicklung dieser neuartigen Korrosionsschutzmethode und den den hochpigmentierten Zinkstaub-Farben eigenen charakteristischen Eigenschaften wurde von der Erprobung derartiger Farben an Hand zahlreicher Farbaufnahmen berichtet und auf das Verhalten derartiger Anstriche unter besonderer Berücksichtigung der Abstimmung der Rezepturen eingegangen. Bei den hochpigmentierten Zinkstaub-Farben bewegt man sich rezepturenmäßig in einem relativ engen, durch klare Grenzen abgesteckten Gebiet, wobei die mechanischen Eigenschaften einer solchen Farbe mit der rostschützenden Wirkung in engem Zusammenhang stehen und vom Bindemittelanteil abhängig sind. Es wurde der Einfluß der Eigenschaften des Zinkstaubs und der Art des Bindemittels auf die Eigenschaften derartiger Farben näher untersucht und auf die mögliche Gasentwicklung solcher Farben unter verschiedenen Einflüssen eingegangen. Besonders kritisch ist bezüglich der Lagerhaltung der Einfluß von Feuchtigkeit und sauren Bestandteilen der Bindemittel zu beurteilen. Als sehr günstig haben sich chemisch neutrale, völlig inerte Bindemittel bewährt. Es wurde vor der allgemein betonten Herausstellung der Möglichkeit, Zinkstaubfarben auch auf verrostete Flächen zu streichen, gewarnt. An Lichtbildern wurde bewiesen, daß auch für Zinkstaub-Anstriche die gleichen Forderungen gelten wie für jeden Anstrich, d. h. in erster Linie, den Untergrund einwandfrei vorzubereiten. Weitere Ausführungen befaßten sich mit dem Einfluß der Schichtdicke und der bei Zinkstaub-Farben verschiedentlich auftretenden Blasenbildung. Innerhalb der Beschreibung der Eigenschaften von Zinkstaub-Anstrichen wurde besonders auf die fungizide Wirkung der hochpigmentierten Zinkstaub-Farben hingewiesen. Bei den hochpigmentierten Zinkstaubfarben befindet man sich mitten in einer Entwicklung, deren praktische Bedeutung noch nicht abgesteckt ist. Einmal sind die Erfahrungen noch zu jung, andererseits müssen noch grundlegende Erkenntnisse in Richtung Reaktionsmechanismus und Wirkungsweise, Zusammensetzung und Anwendung erarbeitet werden.