

Lösungsmitteln und von Salzen polarographisch zu bestimmen. Es wurden eine Reihe von Möglichkeiten erprobt. Die brauchbarsten Polarogramme wurden erhalten, wenn 1 Vol.-Teil Tri-n-butylphosphat mit 4 Vol.-Teilen einer Lösung verdünnt wird, die aus 2 Vol.-Teilen Eisessig, 0,25 m an LiClO_4 , 1 Vol.-Teil Äthanol, 0,25 m an LiClO_4 und 1 Vol.-Teil Äthanol, 0,25 m an LiCl , besteht. Ein Zusatz von 2 Vol.-Prozent Wasser ist günstig. 10 μg U/ml der Mischung können so noch bestimmt werden.

H. HAUSER, J. RIEDEL, G. HERRMANN und F. STRASSMANN, Mainz: *Kritische Betrachtungen zur Messung der radioaktiven Verseuchung der Atmosphäre* (vorgetr. v. G. Herrmann).

Der Grad der Verseuchung der Atmosphäre durch Spaltprodukte aus Atomwaffenversuchen wird oft durch Messung der Gesamtaktivität in Regenwasser oder Luft untersucht. Diese relativ einfache und schnelle Methode mag zur laufenden Überwachung wertvoll sein, um ungewöhnliche Aktivitäten anzuzeigen. Es sind aus derartigen Messungen in manchen Fällen aber auch weitgehende Schlüsse über die Gefährdung der Bevölkerung gezogen worden, wobei man zur Beurteilung der Messungen die bei Dauerzufuhr im Trinkwasser maximal zulässige Konzentration für Gemische unbekannter Zusammensetzung (MZK_{Gem}) heranzieht. Es läßt sich zeigen, daß derartige Schlußfolgerungen nicht möglich sind. Die Gründe dafür sind, daß die für den Menschen erträglichen Mengen der verschiedenen Spaltprodukte um Größenordnungen verschieden sind und daher nur bestimmte Spaltprodukte bedenkenlich erscheinen müssen, deren Anteil an der Gesamtaktivität in der Regel klein ist und zudem stark vom Alter der Spaltproduktmischung abhängt. Weiter sind Fehlmessungen durch die Anwesenheit natürlicher Radioisotope oftmals nicht auszuschließen. Deshalb ist es notwendig, die bedenklichen Radioisotope ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{131}J und ^{239}Pu aus dem Gemisch chemisch zu isolieren und ihre absolute Aktivität direkt zu bestimmen.

Ein Verfahren zur Isolierung und Messung dieser Isotope sowie der natürlichen Radioisotope ^{226}Ra und ^{210}Pb (RaD) in Regenwasser und Schnee wurde beschrieben. Die vom Juli 1956–Juli 1957 gemessenen Aktivitäten wurden mitgeteilt und mit der gleichzeitig gemessenen Gesamtaktivität verglichen. Beurteilt man die Resultate mit den für Trinkwasser bei Dauerzufuhr zulässigen Konzentrationen (MZK) so ergibt sich, daß im Mittel bei ^{90}Sr – ^{90}Y 0,3 %, ^{89}Sr 0,1 %, ^{131}J 0,1 %, ^{140}Ba – ^{140}La 0,1 % der MZK vorliegen. ^{239}Pu konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Demgegenüber werden für die Gesamtaktivität im Mittel etwa 1000 % der (MZK_{Gem}) beobachtet. Da die nicht direkt bestimmten unbedenklichen Spaltprodukte bestenfalls ähnliche Bruchteile ihrer MZK erreichen, ergibt sich eine erhebliche Diskrepanz, die zweifellos auf eine falsche Anwendung der (MZK_{Gem}) zurückzuführen ist. Man sollte diese (MZK_{Gem}) mehr in dem Sinne benutzen, daß bei Überschreitung des Wertes eine radiochemische Untersuchung des Gemisches erforderlich wird. Die natürlichen Radioisotope ^{226}Ra und ^{210}Pb erreichen durchaus häufig Intensitäten, die um 1 % ihrer MZK liegen.

Neben Regenwasser und Schnee wurden einige Proben von Trink- und Flußwasser, Boden und Nahrungsmitteln auf ^{90}Sr – ^{90}Y untersucht.

K. BIER, Marburg: *Technische und wirtschaftliche Probleme bei der Herstellung von schwerem Wasser in Heiß-Kalt-Kolonnen*⁶⁸⁾.

Vortr. gab einen Überblick über diejenigen Verfahren zur Herstellung von schwerem Wasser, die auf dem chemischen Isotopenaustausch in Heiß-Kalt-Kolonnen beruhen.

In den USA wird schweres Wasser großtechnisch nach dem mit dem Stoffsystem Schwefelwasserstoff/Wasser arbeitenden Heiß-Kalt-Verfahren hergestellt, das in Deutschland von *Geib* und in USA von *Urey* und Mitarb. entwickelt wurde. Der Vorteil dieses Stoffsystems besteht darin, daß der Deuterium-Austausch ohne Katalysator genügend schnell vor sich geht. Nachteilig ist der verhältnismäßig hohe Energieverbrauch, der auf dem relativ kleinen Elementareffekt und auf der bei diesem System bestehenden Einschränkung des zugänglichen Temperatur- und Druckbereiches beruht. Außerdem verursacht die große Korrosivität dieses Stoffsystems verhältnismäßig hohe spezifische Anlagekosten.

Bei der Verwendung von Mercaptan an Stelle von Schwefelwasserstoff ist mit geringeren Korrosionsschwierigkeiten zu rechnen; allerdings erfordert das System Mercaptan/Wasser einen nicht unbeträchtlichen Zusatz von Alkali zur Katalyse des Deuterium-Austausches. Es wurden die Gründe diskutiert, die bei diesem Verfahren merklich höhere Betriebskosten als beim Schwefelwasserstoff-Verfahren erwarten lassen.

Während die Stoffsysteme Halogenwasserstoff/Wasser wegen der großen Korrosivität und des kleinen effektiven Elementareffektes für die Praxis nicht in Frage kommen dürften,

⁶⁸⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

scheint bei dem System Wasserstoff/fluß. Ammoniak die Hauptschwierigkeit darin zu bestehen, bei den durch den hohen Dampfdruck des Ammoniak bedingten niedrigeren Betriebstemperaturen eine genügende Austauschgeschwindigkeit zu erzielen.

Erhebliche wirtschaftliche Vorteile verspricht ein vom Wasserstoff ausgehendes Heiß-Kalt-Verfahren mit dem Stoffsystem Wasserstoff/Wasser, bei dem ein genügend schneller Isotopenaustausch durch Anwendung einer wäßrigen Katalysatordispersion unter hohem Druck erreicht werden kann. Die Austauschgeschwindigkeit wurde von *E. W. Becker* und Mitarbeitern bei den Temperaturen, Drucken und Vermischungsbedingungen gemessen, wie sie in einer technischen Kolonne vorliegen. Die sich daraus für dieses Verfahren ergebenden Werte des spezifischen Energieaufwandes und des spezifischen Austauschvolumens wurden mitgeteilt.

E. MERZ und W. HERR, Mainz: *Zur Ermittlung von Isotopenhäufigkeiten durch Radioaktivierung*.

Die Errichtung leistungsfähiger Reaktoren bringt neue Möglichkeiten zur Neutronenaktivierungsanalyse. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode wurde an den Elementen Hf, Os, W und Br gezeigt.

Ein aus einem Lu-haltigen Erz isoliertes HfO_2 -Gemisch enthält einen erhöhten Anteil des ^{176}Hf -Isotops, dem Zerfallsprodukt des β -instabilen Lu. Durch Vergleich der bei einer Reaktorbestrahlung induzierten ^{181}Hf -Aktivität dieser HfO_2 -Probe mit einer Standardprobe ergab sich ein ^{176}Hf -Gehalt von 44,2 % gegenüber 5,2 % im „normalen“ Hf. Die vergleichende massenspektrometrische Messung lieferte 44,8 %.

Ein aus Re-haltigen Erzen isoliertes Os enthält radiogenes ^{187}Os in teils sehr hoher Anreicherung. Auch hier läßt sich aus den veränderten spezifischen Aktivitäten nach einer Reaktorbestrahlung der erhöhte ^{187}Os -Gehalt ermitteln. Die massenspektrometrische Vergleichsmessung zeigt gute Übereinstimmung.

Zur Klärung des möglichen ^{180}Ta -Zerfalls wurde ein aus Tantal-erzen isoliertes WO_3 radiometrisch auf einen erhöhten Anteil an ^{180}W geprüft. Durch Vergleichsaktivierungen mit der Hochspannungsanlage des Mainzer MPI konnte die Identität mit Wolfram von normaler Isotopenzusammensetzung festgestellt werden. Auch hier bestätigte die massenspektrometrische Messung dieses Ergebnis.

Isotopenhäufigkeitsmessungen an PbBr_2 wurden einmal auf radiometrischem Wege über die kurzlebige $^{80}\text{Br}^{\text{m}}$ -Aktivität (Aktivierung mit dem Neutronengenerator) und unabhängig davon über die ^{82}Br -Aktivität (Aktivierung im Harwell-Reaktor) ausgeführt. Die Ergebnisse weisen gute Übereinstimmung untereinander sowie auch mit massenspektrometrischen Vergleichsmessungen auf.

K. H. LIESER und H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: *Anwendung radiochemischer Methoden auf die Reaktion Fest I (Eisen(III)-sulfat) \rightarrow Fest II (Eisen(III)-hydroxyd)*⁶⁷⁾ (vorgetr. von K. H. Lieser).

Die Umsetzung von kristallisiertem wasserfreiem Eisen(III)-sulfat mit Ammoniak-Lösung zu amorphem, nach Eisen(III)-sulfat pseudomorphem Eisen(III)-hydroxyd ist ein Beispiel für Reaktionen vom Typus Fest I \rightarrow Fest II unter der Einwirkung einer Lösung. Es entsteht die Frage, ob sich die Umsetzung im Raum von Fest I oder im Lösungsraum – d. h. in einer Grenzflächenzone vor Fest I – abspielt. Schon aus dem Vergleich der sehr geringen Lösungsgeschwindigkeit von Eisen(III)-sulfat in Wasser mit der sehr viel größeren Umsetzungsgeschwindigkeit des Eisen(III)-sulfats in Ammoniak-Lösung geht hervor, daß der Fällung von Eisen(III)-hydroxyd nicht eine Auflösung von Eisen(III)-sulfat vorgelagert sein kann. Eine sichere Aussage über das Schicksal der Eisenatome bei der Umsetzung wurde durch eine radiochemische Methode gewonnen. Die Oberfläche von Eisen(III)-sulfat wurde mit ^{59}Fe markiert. Die markierten Kristalle wurden vor bzw. nach der Umsetzung zu den Hydroxyd-Pseudomorphosen stufenweise aufgelöst. Aus dem Aktivitätsverlauf als Funktion der aufgelösten Menge ergab sich, daß die Eisenatome bei der Umsetzung im Mittel nur verhältnismäßig wenig verschoben werden. Die Bedingungen für die Markierung der Sulfat-Oberfläche und für den stufenweisen Abbau der Sulfat-Kristalle sowie ihrer Pseudomorphosen wurden untersucht.

GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“
am 8. Oktober 1957

J. D. v. MIKUSCH, Hamburg-Harburg: *Zur Kondensation von Polyensäuren zu unverseifbaren Filmbildnern*⁶⁸⁾.

Natürliche trocknende Öle und aus Fettsäuren gewonnene Filmbildner mit Ester-Bindungen sind verseifbar. Verseifbarkeit ist für die Filmbildung nicht erforderlich. Nach einem neuen Verfahren werden Fettsäuren zu unverseifbaren, höhermolekularen Produk-

⁶⁷⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 69, 183 [1957].

⁶⁸⁾ Vgl. den Vortrag auf der Fatipéc-Tagung 1957.

ten kondensiert. Die Reaktion spielt sich am Carboxyl-Ende ab und macht von der Ungesättigtheit der Alkyl-Reste keinen Gebrauch; sie ist daher auf gesättigte wie auf ungesättigte Fettsäuren anwendbar. Ihr Fortschreiten wurde am Gang der Kennzahlen veranschaulicht. Die Kondensationsprodukte aus Polyensäuren sind standörlartig und trocken wegen der Bildung zusätzlicher Ungesättigtheit unter Aufnahme von mehr Luftsauerstoff und daher schneller und härter als die entsprechenden Triglyceride, Standöle oder Pentaerythritester. Dies wurde durch vergleichende Untersuchungen an Erdnuß-, Soja- und Leinöl und deren Derivaten dargelegt. Die Filmeigenschaften der Kondensationsprodukte, insbesondere die Wasser- und Chemikalienfestigkeit, werden durch den Mangel an Ester-Bindungen günstig beeinflusst.

W. REISER, Berlin-Schöneberg: *Analytische Verfolgung der Polyesterkondensation.*

Das wichtigste Hilfsmittel zur Verfolgung der Veresterung mehrbasischer Säuren und mehrwertiger Alkohole ist die Bestimmung der Säurezahl. Da bei der Herstellung von Lackkunstharzen (nichtmodifizierte und ölmodifizierte Phthalatharze, ungesättigte Polyesterharze, Maleinatharze usw.) als Rohstoffe vor allem Dicarbonsäureanhydride (Phthalsäure-, Maleinsäure-, Tetrahydrophthalsäure-, Tetrachlor-phthalsäureanhydrid, Kolophonium-Maleinsäure-Addukt usw.) verwendet werden, ist es wünschenswert, während der Umsetzung die Gesamtacidität und den freien Anhydridgehalt zu verfolgen. Zur Wiedergabe dieser Werte wurden folgende Kennzahlen vorgeschlagen:

1. SZ_{part} (partielle Säurezahl), erfaßt die frei vorhandenen Carboxyl-Gruppen einschließlich einer Carboxyl-Gruppe des Dicarbonsäureanhydrides, während die andere in den Methylester übergeführt wird.

2. SZ_{ges} (Gesamtsäurezahl), erfaßt die freien Carboxyl-Gruppen einschließlich die der Anhydrid-carboxyle, die so hydratisiert werden, daß eine Verseifung bereits gebildeter Esterbindungen nicht eintritt. Die Methode darf durch die in den Proben vorhandenen freien alkoholischen bzw. phenolischen Hydroxyl-Gruppen nicht gestört werden.

Der freie Anhydrid-Gehalt in % läßt sich dann berechnen nach:

$$\frac{2 (SZ_{\text{ges}} - SZ_{\text{part}}) \cdot 100}{(SZ_{\text{ges}}) \text{ Säureanhydrid}}$$

Die Kennzahlen werden folgendermaßen bestimmt:

1. SZ_{part} : Die Probe wird in 50 cm³ eines absoluten Benzol-Methanol-Gemisches, im Volumverhältnis 2:1 (einige Harztypen erfordern einen höheren Methanol-Gehalt) bei Zimmertemperatur gelöst und unter Verwendung von Thymolphthalein als Indikator mit 0,1 n wasserfreier methyl-alkoholischer KOH titriert. Bei Anwesenheit von Wasser im Lösungsmittelgemisch ergibt diese Methode zu hohe Werte, da bereits etwas Anhydrid hydrolysiert wird.

2. SZ_{ges} : Die Probe wird warm in einem wasserhaltigen Lösungsmittelgemisch (30 cm³ Methyläthylketon + 14 cm³ tert. Butanol + 6 cm³ Wasser) gelöst, 30 min auf 75 °C erwärmt und nach Abkühlen mit Thymolphthalein gegen 0,1 n wäßrige KOH titriert. Bei Maleinsäureharzen empfiehlt es sich, vor der Titration auf 0 °C oder darunter abzukühlen, um einen besseren Umschlag zu erzielen.

Es wurde über den Verlauf einiger Umsetzungen verschiedener Polyole mit den angeführten Dicarbonsäureanhydriden berichtet und auf Schwierigkeiten bei der Verarbeitung von Lackkunstharzen mit freiem Anhydrid-Gehalt hingewiesen, der sich auf Grund der ausgearbeiteten Analysenverfahren genau bestimmen läßt.

O. RENNER, Frankfurt: *Die elektrostatischen Farbspritzanlagen.*

In der Spritztechnik bemühen sich zahlreiche Firmen um eine Einführung elektrostatischer Spritzverfahren. Verwendet das Gerät ruhende Sprühteile, so können Steuergitter als Stopp-, Saug- und Ablenkelektroden benutzt werden. Es wurden Bauformen der Sprühteile und Zubehör (Hochspannungsanlage, Kabinen mit Belüftung, Verriegelung, Feuerchutzanlagen, Trockenöfen) beschrieben.

D. WAPLER, Stuttgart: *Die Messung des Fließverhaltens der Lacke und ihre Bedeutung für die Praxis.*

Es wurde die Anwendung verschiedener Viscosimeter zur Prüfung des Fließverhaltens der Lacke und Farben untersucht. Die verschiedenen Geräte sind zur Prüfung Newtonscher Flüssigkeiten größtenteils gut brauchbar. Bei strukturviscosen Flüssigkeiten dagegen haben einige Viscosimeter nur geringe Anwendungsmöglichkeiten. Es kommt darauf an, daß man dasjenige Gerät verwendet,

welches das Fließverhalten in demjenigen Bereich der Fließgeschwindigkeit mit der verlangten Genauigkeit zu messen gestattet, welcher für das betr. praktische Problem interessiert. Für Verlauf und Ablaufneigung kommt es auf das Verhalten bei niedriger Geschwindigkeit an. Hierfür kommen praktisch nur sehr korrekte Absolut-Viscosimeter in Frage, von denen das *Bayer-Viscosimeter* nach *Pawlowski* eingehend in seiner Eignung untersucht wurde.

Im mittleren Geschwindigkeitsbereich, der hauptsächlich für Rezept-Entwicklung und Fabrikationskontrolle in Frage kommt, erlauben mehrere Geräte eine ausreichende oder wenigstens relativ gute Übersicht. Dabei erweisen sich die Viscosimeter mit engem Meßspalt nahezu als Absolut-Viscosimeter. Als Repräsentant hierfür wurde das „Roto-Visko“ untersucht. Andere Viscosimeter mit weiterem Spalt gestatten mit gewissen Einschränkungen relative Vergleichsmessungen. Bei hoher Geschwindigkeit, welche für Verstreichbarkeit und Spritzbarkeit interessieren, kommen ebenfalls hauptsächlich die Absolut-Viscosimeter in Frage, z.T. auch die Visco-Waage und das Platte-Kegel-Viscosimeter.

J. D'ANS, Berlin: *Über einige Aufgaben der Anstrichforschung.*

Vortr. zeigte, daß Forschungsarbeiten vornehmlich auf dem Gebiete der Bedeutung der Grenzflächenkräfte für die Eigenschaften der Anstriche, für ihre Haftfestigkeit, ihr Quellvermögen, ihren Korrosionsschutz und ihre Beeinflussung durch die eingebauten Pigmente notwendig sind. Theoretische und praktische Erkenntnisse anderer Arbeitsgebiete haben sich als Unterlagen für eigene Arbeiten bewährt. So konnten z. B. die anstrichtechnischen Eigenschaften der Oberfläche von Pigmenten wie Fe₂O₃ oder TiO₂ durch Auffüllen kleinster Mengen von Zinkhydroxyd verbessert werden.

J. D'ANS, Berlin: *Über die Bedeutung der Pigmente für den Korrosionsschutz.*

Verschiedene Arbeiten und Erwägungen haben dazu geführt, neuartige Mennige enthaltender Mischpigmente herzustellen. *H. J. Schuster* hat gefunden, daß sich Bleihydroxyd bzw. -oxyd festhaftend auf Trägerpigmenten, wie etwa Blanc fixe, Zinkoxyd usw. auffallen und daß es sich, haften bleibend, thermisch zu Mennige oxydieren läßt. Ferner ist mit *H. E. Freund* gefunden worden, daß man aus wässrigen Lösungen oder Suspensionen von Bleisalzen durch Oxydation in einfachster Weise ein Blei(II,IV)-oxyd in sehr feiner Verteilung fällen kann, das ebenfalls in Gegenwart von geeigneten suspendierten Pigmenten sich auf diesen festhaftend abscheidet. Den Erwartungen gemäß haben beide Arten von Mischpigmenten, trotz ihres geringeren Bleigehaltes, die korrosionsschützenden Eigenschaften der Mennige. Sehr günstig verhalten sich Mischpigmente aus Bleicyanamid und dem Blei(II,IV)-oxyd.

H. LADEBURG, Berlin: *Über Leitfähigkeitsmessungen an Zinkstaub-Anstrichen.*

Die gute korrosionsschützende Wirkung der Zinkstaub-Anstriche wurde bisher zum größten Teil auf den kathodischen Schutz zurückgeführt, der bei den „gutleitenden“ Zinkstaub-Anstrichen (analog einer Schmelztauchverzinkung) wirken soll. Bei gelegentlichen Messungen an derartigen Anstrichen wurde jedoch deren äußerst schlechte Leitfähigkeit festgestellt.

Zur Untersuchung der Leitfähigkeit wurden Versuchsreihen mit Zinkstaub von verschiedener Korngröße mit unterschiedlichem Zinkoxyd-Gehalt angesetzt. Die Konzentration des Bindemittels wurde in dem Bereich, der für den Zinkstaub-Anstrich in Betracht kommt, stufenweise verändert. Von Anstrichen in einer günstigen durchweg konstanten Schichtdicke auf Glas wurde die Leitfähigkeit vor und während Korrosionsprüfungen gemessen. Gleichzeitig wurden in den Korrosionsprüfgeräten Eisenbleche, die mit den gleichen Zinkstaub-Anstrichkombinationen versehen waren, beansprucht.

Es zeigte sich, daß die spezifische Leitfähigkeit von Zinkstaub-Anstrichen in der Größenordnung von $1-1000 \frac{\text{M}\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ liegt. Von einem „guten Leiter“ kann nicht im entferntesten gesprochen werden.

Während die Leitfähigkeit bei zunehmender Bindemittelkonzentration um nur 5 % bereits um bis zu 2 Zehnerpotenzen abnimmt, mußte festgestellt werden, daß beim Ersatz des Zinks durch bis zu 50 % Zinkoxyd die Leitfähigkeit nicht verringert wurde. Bei Korrosionsversuchen mit gestrichenen Stahlblechen trat jedoch mit steigendem Zinkoxyd-Gehalt eine starke Abnahme der Korrosionswirkung ein.

Ein Parallelaufbau der Leitfähigkeit und der Schutzwirkung, wie sie durch die Theorie des kathodischen Korrosionsschutzes gefordert wird, konnte nicht beobachtet werden.