

noch einige Male mit 20%iger Salzsäure eingetrocknet. Endlich wird der Rückstand, unter gelindem Erwärmen, in 25 ccm normaler Salzsäure gelöst, die Lösung durch einen kleinen Wattebausch geseiht und mit so viel Wasser nachgewaschen, bis die Lösung 500 ccm beträgt.

Von der Lösung werden 100 ccm in ein Becherglas gegeben, 0,5 g salzsaures Hydroxylamin hinzugefügt und bis zum eben beginnenden Aufkochen erhitzt, dann in die farblos gewordene Flüssigkeit aus einem Tropffläschchen 5 ccm „10%ige“ Bariumchloridlösung (10 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu 100 ccm gelöst) geträufelt. Man läßt die Flüssigkeit am besten über Nacht stehen und sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Papierfilter, wäscht den Niederschlag erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und trocknet bei 132°. Man kann auch den Glühverlust des vom Filter größtenteils entfernten Niederschlags bestimmen, um das Gewicht des geglähten Niederschlags berechnen zu können⁶⁾.

Bei der Untersuchung eines Pyritmusters wurden zwei Anteile Pyritpulver abgewogen, und die Bestimmung dreimal mit je 100 ccm Lösung vorgenommen:

Pyritpulver	Niederschlag getr.	Niederschlag gegl.
0,4068 : 5 g	0,3008 g	0,2981 g
0,4068 : 5 „	0,3007 „	0,2980 „
0,4068 : 5 „	0,3013 „	0,2986 „
0,4110 : 5 „	0,3037 „	0,3011 „
0,4110 : 5 „	0,3041 „	0,3015 „
0,4110 : 5 „	0,3035 „	0,3010 „

Aus diesen Zahlen berechnet sich der Schwefelgehalt des Pyritmusters wie folgt:

a	a'	b	b'
50,78%	51,01%	50,32%	50,75%
50,76 „	50,99 „	50,31 „	50,74 „
50,86 „	51,10 „	50,41 „	50,84 „
50,74 „	50,98 „	50,31 „	50,74 „
50,81 „	51,04 „	50,38 „	50,81 „
50,71 „	50,94 „	50,29 „	50,73 „
Mittel 50,78%	51,01%	50,34%	50,77%

Der Mittelwert aus a, a' und b' ist 50,85%, welche Zahl, beziehend auf die Analysen mit Mohrschem Salz, die richtige ist, während b merklich zu klein ist.

Man kann natürlich auch das Verfahren von Lunge benutzen. Es möge aber betont werden, daß das Ergebnis nur dann ganz richtig ist, wenn man die nach dem Entfernen des Eisens erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure genau sättigt (Anzeiger Methylorange), dann zu je 100 ccm der Lösung 2,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure hinzufügt und nach dem heißen Fällen den auf einem Wattebausch gesammelten Niederschlag bei 132° trocknet, endlich auch noch eine kleine Verbesserung anbringt, um den durch das anwesende Chlorammonium bedingten Fehler auszugleichen (vgl. die anfangs erwähnte Abhandlung). [A. 100.]

Fortschritte in Schutzmitteln von Materialien aller Art gegen äußere Einwirkungen.

Von Oberingenieur B. PREU.

(Eingeg. 21./8. 1917.)

Zu den mancherlei ungelösten Problemen der angewandten Chemie gehört auch die Herstellung von wirksamen Schutzmitteln gegen das Rosten von Eisen, Anfressungen von Metallen aller Art, Zerstörung von Mauerwerk in Mörtel und Zement und von Holzkonstruktionen. Es ist weder den sinnreichsten Theorien gelungen, unbedingt sicher festzustellen, durch welche äußeren Einflüsse diese Angriffe eingeleitet werden, noch hat die Erfahrung vermocht, auf die Dauer solche Angriffe unschädlich zu machen. Bis jetzt mußte man sich vielmehr damit begnügen, besonders das gefürchtete Rosten des Eisens aufzuhalten, indem man die Materialien mit einem Überzug versah, den man aber immer wieder von Zeit zu Zeit erneuern mußte. Ganz verhütet werden aber diese zerstörenden Wirkungen

⁶⁾ Wünscht man nur das Gewicht des getrockneten Niederschlags zu bestimmen, so benutzt man zum Sammeln des Niederschlags einen Wattebausch. Während nämlich der aus neutraler oder sehr schwach saurer Lösung gefällte Niederschlag kaum in den Wattebausch eindringt, also größtenteils sehr leicht in einen Platintiegel übergeführt werden kann, trifft dies für den aus stärker saurer Lösung gefällten sehr feinen Niederschlag nicht zu.

dadurch keineswegs, und doch wäre es von der größten Wichtigkeit, die großen Werte, die z. B. in Eisenkonstruktionsanlagen aller Art stecken und das Ergebnis von intensivster geistiger Arbeit zu sein pflegen, in vollkommener, dauernder Weise zu schützen.

Betrachten wir uns vorerst die Theorien, die über die Einleitung und den Fortgang des Rostprozesses aufgestellt wurden und die größte Wahrscheinlichkeit ihrer Richtigkeit für sich haben. Wir unterscheiden dabei den rein chemischen und den chemisch-physikalischen Gesichtspunkt. Nach dem ersteren bildet sich durch die Einwirkung von Sauerstoff und der Kohlensäure der Luft auf das Eisen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit Eisenoxyd (Fe_2O_3) und dessen Hydrat (Eisenhydroxyd $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$). Die darüber angestellten Untersuchungen haben aber vorwiegend nur ungeschütztes Eisen als Objekt genommen, nicht aber die für die Praxis ungleich wichtigere Rostbildung unter dem Anstrich. Nur eine Arbeit von Simon in Dingers Polytechnischem Journal 305, 285 [1897] beschäftigt sich damit und weist unter der allgemein als richtig geltenden Annahme, daß das Vorhandensein von Feuchtigkeit die erste Bedingung für jede Rostbildung ist, nach, daß auch die getrockneten Schutzanstriche keineswegs ganz undurchlässig für Feuchtigkeit und — wenn einmal feucht — auch nicht für Luft sind. Dies glaubte man nun einfach durch einen möglichst dicken und mehrfachen Anstrich verhindern zu können, was aber nicht gelang. Die Erklärung hierfür liegt nach den neuerdings angestellten Versuchen von Liebreich und Spitzer darin, daß das Eisen unter dem Schutzanstrich um so leichter rostet, je öfter dieser aufgetragen, je dicker er also ist. Dieses auffallende Ergebnis wurde durch zahlreiche Versuche mit den verschiedensten Farben ausnahmslos bestätigt, und zwar wurden dabei Bleiweiß, Zinkweiß, Bleimennige, Eisenoxyd sowie mit Ruß versetzte und fertigkäuferliche Farben verwendet, welche sämtlich mit Leinölfirnis angerührt waren. Die Versuchsplatten wurden nach Bando (s. Chem.-Ztg. 1905, 29 und 989) mehrere Tage dicht über siedendes Wasser gehängt, und dann wurde die Farbe zur Beurteilung des Angriffes mit Toluol abgelöst. Der Befund, für den die genannten Autoren, die sich noch weitere Versuche vorbehalten, bisher keine Erklärungen anzugeben vermochten, zeigt jedenfalls, daß die allgemein verbreiteten theoretischen und praktischen Anschauungen über Rostschutz verbesserungsbedürftig sind, und daß man den vorliegenden Fragen durch weitere rationelle Untersuchungen auf den Grund gehen muß.

Wie schon erwähnt, wurde eine Reihe von Theorien über den Mechanismus und Chemismus der Rostbildung aufgestellt, die wenn auch kein ganz sicheres, so doch ein höchst wahrscheinliches Bild darüber ergaben. Nach der Ansicht von Dr. Pfeleiderer, die er in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure vom 8./2. 1913 entwickelt, ist von allen diesen Theorien wohl die elektrolytische die richtigste. Sie setzt als nicht unbedingt notwendig die Anwesenheit von Kohlensäure in der Luft, wohl aber die von Wasser voraus und entgegen dem Einwand, daß beim Anstrich mit getrockneten Farben von Feuchtigkeitseinfluß wohl keine Rede sein könne, mit der Feststellung von Untersuchungen, nach denen auch die getrocknete Farbe Wasser aufnehmen, also auch bei Regen, überhaupt bei feuchter Luft, sehr wohl feucht werden kann. Außerdem ist der Einwand von Liebreich zu beachten, daß auch bei dem sog. Trocknen des Leinöls Wasser gebildet wird. Wir müssen es uns versagen, hier des Näheren auf diese Darstellungen einzugehen, und heben nur die Bedeutung des Auftretens des sog. Lokaltromes und die Bildung von Wasserstoffionen hervor.

Da alkalische Lösungen diese Bildungen sehr stark herabsetzen, lag es nahe, solche zum Schutze gegen das Rosten zu verwenden. Leider scheiterte in der Praxis dieser Weg. Denn bei Versuchen, die im Großen mit wassergefüllten Dampfkesseln angestellt wurden, zeigte es sich, daß besonders bei Unterwasseranstrichen das Alkali alsbald herausgewaschen wurde, und größere Zusätze sind wegen ihrer zersetzenden Wirkung nicht möglich.

Bis in die neueste Zeit galten nun in der Praxis die sog. Rostschutzfarben, welche in Leinölfirnis-, Harz- sowie Lackfarben und Teerprodukte zerfallen, als die besten Mittel eines einigermaßen wirksamen Rostschutzes. — Unter ihnen spielte bis in die neueste Zeit der Mennigeanstrich eine der bedeutendsten Rollen als Grundanstrich. Der Giftigkeit der Mennige als Bleiverbindung wegen ist die peinlichste Sorgfalt bei seiner Verwendung vorzuschreiben, die trotzdem immer wieder zu schweren Erkrankungen führt. Aus diesem Grunde und weil es gegenwärtig an Leinöl und Leinölfirnissen zur Bereitung des Anstriches fehlt, hat man nach Ersatzmitteln gesucht, die in den bekannten Silicatölfarben gefunden wurden. Für Brückenkonstruktionen und Gasometer werden diese Fabrikate als Grund- und

Deckanstriche in den größten Mengen verwendet, müssen aber immer wieder von Zeit zu Zeit erneuert werden. — Alle Gruppen enthalten also, wie bei der Mennige gezeigt, ihrer Hauptzusammensetzung nach 1. Farben, d. h. feste Körper, und 2. ein flüssiges Bindemittel, die keine andere als eine rein mechanische Verbindung unter sich eingehen, sich also physikalisch entsprechend den Eigenschaften der beiden zusammensetzenden Bestandteile verhalten. Da nun diese gegen die Einflüsse der Atmosphäre, das ist der Kohlensäure und des Sauerstoffs sowie der Wärme und der Kälte ganz verschieden reagieren, so ist es von vornherein einleuchtend, daß diese Verschiedenartigkeit des Verhaltens sich auch bei den Anstrichen auf das Eisen geltend und bemerkbar macht. Der Leinölfirnis verwandelt sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in höhere Oxydationsstufen, die Leinoxigene, und erhärtet unter Abspaltung von Wasser. Bei noch höherer Oxydation tritt der Zerfall ein. Infolge der Erhärtung werden Haarrisse entstehen, durch welche die Feuchtigkeit unter den Deckanstrich dringt und den Lokalstrom und damit den Unterrostungsprozeß einleitet und das weitere Rosten befördert. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei Wärme- und Kälteerscheinungen auf. Die verschiedenen Ausdehnungs- und Zusammenziehungskoeffizienten des Eisens und des Anstriches rufen Unterschiede in den Flächenspannungen hervor, durch welche der schwächere Teil, der Anstrich, zum Zerreißen gebracht wird. Dadurch entstehen ebenfalls Risse, welche, wie oben gezeigt, den Schutz gegen das Rosten mehr oder weniger unwirksam machen.

Während bei den beiden ersten Gruppen die gekennzeichneten Erscheinungen sich nur nach und nach entwickeln, demnach längere Zeit verstreicht, bis der Anstrich seine Schutzkraft verliert, zeigen Teeranstriche und solche, die auf der Grundlage des Teers aufgebaut sind, von vornherein eine gewisse Sprödigkeit, infolge deren durch Abpringen des Anstriches von größeren Flächen die darunter liegenden Eisenflächen entblößt werden. Auch der Gehalt solcher Anstriche an gesättigten Säuren kann nachteilig auf das Metall einwirken. Meines Wissens ist nach Mitteln gesucht worden, um die Elastizität des Anstriches, die so stark unter den äußeren Einflüssen leidet, aufrecht zu halten. Eine solche Richtung dürfte das Perlgrundverfahren von Jäger-Stuttgart verfolgen. In einem Vortrag berichtete dieser Herr über eine von ihm erfundene „Neue Grundiertechnik für Anstreicherarbeiten aller Art“. An Hand von farbigen Lichtbildern wurde gezeigt, daß Anstriche von Mennige und Leinölfirnis durchaus nicht immer rostschützend wirken, sondern daß unter diesen Grundanstrichen Rostwucherungen sich bilden. Der Redner verwendet für die von ihm mit angeblichem Erfolg eingeführte Grundiertechnik, das Perlgrundverfahren genannt, eine Anstrichmasse, die in der Hauptsache aus Cellulose besteht, und mit der gleichzeitig eine Ersparnis von Leinölfirnis bei Anstrichen erzielt wird.

Ein ganz neuartiges Verfahren wird durch die Einführung der sog. Chromfarben vorgeschlagen.

Nach diesem Dr. Rudolf Eberhard - München patentierten Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrichzusatzmitteln insbesondere gegen Rostbildung werden Öle bzw. fettlösliche Halogenverbindungen des Chroms, welche derselben Oxydstufe wie die Chromsäure angehören, in geeigneter Weise in Leinöl oder Firnis unter Verhütung einer heftigen Reaktion zur chemischen Einwirkung gebracht, wodurch man ein klares grünviolett, dickflüssiges Öl erhält, das sich als Rostschutzmittel vorzüglich eignet. Das Verfahren macht die Verwendung von Chromverbindungen, welche bisher nur in Wasser löslich waren, für die Technik nutzbar, indem die in statu nascendi gebildeten Chromverbindungen nur in dieser Form öllöslich sind. Die Verhütung des Eintretens einer heftigen Reaktion ist ein weiterer wesentlicher Bestandteil des Verfahrens.

Die entstandenen Öchromverbindungen besitzen sehr hohe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien und schützen Eisen lange Zeit vor Rostbildungen, was darin seine Erklärung findet, daß die zur Verwendug gebrachten Chromverbindungen vollständig unempfindlich sind gegen die Einwirkung der Rostbildner Sauerstoff, Kohlensäure usw., dabei auch elektronegativer auf das Eisen einwirken, so daß beiden zurzeit bestehenden Rosttheorien durch das vorliegende Verfahren Genüge geleistet wird. Die erhaltenen Chromverbindungen dringen in die Poren des Eisens ein und verbinden sich mit demselben zu Massen, welche durch einfache mechanische Eingriffe nicht mehr entfernt werden können.

Das Eisen zeigt nach dem Einbürsten und Trocknen der Öchromverbindungen keine Schicht auf der Oberfläche im Gegensatz zu den sonstigen Rostschutzmitteln, die nur mechanisch aufliegen. Es nimmt eine schöne schwarze Farbe an oder behält seine Natur-

farbe bei. Ein Abblättern oder Rissigwerden der Imprägnierung kann nach diesem Verfahren unmöglich eintreten.

Vorstehendes Verfahren wird noch dadurch erweitert, daß Nicht-halogenverbindungen des Chroms der angegebenen Oxydstufe verwendet werden, welche in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder anderen ähnlichen Lösungsmitteln und dadurch in Ölen und Fetten usw. lösbar sind, z. B. die Chromsäure, die Überchromsäure, Chromylacetat, wie überhaupt Chromverbindungen, welche das Radikal „Chromyl“ enthalten. Diese chromhaltigen Lösungen können für sich oder in Mischung miteinander oder mit den in vorstehendem Patente angeführten Halogenverbindungen des Chroms verwendet werden, um eine mögliche Anhäufung des Gehaltes an gelösten Chromverbindungen in Ölen usw. und dadurch eine erhöhte Wirksamkeit der erhaltenen Produkte zu erzielen.

Weiterhin werden vorteilhaft mit den Chromverbindungen alkalische Erden und Metalle vermischt, die sich ebenfalls mit Äther, Schwefelkohlenstoff oder ähnlichen Lösungsmitteln und dadurch wiederum in Ölen usw. lösen, gegenüber Sauerstoff und Kohlensäure unempfindlich sind und gleichzeitig den Eintritt einer Verseifung ausschließen.

Das beschriebene Verfahren kennzeichnet in der Tat insofern einen ganz neuen Weg, als dabei nicht ein mechanisches Gemenge von heterogenen Körpern wie bei den Rostschutzfarben, sondern eine chemische Lösung, also eine einheitliche Masse verwendet wird. Die dazu benutzten Substanzen besitzen eine besondere Affinität zum Eisen, verhindern also das Auftreten eines Kreisstromes und erfüllen die Forderung der Unempfindlichkeit gegen die Rostbildner. Die Elastizität bleibt gewahrt, die Bildung von Haarrissen erscheint ausgeschlossen.

(Schluß folgt.)

Zu dem Aufsatz von Hans Arnold über das Schoopsche Metallspritzverfahren.

Von W. v. KASPEROWICZ.

(Eingeg. 8./10. 1917.)

In einer ausführlichen Untersuchung über das Schoopsche Metallspritzverfahren hat Hans Arnold (Angew. Chem. 30, I, 209—214 und 218—220 [1917]) über die Schoopsche Erfindung verschiedene Ansichten veröffentlicht, die, trotzdem denselben ein erhebliches Verdienst zukommt, ohne Frage einer Ergänzung und Richtigstellung bedürfen. Einleitend mag jedoch bemerkt sein, daß ich mich darauf beschränke, lediglich an Hand von einigen Beispielen zu zeigen, inwiefern den Behauptungen und Offenbarungen Arnolds Wert beizumessen ist; eine eingehende Widerlegung müßte den verfügbaren Platz, abgesehen vom heutigen Papiermangel, weit überschreiten.

Ich beabsichtige, in Kürze eine ausführlichere Abhandlung über die Theorie des Schoopschen Verfahrens zu veröffentlichen, so daß man dort die Beantwortung anderer von Arnold diskutierter Punkte finden wird. Vor allem ist nicht verständlich, weshalb Arnold nur eine konkrete Ausführung des Verfahrens, die sog. Metallisatorpistole, in den Kreis seiner Betrachtungen zieht und nicht auch die anderen grundverschiedenen Methoden und Vorrichtungen, die früher oder später ebenfalls eine technisch industrielle Bedeutung erlangen dürften (Zyklonapparat, mit Metallpulver arbeitend, elektrische Schmelzung u. a.). Falls in einem Buche über die galvanischen Verfahren, die nach einem Spezialrezept erhaltenen Niederschläge mit sämtlichen sonst noch möglichen Niederschlägen „in einen Topf“ geworfen würden, müßte eine derartige Methode zum mindesten seltsam anmuten. Dies und nichts anderes tut aber Arnold. Zumindest hätte man billigerweise erwarten dürfen, daß er seine absprechenden Schlußfolgerungen nicht verallgemeinert, d. h. die in Zürich oder anderswo erhaltenen Spritzüberzüge mit denen von Berlin ganz einfach identifiziert. Die beigegebene photographische Abbildung der Metallisatorpistole (Abb. I, S. 209) wird beim Leser fraglos den Eindruck hervorrufen, als ob die nachfolgenden Messungen, Untersuchungen und Mikroschliffe sich auf mit diesem Apparat erzielte Ergebnisse beziehen. Es ist dies nicht zutreffend; vielmehr zeigt das Bild den letzten „Zürcher Typ“, während Arnold auf ein altes Modell angewiesen war, dem heute nur noch historisches Interesse zukommt. Das neue Modell erfordert einen Betriebsdruck von nur $3\frac{1}{2}$ bis 2 Atmosphären Preßluftüberdruck, während Arnold von einem Druckverlust von 8 auf 1,4 Atmosphären spricht (vgl. S. 220).