

## Oberflächenschutz durch Anstrich.

Von Dr. J. F. SACHER, Düsseldorf.

Vorgetragen auf der Hamburger Hauptversammlung in der Fachgruppe für Erd- und Pigmentfarben.

(Eingeg. 1/7. 1922.)

Wenn man die Schöpfungen der Technik, seien es die großartigen Eisenkonstruktionen aller Art, wie Brücken, Fabrik-, Bahnhofs- oder Hafenanlagen, seien es die unzähligen Schiffe, die den Ozean durchkreuzen, Produktions- oder Triebmaschinen und andere, die sämtlich aus Eisen oder Stahl erschaffen sind, ohne jeden Schutz der Einwirkung der Atmosphären aussetzte, würde man die Erfahrung machen, daß sie vorzeitigem Verfall entgegengehen. Aber nicht nur das Eisen, wie übrigens auch andere Metalle, sondern auch Baulichkeiten oder einzelne Teile solcher, wie Türen, Fenster, zahllose Gegenstände aus Holz fürs Haus und Gewerbe bedürfen eines geeigneten Schutzes.

Der gefährlichste Feind des Eisens ist der Rost. Im chemischen Sinne des Wortes verstehen wir unter Rost das Eisenoxydhydrat,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , doch haben zahlreiche Analysen ergeben, daß der Rost je nach Alter, Tiefe der Rostschicht, der jeweiligen Luftfeuchtigkeit und Temperatur einen verschiedenen Wassergehalt aufweisen kann. Wir bezeichnen ihn daher chemisch richtiger mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ . Im technischen Sinne des Wortes bezeichnet man mit Rost wohl auch jede andere Art von chemischem Angriff, Korrosion, auf das Eisen. Das Volumen des Rostes ist um etwa zwei Drittel größer als das Volumen des ihn bildenden Eisens. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß der Rostprozeß im Maße seines Fortschreitens neben der abnehmenden Festigkeit der betreffenden Eisenteile eine beträchtliche Sprengwirkung ausübt. Im British Museum zu London sind in der Sammlung gallischer Schwerter die starken Bronzescheiden durch die in ihnen gerosteten Eisenschwerter zersprengt. Vergegenwärtigt man sich beispielsweise die vernichtende Wirkung und die Folgen des Rostes an Eisenkonstruktionen, wie sie die East-River-Brücke der Pennsylvania-Eisenbahn mit einer Spannweite von 305 m, die Elisabeth-Brücke über die Donau bei Budapest mit 290 m, die Rheinbrücke bei Düsseldorf mit 181 m Spannweite, der Pariser Eiffelturm und andere Riesenwerke der modernen Technik darstellen, so erkennt man ohne weiteres die hohe Bedeutung des Rostschutzes.

Die Gefahr, welcher das Eisen durch die oxydierende Wirkung der atmosphärischen Luft ständig ausgesetzt ist, ein Vorgang, den bereits die Ägypter, Phönizier und Hebräer vor Moses Zeiten kannten, versucht man durch verschiedene Methoden des Rostschutzes zu bannen, indem man die Oberfläche des Eisens je nach Art, Größe und Verwendungszweck des betreffenden Gegenstandes auf chemischem oder mechanischem Wege mit einem Schutzüberzuge versieht. Zu den chemischen Verfahren gehört die Schwarzfärbung von Eisen und Stahl durch geeignete Behandlung mit Kaliumbichromat und nachheriges starkes Erhitzen, sowie das bekannte Brünieren mit Hilfe von Kupfersulfat, Salpetersäure und Alkohol oder mit Antimontrichlorid, wie es namentlich für Gewehrläufe, Säbelscheiden und andere Waffenteile benutzt wird. Bei dem Verfahren von Hanaman<sup>1)</sup> soll Eisen bei 600° C mit Stickstoff oder Ammoniakgas behandelt werden, wobei Nitridschichten entstehen, die rostschützend wirken. Man hat auch vorgeschlagen, das Eisen dadurch gegen Oxydation widerstandsfähiger zu machen, daß man ihm einen geringen Gehalt an metallischem Kupfer einverleibt, doch soll sich dieses Verfahren im allgemeinen zu teuer stellen. Von den Metallen eignet sich als Schutzüberzug infolge der Stellung des Eisens in der Spannungsreihe namentlich das metallische Zink. Außer dem Verzinken findet Verzinnung und für kleinere Luxus- und Gebrauchsgegenstände Vernicklung statt. Das Verzinnen und Verzinken wird nach dem Heißbad-Verfahren, der Spritzmethode und auf elektrolytischem Wege vorgenommen. Beim Verzinken durch Sherardisierung wird an der Oberfläche des Eisens eine besonders wirksame Zink-Eisenlegierung erzeugt. Für Küchengeschirre und Geräte, die chemischen Zwecken dienen sollen, ist die Emaillierung des Eisens von hohem Werte. Zur Erhöhung der Haltbarkeit von Gegenständen aller Art aus Metall und Holz dient bekanntlich auch das Lackieren, das mit Öllacken, Spirituslacken, Zaponlacken u. a. vorgenommen wird. Im allgemeinen kann der Lacküberzug infolge seiner Kostspieligkeit nur für verhältnismäßig kleinere Gegenstände und Luxusartikel in Betracht kommen.

Für die großen Objekte der Technik aus Eisen, Stahl, Mauerwerk und Holz weitaus am wichtigsten ist der Anstrich mit Schutzfarben. Unter diesen spielen hinsichtlich Deckkraft, Haltbarkeit, Schutzwirkung und Wirtschaftlichkeit die Bleifarben die erste Rolle. Sie waren bereits im Altertume bekannt, dienten damals wie die meisten an-

deren Farben allerdings vorwiegend der Zierde. Theophrastos<sup>2)</sup> aus Eresos, der 390—286 vor Christi Geburt lebte, gab in der Schrift „Περὶ Λιθῶν“ eine Anleitung zur Herstellung des Bleiweißes aus Blei und Essig und auch der Mennige. Auch Dioskorides<sup>3)</sup>, der 50 nach Christi Geburt sein Werk „De materia medica“ bekanntgab, und Plinius<sup>4)</sup>, letzterer in seiner „Historia Naturalis“, machten Mitteilungen über die Bleifarben. Von der ausgezeichneten Deckkraft und Haltbarkeit des Bleiweißes scheint übrigens schon früher die griechische Damenwelt sehr überzeugt gewesen zu sein, denn sie hat, wie aus den Komödien des Aristophanes<sup>5)</sup> (444—380) hervorgeht, dieses als unentbehrliche weiße Schminke gebraucht. Haaxmann, ein holländischer Forscher, berichtet auf Grund eigener analytischer Untersuchungen altägyptischer Farben, daß die alten Ägypter das Bleiweiß bereits benutzt haben. Als Künstlerfarben wurden Bleiweiß und Mennige bereits im Mittelalter verwendet, und Tausende der kostbarsten Gemälde verdanken ihnen ihre unvergleichliche Haltbarkeit bis auf den heutigen Tag.

Es sind besondere chemisch-physikalische Eigenschaften, die die ausgezeichnete Schutzwirkung der Bleifarben für Metalle, Holz und Mauerwerk bedingen. Für den Wert einer Farbe vom farbtechnischen und wirtschaftlichen Standpunkte aus sind vor allem die Deckkraft, Haltbarkeit im Anstriche, der Ölverbrauch beim Anreiben zu streichfertiger Farbe, die Trockenfähigkeit, sowie der Gestehtungspreis und die Kosten für die Verwendung, also in erster Linie die Löhne für die Streicharbeiten, maßgebend. Alle die genannten Punkte sind, wie noch ausgeführt wird, bei den einzelnen Farben recht verschieden. Zu den physikalischen Eigenschaften, welche die gute Deckkraft des Bleiweißes bedingen, gehören vor allem die amorphe Struktur, sein hohes spezifisches Gewicht, das Lichtbrechungs- und Reflexionsvermögen, sowie sein geringer Ölverbrauch. Dieser letztere Faktor ist namentlich jetzt zur Zeit der hohen Leinölpreise von größter wirtschaftlicher Bedeutung. Das Bleiweiß benötigt zum Anreiben mit Leinöl zu streichfertiger Farbe in runden Zahlen auf 100 bezogen 25—27, Lithopon 40, und Zinkweiß 80—82 Teile Leinöl. Der Grund der hohen Dauerhaftigkeit des Bleiweißanstriches liegt in seinen chemischen Eigenschaften. Das technische, nach dem deutschen Kammerverfahren gewonnene Bleiweiß ist ein basisches Bleicarbonat der Zusammensetzung  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , welches durch die Einwirkung von Luft, Kohlensäure und Feuchtigkeit nicht verändert wird. Es ist im Vergleich mit Bleioxyd, Bleihydroxyd und dem neutralen Bleicarbonat, sowie den von Dr. L. Falk<sup>6)</sup> seinerzeit beschriebenen basischeren Bleicarbonaten die stabilste Verbindung<sup>7)</sup>, worüber ich bereits 1910 in einer Abhandlung „Über das Falksche Bleiweiß“ und mehreren kürzeren Mitteilungen berichtet habe. Es unterliegt nicht der Hydrolyse und nimmt Kohlensäure aus der Luft nicht auf. Diese Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Luftkohlensäure gewährleistet seine Haltbarkeit im Anstriche, wozu noch der Umstand kommt, daß das Bleiweiß mit dem Leinöl eine chemische Verbindung eingeht. Es bildet sich eine Bleiseife, ein Bleiölseife, und zwar ein basisches. Diese basische Bleiseife ist praktisch gesprochen wasserunlöslich und widersteht daher dem Einflusse der Feuchtigkeit und Luftkohlensäure gleichfalls. Ein weiterer Vorteil des Öbleiweißanstriches besteht in seiner hohen Elastizität, die eine Ausdehnung und Zusammenziehung der gestrichenen Flächen infolge Temperaturschwankungen gestattet, ohne daß die Farbschichte zerreißt. Von wirtschaftlicher Bedeutung ist noch, daß man in der Regel mit einem zweimaligen Bleiweißanstrich auskommt, während man z. B. zur Deckung derselben Flächen mittels des Zinkweißes drei und selbst vier Anstriche ausführen muß.

In chemischer Hinsicht gänzlich verschieden verhält sich das Zinkweiß, das bekanntlich eine geschätzte Farbe für Innenanstriche darstellt. Das Zinkweiß, eine Verbindung von Zink und Sauerstoff, ist eine Base und als solche der Hydratisierung unter der Einwirkung von Feuchtigkeit unterworfen und wird im Anstriche, wenn auch langsam, so doch sicher durch die Luftkohlensäure angegriffen. Hydratisierung und Kohlensäureaufnahme bewirken die Bildung basischer Zinkcarbonate. Die wissenschaftliche Chemie hat

<sup>1)</sup> Kopp, Gesch. d. Chem., 4. Bd., S. 131. Nach Dammer, Handb. d. anorg. Chem., II. Bd., 2. Teil, Aufl. 1894, S. 569. Abeggs Handb. d. anorg. Chem., III. Bd., 2. Abtlg., Aufl. 1909, S. 727.

<sup>2)</sup> Schubarth, Lehrb. d. theor. Chem., 4. Aufl. 1829, S. 337; Dr. J. Bersch, „Die Fabrikation der Mineral- und Lackfarben“, Aufl. 1893, S. 98.

<sup>3)</sup> Nach Abeggs Handb. d. anorg. Chem., III. Bd., II. Abtlg., Aufl. 1909, S. 727.

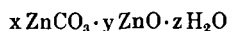
<sup>4)</sup> Nach einer Angabe von Dr. F. Kalkow, „Die Hygiene im Bleiweißbetriebe“, Aufl. 1911, S. 3.

<sup>5)</sup> „Über die Theorie und ein neues Verf. d. Bleiweißbildg.“, Chem.-Ztg. 1910, 567.

<sup>6)</sup> J. F. Sacher, „Über Bleiweißherstellung“, Chem.-Ztg. 1910, 737 u. 833; „Über das Falksche Bleiweiß“, Chem.-Ztg. 1910, 1261—1263; 1911, 5 u. 326.

<sup>7)</sup> Über Rostversuche mit nitriertem Eisen. (Dissertation, Berlin, Verlag Ebering, 1913.)

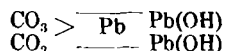
eine ganze Reihe basischer Zinkcarbonate der allgemeinen Zusammensetzung



festgestellt; ich möchte nur erwähnen, daß unter allen diesen basischen Carbonaten die Verbindung  $\text{ZnCO}_3 \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  die beständigste ist, wie sie auch in der Natur als Zinkblüte oder Zinkonit vorfindet. Die Bildung dieser basischen Carbonate im Zinkweißanstrich geht unter einer bedeutenden Volumzunahme vor sich, wodurch die Farbhaut Risse bekommt und sich schließlich von ihrer Unterlage löst. Auch das Zinkweiß bildet ähnlich dem Bleiweiß mit Leinöl eine Zinkseife, doch ist diese wesentlich leichter löslich in Wasser, wird daher im Anstrich durch Regen, Wasserdampf und Luftkohensäure verhältnismäßig rasch angegriffen, und trägt so ebenfalls zur vorzeitigen Abnutzung des Zinkweißanstriches wesentlich bei. Nach einer Angabe von Meißl<sup>1)</sup>, dem Chef der großen Wiener Anstreicherfirma, wird das Zinkoleat im direkten Sonnenlichte auch schneller oxydiert als das basische Linoleat.

In den letzten Jahren wird von einigen Zinkweißfabrikanten, die bleihaltige Zinkerze verarbeiten, für das sogenannte „Bleihaltige Zinkoxyd“ die Werbetrommel gerührt. Man sucht dasselbe als vollwertigen Ersatz des Bleiweißes hinzustellen, wobei man sich nicht scheut, aus der Not eine Tugend zu machen. Das bleihaltige Zinkoxyd ist nichts anderes als auf thermischem Wege durch Sublimation von bleihaltigen Zinkerzen gewonnenes Zinkoxyd, das 4–6% Blei in Form von basischem Bleisulfat enthält. Da sich die Betriebskosten bei der Verarbeitung bleihaltiger Zinkerze ohne vollständige Entfernung des Bleies ganz bedeutend ermäßigen, wird seitens der Erzeuger dieser Bleigehalt geradezu besungen. In einer bekannten belgischen Reklameschrift für bleihaltiges Zinkoxyd, sowie in den Ausführungen des Internationalen Arbeitsamtes des Völkerbundes, betreffend das Bleiweißanstrichverbot, und neuerdings auch in einem Gutachten des Herrn Dr. Amsel<sup>2)</sup> in Kiel, wird für die „besonderen“ farotechnischen Eigenschaften des bleihaltigen Zinkweißes auch gleich eine Begründung abgedruckt, die ich dem Leser nicht vorzuenthalten möchte. Die 4–6% Blei verleihen dem Zinkoxyd deshalb die „wertvollen“ Eigenschaften, da sich das Blei mit dem Zinkoxyd in einem besonderen Molekularzustand befindet, und „jedes Molekül Zinkoxyd mit einer kleinen Menge Bleisalz durchsetzt ist“. Daß auch das bleihaltige Zinkoxyd in chemischer Hinsicht im Anstriche in Anbetracht des verhältnismäßig niedrigen Bleigehaltes vom gewöhnlichen Zinkweiß kein wesentlich unterschiedliches Verhalten zeigen kann, brauche ich nicht zu erwähnen.

Hervorzuheben ist das große Trocknungsvermögen des Bleiweißes im Anstriche, wodurch sich dieses von anderen Farben wie dem Zinkweiß, dem Titanweiß und dem sogenannten sublimierten Bleiweiß in auffallender Weise unterscheidet. Der Grund für das hohe Trocknungsvermögen liegt darin, daß das Bleiweiß, wie aus seiner Strukturformel



zu ersehen ist, zwei Hydroxylgruppen enthält, die bei der Abbindung mit Leinöl chemisch wirksam sind; das Zinkoxyd, das Titanweiß, das aus Titandioxyd oder aus Gemischen von Titandioxyd und Zinkoxyd besteht, sowie das sublimierte Bleiweiß, ein basisches Bleisulfat wechselnder Zusammensetzung, werden sämtlich auf thermischem Wege hergestellt und sind infolgedessen chemisch wenig wirksam.

Das Lithopon, das so häufig, zum Teil aus Unkenntnis, zum Teil aus Gewinnsucht, als Bleiweißersatz angepriesen wird, kann hinsichtlich seiner Beständigkeit im Außenanstrich mit dem Bleiweiß durchaus nicht in Wettbewerb treten. Es besteht bekanntlich aus einem Gemenge von rund 30% Schwefelzink und 70% Bariumsulfat und vermag mit Leinöl eine Zinkseife nicht zu bilden, weshalb es sich im Außenanstrich als wenig haltbar erweist. Das Schwefelzink des Lithopon-anstriches geht unter der Einwirkung von Feuchtigkeit, Luft und Sonnenwärme in schwefligsaures und schwefelsaures Zink über und wird dann aus der Farbschicht leicht herausgewaschen. Da diese beiden Zinksalze ausgesprochen rostfördernde Eigenschaften besitzen, kommt das Lithopon als Eisenanstrichfarbe gar nicht in Betracht, so nützlich und unentbehrlich es auch für andere Zwecke, z. B. zur Herstellung von Farbblacken und Lackfarben aller Art, in der Gummiindustrie, Wachstuchfabrikation und in anderen Gewerben sein mag. Um so auffällender berührt es, wenn von den Erzeugern die unter der Bezeichnung „Hessenweiß“ in den Handel gebrachte Anstrichfarbe, die eine Lithopon-Zinkoxyd-Farbe darstellt, als vollwertiger Ersatz des Bleiweißes hingestellt wird.

Als Rostschutzfarbe allerersten Ranges ist auf Grund jahrzehntelanger Erfahrungen die Mennige zu betrachten. Wie eingangs erwähnt, war dieselbe im Altertume<sup>3)</sup> bekannt. Wie das Bleiweiß

zeichnet sich auch die Mennige durch bedeutende Deckkraft, geringen Ölverbrauch und Dauerhaftigkeit im Anstrich aus. Ganz besonders hervorzuheben ist die außerordentliche Undurchlässigkeit des Ölmennigeanstriches gegen Wasser. Eisen kann nach Angabe von L. E. Andès<sup>11)</sup> (wien), dem bekannten Fachmann auf dem Gebiete der Anstrichtechnik, gegen Wasser nur mittels einer Mennige-Grundierung mit Leinölfirnis geschützt werden. Der Mennigeanstrich bietet, wie Prof. Rudeloff an den verschiedensten Sorten von Eisen festgestellt hat, einen zuverlässigeren Schutz gegen Rost als das Verzinken. Die Ölmennige besitzt noch eine andere, äußerst wertvolle Eigenschaft, die sie als Rostschutzfarbe vor allen anderen Anstrichmitteln auszeichnet, nämlich das hohe Isolationsvermögen gegen elektrische Einflüsse. Auf dieses Verhalten machte vor nahezu 20 Jahren Hackethal<sup>12)</sup>, ehemaliger Telegraphendirektor in Hannover, besonders aufmerksam.

Einer ausgedehnten Anwendung erfreut sich die Mennige im Schiffsbau als Grundierfarbe und Rostschutzmittel. Die größten Schiffswerften haben sich gutachtlich dahin geäußert, daß sie auf die Bleifarben nicht verzichten können, da es einen Ersatz für diese nicht gibt.

Bekanntlich wird die Rostbildung an Oberflächen von Eisen durch saure Agentien, also durch Wasserstoffionen, besonders gefördert. Auch in der atmosphärischen Luft finden sich, namentlich in Städten, in Form von Gasen sauerwirkende Stoffe, die Rost hervorrufen. Es sind dies die Kohlensäure, die schweflige und Schwefelsäure sowie die salpetrige Säure, die in der Nähe von mit Dampf betriebenen Fabrikationsstätten, Eisenbahnen, Schiffsstationen u. dgl. in höherem Maße auftreten. Bleiweiß und Mennige sind nun weiterhin dadurch ausgezeichnet, daß sie in chemischer Hinsicht basisch wirkende Stoffe darstellen und als solche im Anstrich die Eisenfläche vor einer etwaigen Einwirkung der sauren Gase besonders schützen, eine Eigenschaft, die andere Farbsubstanzen nicht aufweisen, da sie die sauren Gase nicht zu binden vermögen. Man hat als Rostschutzmittel auch zahlreiche andere Farbsubstanzen vorgeschlagen, wie hauptsächlich Graphit, Eisenoxyd, die sogenannte Eisenschuppenpanzerfarbe und viele andere. Erfahrungsgemäß besitzen solche Anstriche bei weitem nicht jene rostschützende Wirkung wie die Bleifarben; Cushman und Gardner<sup>13)</sup> haben auf Grund ihrer praktischen umfangreichen Versuche festgestellt, daß Graphit im Vergleich mit Bleiweiß und Mennige sogar ein rostförderndes Mittel darstellt. Auch die Lichtstrahlung ist auf die Haltbarkeit des Anstriches von Einfluß. Man kann im allgemeinen sagen, daß schwarze Farbsubstanzen, wie Ruß oder Graphit, dunkle Eisenoxyde, Manganbraun u. a., im Anstriche weniger widerstandsfähig sind, da sie das Licht absorbieren, während die hellen Farben das Licht reflektieren. Durch die erhöhte Licht- und Wärmewirkung bei den dunklen Farben wird aber das Bindemittel, das Leinöl oder das Oxydationsprodukt Linoloxyn, unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes oxydiert, mit anderen Worten langsam vernichtet. Werden beispielsweise gleiche Flächen, seien sie von Metall, Holz oder Mauerwerk, je mit Öbleiweiß, Leinöl und mit einer gegen das Bindemittel indifferenten Farbsubstanz wie Lithopon, Graphit, Eisenschuppenpanzerfarbe u. a. gestrichen und unter denselben Bedingungen den atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt, so werden wir die Wahrnehmung machen, daß die Anstriche mit den inerten Farbsubstanzen am schnellsten zugrunde gehen; die längste Lebensdauer wird der Bleiweißanstrich aufweisen, während die mit bloßem Leinöl oder Firnis gestrichene Fläche länger als die Anstriche mit den chemisch indifferenten Farben, aber wesentlich kürzer als die mit Bleiweiß gedeckte Fläche sich erhalten wird. Ein Beispiel von der hohen Haltbarkeit eines Bleiweißanstriches bietet die alte Eisenbahnbrücke über den Rhein bei Köln. Diese Brücke wurde im Jahre 1858 gebaut und diente dem Verkehr bis zum Jahre 1910, also 52 Jahre. Während dieser Zeit war sie nur einmal mit Mennige grundiert und 5 mal mit Bleiweiß gestrichen worden. Abgetragene Teile dieser Brücke hat die Brückenbau-A.-G. Flender in Benrath übernommen und auf ihrer Werft zu Lübeck als Kranträger wieder verwendet<sup>14)</sup>.

Für die Erhaltung von Holzflächen sind die verschiedensten Anstrichmittel in Vorschlag gebracht worden, auf die im einzelnen nicht näher eingegangen werden kann. Ich möchte hier eine Äußerung des bereits vorhin genannten Fachmannes Andès erwähnen, der in seinem Buche „Das Konservieren des Holzes“ wörtlich sagt: „... wer aber einen wirklich dauerhaften Anstrich haben will, der kehrt immer wieder zum Ölfarbenanstrich zurück.“ Andès<sup>15)</sup>, Meißl<sup>16)</sup>, der bekannte Farbentechniker Dr. Ragg<sup>17)</sup>, der ver-

<sup>11)</sup> Andès, „Rostschutzfarben“, Farbenztg. 16, 1276–77 [1910/11].

<sup>12)</sup> Hackethal, „Die Mennigemasse als Mittel zur Isolierung elektrischer Leiter“, Farbenztg. 8, 572–73 [1902/03], nach einem Vortrage in der elektrotechn. Gesellschaft zu Leipzig.

<sup>13)</sup> Cushman und Gardner, „The Corrosion and Preservation of Iron and Steel“ 1910, 163.

<sup>14)</sup> Nach einer Mitteilung von Herrn Carl Hoyer, Vorstand der Malerinnung Düsseldorf, vom 24. Januar 1921.

<sup>15)</sup> Andès, „Zinkweiß oder Bleiweiß“, Farbenzeitung 16, 491 [1910/11].

<sup>16)</sup> l. c.

<sup>17)</sup> Dr. M. Ragg, „Über die Haltbarkeit von Zinkweiß- und Bleiweißanstrichen“, Farbenzeitung 13, 1241/42 [1907/08]; „Über Bleifarben und die Bleigefahr in der Anstrichtechnik“, Farbenzeitung 15, 2057/58 [1909/10].

<sup>8)</sup> Odo Meißl, „Österreichische Wochenschrift für den öffentlichen Bau-dienst“, herausgegeben vom ehemaligen k. k. Ministerium f. öffentl. Arbeiten in Wien, 1913, Heft 15.

<sup>9)</sup> Dr. Amsel, „Neue Deutsche Malerzeitung“, Osternummer 1922; nach „Der Farbenhändler“, 1922, 258.

<sup>10)</sup> Abeggs Handb. d. anorg. Chem., III. Bd., 2. Abtlg., Aufl. 1909, S. 622 u. 748; Kopp, Gesch. d. Chem., 4. Bd., S. 131; Dammer, Handb. d. anorg. Chem., II. Bd., 2. Teil, Aufl. 1894, S. 578; Plinius, Libr. XXXIII, cap. 40, „Minium secundarium“.

storbene Bleifarbenfachmann Dr. P. Beck<sup>18)</sup> und viele andere haben auf die Unentbehrlichkeit und Unersetzbarkeit der Bleifarben auf Grund praktischer Erfahrungen wie auch wissenschaftlicher Forschung hingewiesen. Eine weitere Vorstellung über die Unersetzbarkeit der Bleifarben gewinnt man, wenn man alle die zahlreichen sogenannten Bleiweißersatzmittel, die hier einzeln nicht aufgezählt werden können, betrachtet, für die eine umfangreiche und kostspielige Reklame betrieben wurde, und die dennoch sämtlich der Vergessenheit anheimgefallen sind.

Demgegenüber behalten selbstverständlich auch andere Anstriche, wie die zahlreichen Erdfarben, die teils als Leimfarben, Caseinfarben, Wasserglasfarben u. a. Verwendung finden, ein Recht auf ihr Dasein. Sie dienen aber in erster Linie dem Schutze der Materialflächen in Innenräumen und den Zwecken der Dekoration. Heutzutage, da die großen Werke der Technik, seien es Bauten oder Schiffe, Milliardenwerte darstellen, da Löhne und Materialpreise infolge der Geldentwertung zu nie dagewesener Höhe emporgeschnellt sind, haben die Bleifarben in technischer und wirtschaftlicher Beziehung an Bedeutung nur gewonnen und sind zu wahren Kulturfaktoren im menschlichen Dasein geworden. [A. 137.]

## Zur Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden mittels Nickelkatalysatoren.

Von Dipl.-Ing. H. SCHLIEWIENSKY.

Mitteilung aus dem org.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.  
(Eingeg. 30./6. 1922.)

Eine neue Methode zur Darstellung von Aldehyden findet stets Interesse, und so war es begrüßenswert, daß Rosenmund<sup>1)</sup> eine einfache Synthese derselben durch Reduktion von Säurechloriden mittels Wasserstoff bei Gegenwart eines Katalysators angab.

Als Katalysator wurden hierbei Nickel und Palladium verwandt, und bei dem veröffentlichten Beispiel der Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoylchlorid unter Verwendung von Nickel eine Ausbeute von 95%, bei Palladium eine Ausbeute von 97% erhalten, also etwa gleichwertige Resultate. Bei dem jetzigen hohen Stande des Palladiums schien die Verwendung des Nickels in jeder Beziehung vorteilhafter.

Die Angaben sind genau gehalten, besonders auch die Darstellung des Nickelkatalysators, der nach Vorschriften von Kelber<sup>2)</sup> hergestellt wurde.

Bei der Innehaltung dieser Angaben gelang es aber nicht, Benzaldehyd aus Benzoylchlorid zu gewinnen, trotzdem selbstverständlich jede Feuchtigkeit ferngehalten war. Der Mißerfolg konnte nur am Katalysator liegen, und so wurde darauf die Darstellung des Nickelkatalysators im Rahmen der Vorschrift geändert, indem das als Ausgangsmaterial verwandte basische Nickelcarbonat hierzu in verschiedener Weise vorbereitet wurde.

Das frisch gefällte basische Nickelcarbonat wurde:

a) feucht an der Luft zum Oxyd verglüht und anschließend daran im Rohr im elektrischen Ofen bei 310–320° im Wasserstoffstrom reduziert,

b) unmittelbar feucht im Rohr bei 310–320° verglüht und dann bei derselben Temperatur reduziert,

c) bei 100° an der Luft getrocknet und dann im Wasserstoffstrom bei 310–320° verglüht und reduziert.

Trotzdem bei diesen Versuchen Nickelkatalysatoren entstanden, die zum Teil so aktiv waren, daß sie, an die Luft gebracht, pyrophorisch erglühten, gelang die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoylchlorid nach dem angegebenen Verfahren nicht. Daß dieser Mißerfolg nicht an der Wirksamkeit des Nickels für katalytische Reduktionen lag, zeigte ein Fetthärtungsversuch mit diesem Nickel, der sehr glatt verlief.

Es läßt sich also bei Innehaltung des angegebenen Verfahrens mit Nickelkatalysatoren die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoylchlorid nicht durchführen. Durch persönliche Anfrage bei Herrn Rosenmund erfuhr ich, daß das Gelingen des Versuches von einer Anzahl von Umständen abhängig sei, die indes nicht veröffentlicht worden und mir bisher auch nicht bekannt geworden sind. [A. 168.]

## Erwiderung auf vorstehende Mitteilung.

Von K. W. ROSENMUND.

(Eingeg. 28./7. 1922.)

Anscheinend ist Herrn Schliewiensky die Gesamtheit der von mir und meinen Mitarbeitern über das vorstehende Thema veröffentlichten Arbeiten nicht bekannt. Insbesondere scheint ihm die Arbeit „Über Katalysatorbeeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren“<sup>1)</sup> entgangen zu sein. Dort heißt es unter anderem mit Bezug auf die Aldehyddarstellung: „Wie wir inzwischen feststellen konnten, ist der beschriebene Reaktionsverlauf unter den genannten Bedingungen nicht

in jedem Fall gewährleistet. Die Aldehydausbeute schwankt und ist zuweilen kaum feststellbar“. Auch findet sich bereits in meiner ersten, von Herrn Schliewiensky benutzten Arbeit, der Hinweis, daß die Resultate mit Nickel ungleich ausfallen.

In Gemeinschaft mit Zetzsche habe ich daraufhin eine neue Versuchsanordnung beschrieben<sup>2)</sup>, welche die Mängel der ersten bei Verwendung von Palladium nicht mehr aufweist. Eine gleich günstige Modifikation für Verwendung des Nickelkatalysators wird anderen Orts bekanntgegeben werden. [A. 197.]

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Chemische Gesellschaft Freiburg i. Br.

Vorträge und Veranstaltungen im Sommersemester 1922.

Am 22. 5. 1922 H. Wieland: „Chemie des Krötengifts und die Friedel-Kraftsche Reaktion bei al. Verbindungen“.

Am 29. 5. 1922 R. Schwarz: „Alterungserscheinungen“.

Am 19. 6. 1922 Madelung: „Beiträge zur Koordinationstheorie des Kohlenstoffes“.

Am 30. 6. und 1. 7. 1922 Stiftungsfest. Vortrag P. Karrer: „Kohlehydratarbeiten“ und K. Fajans: „Salzlösungen, vom Standpunkte der Atomstruktur“.

Am 17. 7. 1922 Willgerodt: „Chlorübertragung auf aromatische Verbindungen und organische Verbindungen mit mehrwertigem Jod“.

Am 27. 7. 1922 K. Freudenberg: „Verschiedenes aus der Zucker- und Gerbstoffchemie“.

### Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reich.

Hauptversammlung vom 17. bis 19. Sept. in Weimar.

Auszug aus der Tagesordnung:

Sonntag, den 17. 9. Ausschluß für technische Nebengewerbe: Prof. Dr. Herzfeld: „Wiederherstellung der einheimischen Rübenzuckerindustrie und Versorgung des deutschen Volkes mit Zucker“.

Prof. Dr. Neumann: „Bestimmung der Säure für alle Haupt- und Nebenerzeugnisse der landwirtschaftlich technischen Gewerbe“.

Ausschluß für Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln:

Bestimmung des Formaldehyds in Formalin.

Bestimmung des Strychnins im Giftgetreide.

Ausschluß für Düngemitteluntersuchung:

Gebührenfrage.

Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Rhodaniaphosphat und ähnlichen Glühphosphaten.

Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Ammoniaksuperphosphaten.

Montag, den 18. 9. Ausschluß für Bodenuntersuchung und Düngungsversuche:

Phosphorsäuredüngung.

Abänderung der laufenden Düngungsversuche und der dafür zu zahlenden Entschädigung.

Frage des Endlaugenkalkes.

Ausschluß für Futtermitteluntersuchung und Fütterungsversuche: Prof. Dr. Mach: Zusatz von Kohlensäurem Kalk zu Melassefutter.

Bestimmung der Lupinenalkaloide.

Dienstag, den 19. 9.

Hauptversammlung:

Berichte der Einzelausschüsse. Lesung des Beschlusses über Bestimmung des Nitratstickstoffs und des Nitrat- und Nitritstickstoffs und der Methode von Th. Arndt.

### Deutsche Bunsengesellschaft.

Die diesjährige Hauptversammlung findet im Rahmen der Hundertjahrfeier der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig am 21. und 22. September statt. Sie stellt einen allgemeinen Physiker- und Chemikerkongreß dar. Verhandlungsthema: „Die Beziehungen der physikalischen Chemie zu den anderen Naturwissenschaften“. Vortragende: Prof. W. Ostwald, Leipzig, Prof. Svante Arrhenius, Stockholm, Prof. H. Goldschmidt, Christiania, Prof. J. Loeb, New York, Prof. W. Nernst, Berlin, Prof. Keel, Wien, Prof. E. Bauer, Zürich, Prof. Beutner, Leyden, Prof. H. v. Euler, Stockholm, Prof. K. Fajans, München, Prof. Hantzsch, Leipzig, Prof. Th. Paul, München.

<sup>18)</sup> Dr. P. Beck, „Über weiße Mineralfarben und die sogenannten Bleiweißersatzmittel“, *Chemische Industrie* 1907, 270.

<sup>1)</sup> B. 51, 585.

<sup>2)</sup> B. 50, 305.

<sup>1)</sup> Ber. 54, 425 [1921].

<sup>2)</sup> Ber. 54, 425 [1921].