

Substanzen bis etwa  $10^{-1}$  Mol/l. Die Verteilungsisotherme verläuft dann in dem erwähnten Konzentrationsbereich linear. Die Anwendung des Multiplikationsprinzips auf den durch die Verteilungsisotherme beschriebenen Einzeleffekt führt zu Verteilungskurven, deren Verlauf in charakteristischer Weise mit dem Verlauf der Verteilungsisotherme zusammenhängt.

In der Praxis treten häufig nichtlineare Verteilungsisothermen auf. Ihre Abweichungen vom idealen Verlauf lassen sich auf drei Typen zurückführen. Es wurde gezeigt, daß Abweichungen vom idealen Verhalten im allgemeinen auch die Trennung der Verbindungen durch multiplikative Verteilung erschwert. Nur in Einzelfällen können bei nicht linearer Verteilungsisotherme bessere Trennungen erzielt werden.

Trennungen durch Ionenaustauscher werden im Idealfall durch Coulombsche Kräfte bestimmt. Nicht ideale Verhältnisse gehen auf die Beteiligung der hochdispersen Phase am Einzeleffekt zurück. Sie vor allem gibt Anlaß zu Nebeneffekten (*Weiss-Effekt*, *Wheaton-Baumann-Effekt* u. a. m.), die sich in Abweichungen der „Austauschisothermen“ vom linearen Verlauf widerspiegeln. Die Berechnung von Trennungen ist im wesentlichen eine Frage der Beherrschung dieser anomalen Erscheinungen und ihrer physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, da die Vervielfachung des Einzeleffektes bei allen Verfahren, die auf Phasengleichgewichte zurückgehen, prinzipiell denselben Gesetzmäßigkeiten folgt. Diese wurden am Beispiel der besonders übersichtlichen Verfahren der multiplikativen Verteilung gezeigt.

G. MANECKE und J. DANHÄUSER, Berlin-Dahlem: Über Kationenaustauscher auf Acenaphthylen-Basis.

Es wurden Synthesen und Eigenschaften von Ionenaustauschern auf Polyacenaphthylen-Basis untersucht. Für die Herstellung des polymeren Grundgerüsts wurde Acenaphthylen mit Divinylbenzol-Zusätzen als Vernetzer blockpolymerisiert. Aus diesen Harzen wurden durch Sulfonierung stark saure Kationenaustauscher mit hoher Austauschkapazität (bis zu 6,5 mÄ/g) erhalten.

Es wurde ebenfalls auf Polyacenaphthylen-Basis ein komplexbildendes Harz erhalten. Propionylierung von vernetztem und unvernetztem Polyacenaphthylen und anschließende Nitrosierung und Oximierung ergab Dioxim-Gruppen enthaltende Austauscherharze. Die Kapazität sowie die Zeit- und  $pH$ -Abhängigkeit der Nickel-Aufnahme durch das Harz wurden in Gegenwart und Abwesenheit anderer Ionen bestimmt. Die Kapazität beträgt 2,5 mÄ  $Ni^{2+}$ /g Harz. Auch die Komplexbildung mit Uranyl-Ionen wurde untersucht.

PETER SMIT, Santpoort: Anomale Reaktion von Ionenaustauschern in der Zuckerindustrie.

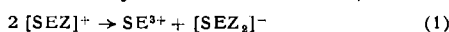
In der Zuckerindustrie werden steigend Ionenaustauscher zur Entfärbung und Entsalzung der Dünnsaftlösungen benutzt. Besonders bei der Entfärbung verwendet man mittelbasische, großporige Ionenaustauscher. Die färbenden Bestandteile der Zuckerdünnsaftlösungen werden hauptsächlich in den Poren der Ionenaustauscher festgehalten. Bei der Regeneration der Austauscher tritt ein Schrumpfung- und Quellungs Vorgang ein, bei dem die Farbstoffe wieder abgegeben werden. Im Laufe der Zeit zeigt sich aber neben einer irreversiblen Beladung auch ein Zerfall der Ionenaustauschkörner. Deshalb ist es notwendig, nach dem Abschluß einer Zuckerkampagne, spätestens nach der zweiten Zuckerkampagne, die Austauscher durch neue zu ersetzen.

Neben den vorher beschriebenen Schwierigkeiten kann noch beobachtet werden, daß durch die Aufnahme der Farbstoffe und unerwünschter Bestandteile der Zuckerdünnsaft-Lösungen der Ionenaustauscher amphoter wird. Austauscher, die solche amphoteren Eigenschaften haben, sind nicht in der Lage, ihre Funktion bei der Aufbereitung von Zuckerdünnsaftlösungen einwandfrei zu erfüllen.

In Ländern, die keine wirtschaftlich vertretbaren Möglichkeiten zur Verwendung von Melasse, z. B. als Tierfutter, haben, wird die Aufbereitung von Zuckerdünnsaftlösungen mittels Ionenaustauschern immer mehr an Bedeutung gewinnen.

LEOPOLD WOLF, Leipzig: Über das Verhalten kationischer Komplexon-Komplexe der Seltenen Erden an Kationenaustauschern.

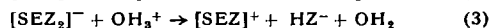
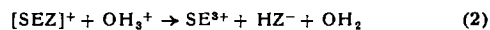
Die isolierten Komplexverbindungen der  $\beta$ -Hydroxyäthyliminodiessigsäure<sup>3)</sup> ( $H_2Z$ ) mit Ionen der Seltenen Erden ( $SE^{3+}$ ) vom kationischen Typ  $[SEZ]^+$  bzw. äquivalente 1:1-Systeme wurden an Wofatit KPS 200 auf ihre Stabilität bzw. ihre Teilnahme an den Adsorptions-Desorptionsvorgängen bei der modellmäßig untersuchten Komplexelution der Seltenerd-Ionen geprüft. Es zeigte sich, daß der bereits ladungsmäßig unterlegene 1:1-Komplex  $[SEZ]^+$  (im Vergleich zu den hydratisierten  $SE^{3+}$ -Ionen) am Aus-



<sup>3)</sup> L. Wolf, Österr. Chemiker-Ztg. 60, 99 [1959].

tauscher nicht existenzfähig ist und bei  $pH = 7$  quantitativ nach zerlegt wird, so daß äquivalente Mengen von  $SE^{3+}$  und  $[SEZ_2]^-$  am Austauscher gebunden ( $SE^{3+}$ ) bzw. als anionischer 1:2-Komplex im Eluat bzw. Filtrat abwandern.

Wird dem ursprünglich dem Austauscher angebotenen  $[SEZ]^+$ -System zugleich ein Überschuß von  $SE^{3+}$  beigegeben, so wird dieser Überschuß quantitativ zusätzlich am Austauscher gebunden. Das (1) entsprechende allgemeine Gleichgewicht zwischen 1:1-Komplex und 1:2-Komplex wird  $pH$ -abhängig durch die Gleichgewichte:



gesteuert. Mit zunehmender Acidität wächst der an Harz gebundene Anteil  $SE^{3+}$  an, unter Verminderung des Anteils  $[SEZ_2]^-$ , welcher unterhalb  $pH = 2$  verschwindet. Umgekehrt liegt bei  $pH \sim 8-9$  sämtliches  $SE^{3+}$  in Form von  $[SEZ_2]^-$  vor. Der kationische Komplex  $[SEZ]^+$  fungiert hiernach bei der Komplexelution lediglich als „Träger“ für das Komplexon  $H_2Z$ , welches unter den jeweiligen Bedingungen für die Bildung des anionischen und transportfähigen Komplexes  $[SEZ_2]^-$  benötigt wird. Als  $SE^{3+}$  wurden  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  und  $Y^{3+}$  für die Gleichgewichtsuntersuchungen verwendet. Die Differenzierung des Ablaufs der Komplexelution für den vorliegenden einfachen Modellfall wird an Hand der steigenden Komplexstabilität mit zunehmender Ordnungszahl gedeutet, wobei die in gleicher Richtung zunehmende Tendenz der Bildung von Hydroxoquo-Ionen der  $SE^{3+}$  berücksichtigt wird.

[VB 468]

## GDCh-Fachgruppe „Anstrichstoffe und Pigmente“ am 28. April 1961 in Berlin

Aus den Vorträgen:

H. JEBSEN-MARWEDEL, Tutzing/Obb.: Die innere und äußere Struktur von Lackschichten als Funktion grenzflächenenergetischer Umlagerungen.

Aus grenzflächenenergetischen Gründen treten in Lackschichten Umlagerungsvorgänge auf, die an dem Zustandekommen der Wabenstruktur von Lacken beteiligt sind, wie ein Mikrofilm aus dem Institut für angewandte Mikroskopie, Mannheim, deutlich macht. Durch geeignete Anordnung kann die Spreitung des einen Flüssigkeitspartners lacktechnischer Substanzen auf den anderen sichtbar gemacht und quantitativ verfolgt werden. Es ergibt sich ein „Irisblenden-Effekt“: Die vom Rande her spreitende Substanz zieht sich langsam bis auf einen restlich verbleibenden Flecken zu. Eine Ausplanimetrierung des stufenweise verfolgten Vordringens unter Berücksichtigung der Differenz der Oberflächenspannungen, der Dichte, der Viscosität und äußeren Anzeichen für die Diffusionsgeschwindigkeit führt zu einer quantitativen Auswertung. Sie erlaubt die Aussage, daß der Impuls für den Materialtransport ausgeht von der Differenz der Oberflächenspannungen  $\Delta\sigma$ ; ihm steht die Viscosität als „Bremse“ entgegen. Außerdem klingt der Impuls umso eher ab, je rascher die Diffusion vor sich geht. Auf diese Weise kommt kein linearer, sondern ein asymptotischer Verlauf der Umlagerungsvorgänge zustande. Es wurden Formeln angegeben, die in erster Annäherung eine Deutung der Vorgänge zulassen.

F. HUND, Krefeld-Ürdingen: Mischphasen-Pigmente mit Rutil-Struktur.

Bisher entwickelte man neue Buntpigmente durch iso- und homöotype Mischphasenbildung; nunmehr wurde im wesentlichen heterotype Mischphasenbildung zur Entwicklung neuer bunter und unbunter Pigmente mit Rutil-Struktur herangezogen. Als Wirtsgitter für diese Mischphasenbildung wurden die im Rutil-Gitter kristallisierenden Dioxyde und Difluoride gewählt. In diese Substanzen der allgemeinen Formel  $AB_2$  ( $A$  = Kation,  $B$  = Anion) kann man in fester Lösung solche Metalloxyde oder -fluoride anderer Struktur einbauen, deren mittlere statistische Kationenradien zwischen 0,55 und 0,92 und deren Einzelkationenradien zwischen 0,45 und 0,92 Å liegen. Dabei müssen die relativen Mengen der Einbauelemente zueinander so gewählt werden, daß das durch die Wirtsgitter vorgegebene Verhältnis der Kationen zu den Anionen von 1:2 unter Erhaltung der Elektroneutralität nicht verändert wird. Für diese heterotype Mischphasenbildungen wurden 12 Einbaugleichungen abgeleitet. Zwischen einem Drittel und der Hälfte aller Elemente des Periodensystems erfüllen diese Anforderungen. Einzelne Mischphasenpigmente mit  $TiO_2$  und  $SnO_2$  als Wirtsgitter und ein-, zwei-, drei-, fünf- und sechswertigen Metalloxyden und -fluoriden als Gastkomponenten wurden durch ihre spektralen Remissionskurven charakterisiert und auf die Parallelen kontinuierlicher, Eigenschaftsänderungen in diesen heterotypen Mischphasen zu legierungsartigen Systemen hingewiesen.

F. LEBOK, Hamburg-Wilhelmsburg: Die Dauerwärmebeständigkeit von Isolierlacken als reaktionskinetisches Problem.

Das Abschätzen der Lebensdauer von Lackfilmen scheint heute dann möglich zu sein, wenn eine einzige Beanspruchungsart vorherrscht und wenn es gelingt, die ablaufenden Vorgänge reaktionskinetisch zu deuten. Die Bemühungen, die thermische Abbaureaktion von Isolierlackfilmen in einen Zusammenhang mit der zu erwartenden Lebensdauer solcher Filme in elektrischen Maschinen zu bringen, gehen auf W. Büssing (1942) zurück. Obwohl Büssing das Problem bereits damals ziemlich umfassend gesehen hat, ist in den folgenden Jahren nicht genügend berücksichtigt worden, daß Lackfilme eine ausgeprägtere Grenzflächen-Reaktivität besitzen als Isolierstoffe schlechthin.

Untersuchungen lassen in allen Fällen erkennen, daß die thermische Abbaureaktion von Lackfilmen vorwiegend in heterogener Phase abläuft und daß sich neben einfachen auch parallele Reaktionen abspielen. Die graphischen Auswertungen dieser Meßergebnisse zeigen in Diagrammen mit dem Logarithmus der Lebensdauer als Ordinate und der reziproken Kelvin-Temperatur als Abszisse mit verschiedenen Eigenschaftsparametern entsprechend den Ableitungen der reaktionskinetischen Gesetze entweder konkav oder S-förmig verlaufende Kurven.

Das bedeutet, daß eine eindeutige Aussage über die Lebensdauer eines Lackfilmes bei alleiniger oder zum mindesten vorherrschender thermischer Beanspruchung nur dann erwartet werden kann, wenn die Beanspruchungsintensität für wenigstens ein oder zwei Punkte nicht zu hoch gewählt worden ist, dafür die Beanspruchungszeit aber länger als es vielfach üblich ist, ausgedehnt wurde. Ausgesprochene Kurzzeitprüfungen mit hoher Beanspruchungsintensität sind ungeeignet.

U. ZORLL, Stuttgart: Physikalische Grundlagen der Glanzmessung auf dem Lackgebiet.

Glanzmeßverfahren gestatten eine für viele Zwecke ausreichende Einstufung verschieden glänzender Anstrichschichten, die mit der visuellen Einordnung im wesentlichen übereinstimmt. Bei der glänzenden Anstrichschicht sind die Reflexions- oder Streuvorgänge an der Oberfläche und die Streuvorgänge in der Pigmentschicht für den Glanz maßgebend. Bei genügend kleiner Beleuchtungsapertur und einer ausreichenden Oberflächenglätte überwiegt die durch die Fresnelschen Formeln quantitativ erfaßte Oberflächenreflexion die Streuung in der Pigmentschicht. Diese läßt sich ihrerseits näherungsweise durch das Lambertsche Cosinus-Gesetz und das Remissionsvermögen des Pigments beschreiben und kann bei diffuser Beleuchtung die Oberflächenreflexion überwiegen. Bei rauen Oberflächen tritt an diesen bereits eine Streuung des Lichtes auf, über die quantitativ kaum etwas bekannt ist. Die Reflexions- und Streueigenschaften der Anstrichschicht lassen sich am besten in Form der Glanzkurve, d. h. der Lichtintensität als Funktion des Beobachtungswinkels bei Beleuchtung mit parallelem Licht, mit Hilfe eines Goniophotometers messen. [VB 471]

## Symposium über Gaschromatographie

16.-19. Mai 1961 in Schkopau

Wie 1958 und 1959, veranstaltete die Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Unterkommission für Gaschromatographie, auch 1961 gemeinsam mit den chemischen Werken Buna eine Vortrags- und Diskusstagung über Gaschromatographie. Die Vorträge lagen den Tagungsteilnehmern mit wenigen Ausnahmen in einem Tagungsbuch bereits vor und dienten als Diskussionsunterlage. Es war das Bestreben der Veranstalter, Fortschritte auf dem Gebiete der Gaschromatographie aus theoretischer und praktischer Sicht zu diskutieren, um damit den über 300 Tagungsteilnehmern Hinweise für die Anwendbarkeit der Gaschromatographie zu geben. Das Programm erstreckte sich von theoretischen Fragen über spezielle Methoden bis zu Apparaturen.

E. Bayer, Karlsruhe, behandelte Fälle, in denen die präparative Gaschromatographie mit der Destillation in Konkurrenz treten kann. (Näheres darüber demnächst in dieser Ztschr.).

F. Drawert, Siebeldingen, berichtete über die Reaktions-Gaschromatographie<sup>1)</sup>, in welche auch <sup>14</sup>C-markierte Verbindungen einbezogen wurden. Unabhängig von der Thermostaten-Temperatur werden in Reaktoren, die einer analytischen Trennsäule vor- oder nachgeschaltet sind, bei meist höheren Temperaturen Substanzen oder Gemische in definierte, leichter bzw. gaschromatographisch besser trennbare Verbindungen umgewandelt. Alkohole können aus wäßrigen Lösungen zu Olefinen dehydratisiert bzw. als Kohlenwasserstoffe analysiert werden. Reaktoren, die bei trennsäulengleicher Temperatur arbeiten, erlauben die Alkohol-Analyse in Form der Salpetrigsäureester. Die Reaktions-Gaschromatographie

gestattet u. a. eine einfache und quantitative Bestimmung der Blutalkoholgehalte. <sup>14</sup>C-markierte Alkohole wurden reaktions-gaschromatographisch über die Olefine bestimmt, die nach Verlassen des Gaschromatographen eine Durchflußküvette passieren und so quantitativ bestimmt werden können.

G. Schay und seine Mitarbeiter P. Fejes, A. Pethő, E. Fromm-Czárán und J. Engelhardt, Budapest, untersuchten das physikalisch-chemische Verhalten von Gasen unter Bedingungen, wie sie in gaschromatographischen Trennsystemen vorliegen. Das Thema wurde sehr weitgehend theoretisch abgehandelt<sup>2)</sup>. P. Fejes und E. Fromm-Czárán stellten im Zusammenhang mit der Entwicklung frontal-gaschromatographischer Apparaturen fest, daß die Diffusionsverbreiterung einer anfangs scharfen Konzentrationsfront unter Strömungsbedingungen durch eine verhältnismäßig einfache Beziehung beschrieben werden kann, aus welcher auch Diffusionskonstanten abzuleiten sind. Eine früher entwickelte Theorie der stationären Sorptionsfronten im Diffusionsgebiet wird zur Bestimmung von Sorptionsisothermen herangezogen. A. Pethő und J. Engelhardt führten eine Näherungsberechnung von Elutionswellen durch.

Nach J. Fischer, Böhlen, ist ein automatischer Gaschromatograph grundsätzlich als Regelsignalgeber von Destillationskolonnen geeignet.

J. Franc und J. Blaha, Pardubice-Rybitvi, sowie C. E. R. Jones, Carlshalon Surrey, befaßten sich mit der Identifizierung nichtflüchtiger organischer Verbindungen durch gaschromatographische Analyse von Pyrolyse-Spaltprodukten. Die Versuche von J. Franc und J. Blaha schließen unmittelbar an die Experimente von J. Janák<sup>3)</sup> an (Pyrolyse von Barbituraten an erhitzten Platindrähten). Platindrähten werden in Lösungen der zu pyrolysierenden Verbindungen eingetaucht. Nach Verflüchtigen des Lösungsmittels wird das Netz in die Kolonne eingebracht und abgedichtet (Butazin-Stopfen). Beheizt wird mit Wechselstrom niedriger Spannung in Zeitintervallen von 0–2 sec (Telephonwähler). Aus 56 aromatischen Verbindungen wurden unter den genannten Pyrolysebedingungen in Abhängigkeit von funktionellen Gruppen am aromatischen Kern H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> gebildet (2–5 mg Substanz; Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle).

G. Gnauck, Berlin, untersuchte die Empfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle bei Verwendung verschiedener Trägergase. Es wurden z. B. folgende Peak-Flächen (mm<sup>2</sup>) für CH<sub>4</sub> und CO bei Verwendung von H<sub>2</sub>, He, Ne und Ar gefunden:

	H <sub>2</sub>	He	Ne	Ar
CH <sub>4</sub>	92	260	305	2010
CO	45	156	204	540

(Molekularsieve 5 A, Farbenfabr. Wolfen, und Aktivkohle)

Neon eignet sich als Trägergas ferner sehr gut zum Nachweis von permanenten Gasen mit einem β-Strahlen-Ionisationsdetektor. Mit <sup>90</sup>Sr als Strahlenquelle (10 mC), einem Elektrometervverstärker und einer angelegten Spannung von 350 V wurden 10<sup>-7</sup> bis 5·10<sup>-8</sup> g anorganischer Gase nachgewiesen. 500 mC Tritium als Strahlungsquelle sind vorgesehen.

O. Grubner und L. Dusková, Prag, führten Substanztrennungen mittels Gas-Verteilungs-Chromatographie durch. Das Trägergas (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) wird in einem Sättiger mit der flüssigen Phase beladen (Aceton, Alkohole, Hexan), anschließend die Probe zugeführt und an Kieselgur (0,2–0,4 mm) chromatographiert. Butene konnten mit Aceton als flüssiger Phase gut aufgetrennt werden.

A. V. Kiselev und K. D. Schtscherbakowa, Moskau, berichteten über geometrische und chemische Modifizierungen des Adsorbens für die Gas-Adsorptions-Chromatographie. Die Vorteile der Gas-Adsorptionsmethode sollten mit denen der Gas-Flüssig-Chromatographie (Gas-Verteilungs-Chromatographie) durch eine entsprechende chemische Modifizierung der festen Oberfläche vereinigt werden. Aerosil wurde einer starken hydrothermischen Behandlung unterworfen, wobei eine starke Verringerung der Oberfläche bei Zunahme der Teilchengröße zu verzeichnen war. Das vorbehandelte Aerosil zeigt nach Behandlung mit Trimethyl-chlor-silan einen hohen Belegungsgrad der Oberfläche mit einer chemisch gebundenen Schicht von Trimethylsilyl-Gruppen (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Ein Vergleich mit der Gas-Flüssig-Methode zeigt, daß die Rückhaltezeit von Benzol und Hexan bei 35 °C auf dem modifizierten Silicagel fast 2 mal kleiner ist als die Rückhaltezeit bei 74 °C auf Celite mit Silikon imprägniert.

E. Leibnitz, Leipzig und M. Schröter, Schkopau, gaben ein Verfahren zur Herstellung von kugeligem Trägermaterial bekannt. Staubfeines Trägermaterial wird auf einen geeigneten Drehteller

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 72, 555 [1960].

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu G. Schay: Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960.

<sup>3)</sup> J. Janák, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 25, 1780 [1960].