

	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

Herstellung¹), 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 Eisenoxyle. Röntgenographisch konnte paramagnetisches $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und ferromagnetisches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nachgewiesen werden. Bei der γ -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.

H. HAUSSÜHL, Neubulach: *Über Glanz und Glanzmessung.*

Die bisherigen Glanzmeßmethoden sind nicht widerspruchsfrei. Um physikalische Werte eindeutig einem Glanzeindruck zuzuordnen, muß man fordern, daß diese physikalischen Meßgrößen gut mit den subjektiven Beurteilungen in ihrer Reihenfolge übereinstimmen. Es gelang durch Messung der Reflexionseigenschaften an einer Serie von ca. 400 verschiedenartigen Oberflächen einen Zusammenhang von physikalischen Größen mit dem Glanzeindruck der verschiedenen Beobachtertypen zu finden. Eine Oberfläche ist in ihrer Glanzwirkung dann charakterisiert, wenn man das Verhalten eines unter jedem Winkel einfallenden parallelen Strahlenbündels kennt. Das Verhalten eines einzigen Strahlenbündels wird durch die Reflexionsverteilung, die „Glanzkurve“, wiedergegeben, dessen Merkmale das Maximum und die Halbwertsbreite sind. Die verschiedenen Glanzarten, visuell durch mehrere Beobachter des Instituts festgestellt, wurden nun diesen beiden Größen zugeordnet; beim „integrierenden Beobachtertyp“ sind beide Größen, Maximum und Halbwertsbreite der Verteilungskurve maßgebend beteiligt. Die Reihenfolge der Beurteilung durch den „analysierenden Typ“ stimmt mit der Änderung der Halbwertsbreite allein überein. Die Oberflächenstruktur wurde mit Hilfe von Interferenz- und Aufnahmen für die ganze Serie festgestellt, und es zeigt sich ein ganz bestimmter Zusammenhang von Glanztyp, Reflexionsverteilung und mikroskopischer Oberflächenstruktur.

W. LEUSER, Stuttgart: *Über die Quellfähigkeit unpigmentierter und pigmentierter Anstrichfilme.*

Die Wasseraufnahme oder Quellung von Anstrichfilmen ist für die Beurteilung ihrer anstrichtechnischen Eigenschaften wesentlich. Bisher lagen nur wenige systematische Untersuchungen vor.

Die Quellung von unpigmentierten und pigmentierten Anstrichfilmen wurde untersucht und durch eine neuartige Arbeitsmethode die Wasseraufnahme von Anstrichfilmen beim Sprühverfahren mit einer Genauigkeit von 1–3 % bestimmt.

An zahlreichen Quellungskurven wird gezeigt, daß die Quellung abhängig ist: a) im allgemeinen von der Art des Bindemittels, von der Art des Pigments, vom Pigmentierungsgrad, vom Alter der Anstrichfilme. b) im speziellen vom Volumen-Anteil der

verschiedenen Pigmente bzw. vom Volumen-Verhältnis zwischen Pigment und Bindemittel.

K. WEINMANN, Stuttgart: *Vergleichende Porenmessungen an unpigmentierten und pigmentierten Anstrichsystemen.*

Die zahlreichen Möglichkeiten der Porenbestimmung an Anstrichen werden kritisch beleuchtet.

Messungen an ca. 40 Anstrichen zeigen, daß vor allem die elektrolytischen Verfahren (Elektrolyt z. B. NaCl, Lackträger negativ, MeBelektrode positiv, Spannung ca. 5 bis 12 Volt), die Kupfersulfat-Methode und die weniger bekannte Koronaentladung recht gut reproduzierbare und miteinander übereinstimmende Werte ergeben.

Prüfungen, bei denen die Wanderung von H_2O , $(H_3O)^+$ oder OH^- durch einen Film oder eine Folie gemessen wird, erfassen nicht die eigentliche Porigkeit, sondern die sog. Strukturporosität, d. h. die physikalisch-chemische Struktur des makromolekularen Bindemittels. Sie sind deshalb den Verfahren zur Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit und Quellung zuzuordnen.

Die Porigkeit und die Dicke der Anstriche zeigen einen annähernd hyperbolischen Zusammenhang, wie vor allem durch die Koronaentladung festgestellt werden kann. Anstriche aus mehreren Schichten besitzen eine geringere Porigkeit als gleich dicke Filme mit kleinerer Schichtzahl. Die reinen Bindemittel sind im allgemeinen porenfrei, wenn geeignete Lösungsmittel vorliegen. Hochmolekulare Filmbildner, die Lösungsmittelreste relativ hartnäckig zurückhalten, besitzen eine sehr geringe Porigkeit.

Bei pigmentierten Anstrichen nimmt die Porigkeit mit der Pigmentvolumenkonzentration zu, vor allem dann, wenn die kritische Pigmentvolumenkonzentration erreicht wird. Diese hängt von zahlreichen Eigenschaften der Pigmente und Bindemittel ab, vor allem auch von der Grenzflächenspannung zwischen den einzelnen Komponenten. [VB 911]

Berichtigung

Im Referat des Vortrags von A. Lüttringhaus und G. Eyring, diese Ztschr. 69, 137 [1957], rechte Spalte, muß es in der 4. Zeile statt „1528 min“ heißen: „1835 min“. A. Lüttringhaus

Rundschau

Über einen „Elektrogravitationseffekt“ bei der Elektrodialyse mit Ionenaustauschermembranen, der vielleicht für Anreicherungen ausgenutzt werden kann, berichtet V. Frilette. An der Oberfläche der Ionenaustauschermembran bildet sich bei höheren Stromstärken eine Diffusionsschicht aus, in der der Elektrolyt je nach Stromrichtung entweder konzentrierter oder verdünnter ist als in größerer Entfernung von der Membran. An einer senkrecht stehenden Membran sinkt oder steigt diese Schicht, je nachdem ob sie konzentrierter oder verdünnter ist als die angrenzende Lösung. Zum Beispiel wird in einer Anordnung Kathode/Lösung 1/Kationenaustauschermembran/Lösung 2/Kationenaustauschermembran/Lösung 3/Anode nach Stromdurchgang beobachtet, daß die unteren Schichten in Lösung 2 bis zu 10 % konzentrierter sind als die oberen. (J. phys. Chem. 61, 168 [1957]). — He. (Rd 592)

Wolfram- und Zirkonium-Einkristalle mit kristallographisch definierten, makroskopischen Wachstumsflächen stellten K. Molière und D. Wagner nach einem modifizierten Van Arkel-de-Boer-Verfahren her. Der Glühdraht wurde stachelartig in kurzen Abständen mit aufgeknoteten Wolframdrahtstücken (\varnothing ca. 40 μ) versehen, die 2–3 mm in den Raum ragten. An den Spitzen entstanden gut ausgebildete Kristallpolyeder. Dazu mußten die Spitzen gut rekristallisiert sein (mehrere Stunden bei 2000 °C im Vakuum). Ferner waren genügend hohe Versuchstemperaturen (für Zr 1150–1200 °C, für W 1800–2000 °C) nötig, um die Beweglichkeit der Kristallatome auf der Oberfläche zu gewährleisten, und eine möglichst niedrige Konzentration an Halogenid-Dampf, da sonst gekrümmte Flächen auftraten. Es wurden meist Rhombendodekaeder (011), seltener 001-Flächen erhalten. Die Autoren vermuten, daß die primäre Adsorptionsschicht an der Oberfläche Halogenid-Molekeln niedriger Wertigkeit enthält und das Auftreten von 112-Flächen im Sinne der Stransky'schen Deutung der theoretischen Gleichgewichtsform verhindert. — Bei abnormalen Bedingungen (zu hoher Fremdgas-Partialdruck) traten nach 001 und nach 111 gewachsene Dendriten auf. (Z. Elektrochem. 61, 65 [1957]). — Eb. (Rd 581)

Eine neue Tüpfelreaktion für Phosphor gibt S. Zechner an. Sie beruht auf der Bildung von hellgelb gefärbtem Chinolin-molybdophosphat aus 5-wertigem Phosphor auf einem mit Chinolinmolyb-

dat-Lösung imprägnierten Rundfilter. Es werden ca. 0,05 cm³ der zu prüfenden oxydierten Lösung, die 0,1–1,6 mol HCl- oder HNO₃-sauer sein soll, aufgebracht. Die Erfassungsgrenze ist 1 γ P⁵⁺, die Grenzkonzentration 1:50000. Zum Nachweis von P in Erzlagerstätten wird eine modifizierte Form der Reaktion verwendet. (Mikrochim. Acta 1957, 159). — Ma. (Rd 582)

Die dehydrierende Wirkung flüssiger Amalgame untersuchten G.-M. Schwab und A. Hell. Dabei wurde wohl erstmals exakt eine Katalyse an einer flüssigen Oberfläche messend verfolgt. Die Versuchsanordnung war im Prinzip die eines differentiellen Reaktors¹⁾, in dem zunächst Ameisensäure-Dampf an einer Hg-Oberfläche dehydriert wurde. Die wahre Aktivierungsenergie wurde zu 50 kcal/mol bestimmt; an Cd-, Cu-, Ag- und Pb-Amalgamen sank sie bis zu 20 kcal. Demnach wird diese Größe, die den Häufigkeitsfaktor bestimmt, durch die Zuschlagsmetalle verändert. Die Reaktion ist an allen bisher untersuchten Metallen von O. Ordnung. Vermutlich vermindern auch in den flüssigen Amalgamen die leitfähigkeitserhöhenden Zuschläge die Zahl der Leitungselektronen. (Z. Elektrochem. 61, 6 [1957]). — Se. (Rd 586)

Glaselektroden aus Li₂O(25 %)-BaO(8 %)-Glas (I) untersuchten E. Budewski und Mitarb. Li-Glaselektroden gewinnen wegen ihres kleinen alkalischen Fehlers steigend an Bedeutung, weisen aber allgemein hohe Widerstandswerte auf. Elektroden aus (I) (67 % SiO₂), deren Herstellung angegeben wird, erreichen zwischen p_H 0 und 11 eine fast theoretische p_H -Funktion und besitzen trotz verhältnismäßig großer Dicke ein geringes Asymmetriepotential (nach 14 Tagen Wässerung gewöhnlich kleiner als 2 mV) und relativ geringen Widerstand. Das Elektrodenpotential ist sehr stabil. (Z. Elektrochem. 61, 158 [1957]). — Se. (Rd 585)

Die Darstellung des Germans gelingt nach T. S. Piper und M. K. Wilson mit 60–75 % Ausbeute (bisher weniger als 30 %) durch Reduktion einer Lösung von GeO₂ in 1 n Bromwasserstoffsäure durch Zutropfen einer wässrigen NaBH₄-Lösung. Um Monodeutero-german zu erhalten, wurde in 45proz. D₂O-Lösung gearbeitet. Es entstanden 20–25 % deuteriertes Produkt; dies deu-

¹⁾ G.-M. Schwab u. N. Theophilides, J. phys. Chem. 50, 427 [1946].