

Goldpulver, das mit Fluß, bestehend aus Quecksilberoxyd, bas. Wismutnitrat und geschmolzenem Borax versetzt und mit Dicköl verrieben wird. Auch kann das aus den Schabinen der Goldschläger bereitete Malergold mit Honig verrieben zur Verwendung kommen. Der Brand erfolgt bei etwa 800°; es resultiert eine matte, schmutzgelbe Farbe. Man glättet dann nachträglich unter Zuhilfenahme eines Poliersteines, gelegentlich auch durch Schliff mit feuchtem Quarzsand. Eine Vergoldung, die sofort glänzend aus dem Brande herauskommt, wird unter Benutzung eines organischen Goldpräparates in Schwefelbalsam oder ätherischen Ölen, bei Temperaturen von 350—500° erzielt. Die Dicke der Schicht des Poliergoldes beträgt zwischen 0,1—0,01 mm; die des Glanzgoldes ist kaum meßbar. Ähnlich wie Gold wird Silber und Platin auf Porzellan aufgetragen. —

Zurückgreifend auf die eingangs gegebenen allgemeinen Erörterungen muß wiederholt betont werden, daß wir es bei den Erzeugnissen der keramischen Industrie mit Silicatmischungen zum Teil mechanischer und ungleicher Art zu tun haben. Es scheint, daß das, was bei den heute gewählten Hitze-graden (bis zu 1800°) eine krystallinische Struktur annimmt, wissenschaftlich noch nicht in genügendem Umfange untersucht worden ist. Es ergibt sich auch, die Aufgabe zu lösen, die Ursachen des Plastizitätsgrades der Töne in sicherer Weise, als dies bisher geschehen ist, festzustellen. Auch noch andere Einzelfragen, z. B. solche im Sodagießverfahren und solche in der Erzeugung besonderer Effekte bei der Porzellanfärbung wie bei der Porzellanmalerei harren der Beantwortung.

Die Erfindung der Kunst, Erzeugnisse der keramischen Industrie herzustellen, stützt sich zweifelsohne auf die Beobachtung der leichten Verarbeitung von plastischem Ton zu Gebrauchsgegenständen verschiedenster Art. Dem „vorsichtigen“ Trocknen an der Luft wird dann bald ein Erhitzen bzw. Brennen der Masse gefolgt sein, woraufhin wegen der Porosität der Ware die Engobe oder die eigentliche Glasurumkleidung sich als notwendig erwies. Und das geschah alles zu Zeiten, da der Mensch es noch nicht verstand, die Energievorräte der Natur zur Erzeugung so hoher Hitze zu verwenden, als ihm dies heute möglich ist. Heute würde man bei Inangriffnahme bzw. beim Ausbau von Beobachtungen, wie die oben angedeuteten, vielleicht sofort darauf ausgehen, den Silicatschmelzfluß herzustellen, um ein amorphes homogenes Gemenge zu erzeugen, eine Aufgabe, die z. B. im sog. Quarzgut angestrebt wird. „Quarzgut“ besteht bekanntlich aus durch elektrische Widerstandserhitzung geschmolzenem bzw. angeschmolzenem Sand, also im wesentlichen aus Siliciumdioxid. Man sagt diesem Quarzgut nach, daß es von den Oxyden der Alkalien, der alkalischen Erden, auch der Schwermetalle in der Hitze angreifbar sei, wie das theoretisch gemäß der Natur des Siliciumdioxids auch vorauszusehen ist. F. Thomas im Institut für Metallurgie in Aachen (Geh. Reg.-Rat Borchers) hat daher das „Siloxyd“ hergestellt<sup>2)</sup>. Das ist eine Verbindung von Zirkonoxyd oder von Sauerstoffverbindungen des Titans mit Siliciumdioxid, wobei

letzteres in sehr großem Überschuß vorhanden ist. Sind auch die Versuche mit diesen neuen Waren in bezug auf Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien noch nicht abgeschlossen, so scheint es fast, daß in bezug auf thermische und auf mechanische Beanspruchung bemerkenswerte Erfolge erzielt worden sind. Die chemische Einwirkung der zugesetzten Oxyde auf Siliciumdioxid ist noch un- aufgeklärt.

Porzellan und Steingut, auch viele andere Tonwaren, haben sich seit Jahrhunderten so sehr eingebürgert, daß sie im Alltagsleben des Menschen vielleicht nie mehr, jedenfalls nicht in absehbarer Zeit, durch erschmolzene Silicate ganz verdrängt werden können. [A. 118.]

## Die Korrosion des Bleis durch Kalkmörtel und die desinfizierende Kraft des Kalkhydrates.

Von Dr. WILHELM VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 11./7. 1912.)

Vor kurzem hatte ich Gelegenheit, an Bleiröhren die korrodierende Wirkung des Kalkmörtels kennen zu lernen. Die ungemein tief eindringende Reaktion veranlaßte mich, nach der Ursache dieser auffallenden Erscheinung zu suchen. Die Oberfläche der Bleiröhren war an vielen Stellen tief eingefressen und bedeckt mit basischem Bleicarbonat. Das Rohr war an diesen Stellen auch verhältnismäßig mürbe, wenigstens konnte das 20—30 mm dicke Rohr mit dem Messer dort leicht durchstoßen werden.

Es ist ja bekannt, daß Blei bei Gegenwart von Sauerstoff in wässriger Lösung leicht oxydiert wird, und daß bei Vorhandensein von Alkali, Ammoniak oder Kalkwasser die Oxydation noch lebhafter vor sich geht. Arbeiten über diese Vorgänge sind von H. Endemann<sup>1)</sup> Frank Clower<sup>2)</sup> und H. Klut<sup>3)</sup> veröffentlicht worden. Sie betreffen aber nur die Vorgänge in wässriger oder alkalischer Lösung, und es war nicht von vornherein zu erwarten, daß Kalkhydrat und demgemäß Kalkmörtel solch konstante Reaktionsfähigkeit zeigen würden, in einem Zustande, bei dem von erheblicher Feuchtigkeit keine Rede mehr sein konnte.

Zur Aufklärung der Ursache wurde trockenes Kalkhydrat bzw. an der Luft getrocknetes und demgemäß schon etwas durch Kohlendioxid abgesättigtes Kalkhydrat während einer längeren Zeit untersucht. Es zeigte sich, daß fast immer größere oder geringere Mengen von Superoxyd nachgewiesen werden konnten mit Jodkaliumstärke. Gab man verd. Salzsäure und Jodkaliumstärkelösung zu dem aus reinem Marmor hergestellten Kalkhydrat, so wurde dies häufig noch vor dem Auflösen blau, indem sich die Jodstärke dort niederschlug. Wasser-

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. **19**, 890 [1897]. Chem. Zentralbl. 1898, I, 180.

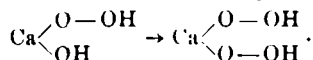
<sup>2)</sup> Chem. News **86**, 168. Chem. Zentralbl. 1902, II, 1173.

<sup>3)</sup> Vierteljahrsschrift f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **40**, 330. Chem. Zentralbl. 1910, I, 1492.

<sup>2)</sup> Diese Z. **25**, 1113 (1912).

stoffauperoxydbildung konnte hierbei mit Kaliumbichromat und verd. Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden, desgleichen Ozon mit Guajacelösung höchstens in sehr geringen Spuren. Wie vergleichende Versuche ergaben, wird die Überchromsäurereaktion des Wasserstoffsuperoxydes durch größere Kalkmengen verhindert.

Hierdurch ist nachgewiesen, daß Kalkhydrat beim Eintrocknen bzw. bei der Aufnahme von Kohlendioxyd oder gleichzeitig mit dieser ein Superoxydhydrat bildet. Formeln dafür aufzustellen, ist zunächst nicht gut möglich. Immerhin mögen nachstehend einige wiedergegeben sein:



Dieses Superoxydhydrat ist unzweifelhaft die Ursache der starken Korrosion der Bleiröhren, denn bei Zuführung von Säure gibt es Sauerstoff ab und wirkt so korrodierend auf das Blei. Bedenkt man, daß das Atomgewicht des Bleies fünfmal so groß ist, als das des Calciums, so sieht man auch leicht ein, daß bei Abgabe von einem Sauerstoffatom immer die fünffache Menge des Calciums an Blei oxydiert wird. Ob dabei die Kohlendioxydaufnahme eine Rolle spielt, muß vorerst dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist aber auch, sobald Kohlendioxyd von dem Kalksuperoxydhydrat aufgenommen wird, Wasser für das Blei zur Bildung von Oxydhydrat zur Verfügung.

Durch weitere Versuche wurde festgestellt, daß Kalkwasser ebenfalls etwas Superoxydhydrat bildet, daß aber breiiges Kalkhydrat bei Abschluß der Luft nicht in Superoxydhydrat übergeht.

Da der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd als Reaktionsprodukt des mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat versetzten Kalksuperoxydhydrates nicht gelang, so wurde untersucht, ob nicht vielleicht salpetrige Säure die Ursache der Bläuung von Jodkaliumstärkekleister sein könnte. Mit Diphenylamin-Schwefelsäure färbten sich die Kalkteilchen schwach blau; der braune Ring war jedoch nicht zu erhalten. Da Diphenylaminschwefelsäure auch durch viele andere Oxydationsmittel gebläut wird, war beim Fehlen des blauen Ringes die Anwesenheit von salpetriger Säure nicht anzunehmen, wenn gleich letztere Reaktion erst bei größerer Konzentration eintritt, als die Bläuung bei der Diphenylaminprobe.

Einige Versuche, die mit Blei und Kalkhydrat in vitro angestellt wurden, führten nach mehrwöchiger Dauer zu dem Ergebnis, dass Blei in der Umgebung der Röhre nachgewiesen werden konnte, jedenfalls bedarf es aber einer längeren Zeit, um eine intensivere Wirkung zu beobachten. Bedenkt man, welche Zeit verstreichen muß, um Kalkmörtel vollständig in Carbonat überzuführen, so kann dies weiter nicht wunder nehmen.

Mit den vorher gemachten Ausführungen über die Bildung eines Calciumsuperoxydhydrates beim Trocknen und Erhärten des Mörtels steht die schon lange bekannte desinfizierende Wirkung des Kalkhydrates in vollem Einklang. Gelöschter Kalk besitzt außerordentlich energisch wirkende desinfizierende Eigenschaften. Bakterien, sowie Keime von niederen Pflanzen, auch Eier und Larven der niederen Tierwelt werden durch Kalkhydrat getötet.

Eine erfolgreiche Methode zur Desinfektion und Reinhaltung von bewohnten Räumen oder von Arbeitsstätten ist die des Anstriches mit Kalk, wodurch alle schädlichen Keime abgetötet werden. B. Auër<sup>4)</sup> führte diese desinfizierende Kraft des Kalkhydrates, nachdem er die mechanische Wirkung, sowie die der alkalischen Natur als solche nicht als nachgewiesen ansieht, auf die Anwesenheit der Hydroxylionen zurück. Da alkalische Natur und Hydroxylionen als identisch anzusehen sind, und da ferner keine andere Ursache der energischen desinfizierenden Kraft des Kalkhydrates aufzufinden ist, glaube ich, sie mit gutem Recht auf die Bildung des Calciumsuperoxydhydrates zurückführen zu können.

Zur Feststellung der hier in Frage kommenden wirksamen Mengen von Sauerstoff wurden zwei Kalkproben untersucht. Die erste betraf einen aus Marmor hergestellten Kalk, die nach der Ablösung ca. 14 Tage der Luft ausgesetzt war und neben der Aufnahme von wenig Kohlendioxyd ziemlich ausgetrocknet war. Die zweite Probe gehörte einem schwach hydraulischen Kalk an, der bereits seit Jahresfrist abgelöscht und in Säcken aufbewahrt war. Er enthielt 0,65% CO<sub>2</sub> und 20,22% H<sub>2</sub>O. Bei beiden Proben wurde nach Zusatz von Jodkalium und Salzsäure das ausgeschiedene Jod titriert. Beide Proben ergaben ein übereinstimmendes Resultat, nämlich 0,1 g Sauerstoff auf 74 g Ca(OH)<sub>2</sub>, also auf 100 g Ca(OH)<sub>2</sub> ca. 0,125 g O.

Die zweite Probe zeigte nach Beendigung der Titration wiederholt neue Ausscheidung von Jod, was wohl auf die Anwesenheit von Eisen zurückzuführen ist und deshalb unbeachtet bleiben kann.

Wenn diese Menge von 0,125 g Sauerstoff pro 100 g Hydrat auch verhältnismäßig gering erscheint, so muß man doch bedenken, daß sie einem fortgesetzten Wechsel unterliegt und nach Verbrauch leicht wieder erneuert werden kann, solange eben noch Ca(OH)<sub>2</sub> als solches vorhanden ist. Denn jedes Molekül Ca(OH)<sub>2</sub>, das bei der Aufnahme von Kohlendioxyd Wasser abgibt, kann wiederum beim Verdunsten des Wassers zur Aufnahme von Sauerstoff anregen. Sehr wahrscheinlich geht die Superoxydbildung in ähnlicher Weise vor sich, wie bei der Rasenbleiche, wobei die weiße Farbe des Kalkhydrates noch besonders aktivierend zu wirken vermag und wohl auch bei der Abtötung der Keime eine Rolle spielen wird.

Durch besondere Versuche habe ich noch nachgewiesen, daß kohlensaurer Kalk in reinem gefällten Zustande kein Superoxyd enthält.

Die kleinen Mengen aktiven Sauerstoffs, die von mir in den beiden Proben Kalkhydrat gefunden wurden, gestatten die Vernachlässigung derselben bei Untersuchung von Mörtelproben usw.

[A. 156.]

## Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von Dr. P. KRAIS in Tübingen.

(Eingeg. 2. 10. 1912.)

In den Monaten Juli, August, September ist folgendes Neue eingelaufen (vgl. diese Z. 25, 1612 [1912]).

<sup>4)</sup> Ar. d. Hygiene 67, 237. Chem. Zentral 1908, II, 1529.