

den, daß durch eine ganz leichte Behandlung des Schellacks mit Salzsäure aus diesem bei etwa 100° schmelzenden, leicht verseifbaren Harz ein Produkt erhalten werden konnte, das sich bei 240° ohne Schmelzen zersetzte, das selbst bei langem Kochen mit Kalilauge sich nur zu einem geringen Teil verseifen ließ und durch einfaches Umlösen in den ursprünglichen Zustand zurückgesetzt werden konnte.

Auch hier könnte man an eine Aggregation der Öl-moleküle denken, bei der diese so angeordnet sind, daß eine Behinderung der Bromaddition stattfindet. Das alles muß vorläufig aber dahingestellt bleiben.

Es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß der gleiche Vorgang, wie er bei der Hitzeverdickung des Holzöles stattfindet, auch bei dem Trocknen vor sich geht. Hier ist allerdings der primäre Vorgang einer Oxydation sichergestellt. Daß aber der eigentliche Vorgang des Trockenwerdens ein kolloidphysikalischer ist, wie man schon längere Zeit annimmt, das konnte ich vor kurzem ad oculos demonstrieren:

Das Holzöl trocknet, wie bekannt, in dünnen Schichten sehr rasch auf unter Bildung eines festen „Filmes“, der eine eisblumenartige Struktur aufweist. Marcusson hatte diese erklären wollen durch Auskristallisieren der α -Eläostearinsäure, die sich durch Lichtisomerisation der α -Eläostearinsäure, dem Hauptbestandteil des Holzöles, gebildet haben soll. Durch Mikrophotographien haben nun jüngst fast zu gleicher Zeit Eibner¹¹⁾ und ich¹²⁾ gezeigt, daß es sich hierbei nicht um eine Kristallisation handelt, sondern um eine Falten- und Wabenbildung. Letztere ist so typisch für Kolloide, daß man den Holzölfilm dadurch allein schon als kolloides Gebilde erkennen kann¹³⁾. Einen frischen Holzölfilm habe ich nun vor einigen Jahren zum Zwecke der Demonstration durch Überkleben einer Glasplatte von der Luft abgeschlossen und in einer Schachtel, also auch unter Lichtabschluß, aufbewahrt. Nach längerem Aufbewahren hatte sich nun der Holzölfilm vollständig verändert. An die Stelle der festen Haut mit ihrer eigenartigen Struktur war eine körnige feste Grundmasse getreten, in der zahllose Öltröpfchen von mikroskopischer bis zu makroskopischer Größe verteilt waren. Das Öl genügte zur Untersuchung auf Bromzahl und Brechungsindex, die gute Übereinstimmung mit den normalen Werten von Holzöl zeigten (Brechungszahl gleich 1,05 entsprechend Jodzahl gleich 166, Brechungsindex gleich 1,5195; normale Werte Jodzahl etwa 160—170, Brechungsindex etwa 1,510—1,525).

Durch diese Beobachtung ist also erwiesen, daß in dem getrockneten Holzölfilm noch bedeutende Mengen von unverändertem Öl vorhanden sind, und daß der Film ein Gel, wie man ja vermutete, darstellt, das bei Abschluß von Luft und Licht den kolloidphysikalischen Prozeß des „Alterns“ durchmacht unter partieller Trennung der flüssigen von der festen Phase. Damit ist die Brücke geschlagen zwischen dem Trocknungsvorgang und dem Verdickungsvorgang, wenn auch bei beiden Prozessen die primären chemischen Reaktionen andere sind. Durch meine übrigens, wie ich gern gestehen will, zufällige Beobachtung an dem Holzölfilm ist auch die bisher nur indirekt erschlossene kolloidchemische Seite des Trocknungsprozesses geradezu greifbar nachgewiesen.

Die mitgeteilten Daten bei dem Verdickungsprozeß entstammen der Diplomarbeit und Dissertation des

Dipl.-Ing. H. Cohen, die er unter meiner Leitung in dem wissenschaftlichen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Joachim Wiernik & Co., A.-G., Berlin, Weidmannstraße, ausgeführt hat. Der genannten Firma spreche ich für die Bereitwilligkeit, mit der sie ihre Mittel zur Verfügung gestellt hat, auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

[A. 150.]

Über Bleiweißersatzmittel.

Von Dr. J. F. SACHER, Düsseldorf.

(Eingeg. 11./6. 1924.)

Unter den weißen Ölanstrichfarben steht das Bleiweiß hinsichtlich Deckkraft, Trockenfähigkeit, Haltbarkeit im Anstriche, Schutzwirkung der gestrichenen Fläche gegen die schädlichen Einwirkungen der Atmosphärlinen sowie hinsichtlich seines geringen Ölverbrauches beim Anreiben zu streichfertiger Farbe an erster Stelle. Dieses in farbtechnischer Hinsicht so wertvolle Verhalten des Bleiweißes wird, wie ich¹⁾ bereits vor zwei Jahren in meinem auf der Hamburger Hauptversammlung gehaltenen Vortrage über „Oberflächenschutz durch Anstrich“ kurz erwähnt habe, durch bestimmte chemisch-physikalische Eigenschaften bedingt, unter denen die amorphe Struktur, das hohe spezifische Gewicht, das Lichtbrechungsvermögen, die Stabilität bei der Einwirkung von Luft, Kohlensäure und Feuchtigkeit, besonders hervorzuheben sind. Diese letztere Eigenschaft, wie auch das hohe Trocknungsvermögen im Anstriche mit Leinöl verdankt das nach dem deutschen Kammerverfahren gewonnene Bleiweiß seiner chemischen Zusammensetzung. Es besteht bekanntlich, von kleinen unvermeidlichen technischen Verunreinigungen abgesehen, die 0,2 bis höchstens 0,5 % betragen, aus reinem basischen Bleicarbonat, $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$. Die beiden Hydroxylgruppen reagieren mit dem als Bindemittel verwendeten Leinöl im Anstriche unter Bildung eines basischen Bleilinoleates, d. h. einer Bleiseife, die wasserunlöslich ist und auch von der Luftkohlensäure nicht angegriffen wird.

Die großen Vorzüge des Bleiweißes, dieser seit über 2000 Jahre bekannten Substanz, waren die Veranlassung, daß Tausende von Chemikern und Farbentechnikern der verschiedensten Länder ihren Erfindungsgeist der Ausarbeitung von Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß und Bleiweißersatzprodukten widmeten, wovon viele Hunderte von Patenten ein beredtes Zeugnis ablegen. Als einer der ältesten vorgeschlagenen Ersatzstoffe für das basische Bleicarbonat, das eigentliche Bleiweiß, kann das neutrale Bleicarbonat, PbCO_3 , betrachtet werden. Ein Verfahren zu seiner fabrikatorischen Herstellung hat Thénard²⁾ 1801 ausgearbeitet, wobei eine aus Bleiglätte und Essigsäure bereitete Lösung von basischem Bleiacetat mit Kohlensäure behandelt und Bleicarbonat gefällt wird. Das Verfahren wurde von Brechot und Lesueur³⁾ 1809 technisch verbessert und in der von Roard und Brechot in Clichy gegründeten Fabrik eingeführt. Auch heute noch wird dieser Prozeß zur Herstellung von Fällungsbleiweiß verwendet, doch ist das erhaltene Produkt, vom farbtechnischen Standpunkte aus betrachtet, im Vergleich zu Kammerbleiweiß minderwertig. Das Fällungsbleiweiß, das neben geringen Mengen von basischem Bleicarbonat neutrales Bleicarbonat als Hauptbestandteil enthält, weist infolge seiner kri-

¹¹⁾ Eibner, Chem. Umschau 1924, 15/16.

¹²⁾ Wolff, Farben-Ztg. 29, 1105 [1924].

¹³⁾ Übrigens entstehen die Eisblumen auch beim Trocknen im Dunkeln und, worauf Eibner hinwies, verläuft die Isomerisation so langsam, daß sie nur in ganz minimalem Maße während der kurzen Trocknungszeit möglich wäre.

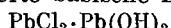
¹⁾ Z. ang. Ch. 1922, 481—483.

²⁾ F. Fischer, Handbuch der chemischen Technologie, Bd. I, 15. Aufl., 1900, S. 651; Zerr u. Rüben camp, Handbuch der Farbenfabrikation, 1. Aufl., 1906, S. 148.

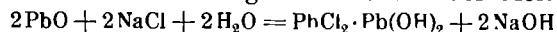
³⁾ Karmarsch u. Heeren, Handbuch der Gewerbe-kunde, 2. Aufl., S. 288.

stallinischen Struktur eine weit geringere Deckkraft auf als das echte Bleiweiß, erfordert zum Streichen beträchtlich mehr Leinöl, trocknet langsamer und besitzt im Anstriche nicht die hohe Haltbarkeit des basischen Carbonates. Einen schlagenden Beweis dafür, daß das neutrale Bleiacarbonat hinsichtlich seiner farbtechnischen Eigenschaften mit dem deutschen Kammerbleiweiß nicht zu konkurrieren vermochte, stellen die zahlreichen sehr kostspieligen Versuche dar, die zum Teil in größerem technischen Maßstabe unternommen wurden zwecks Herstellung des Bleiweißes auf elektrolytischem Wege wie z. B. die Verfahren von Tibbittz⁴⁾, de Ferranti und Ho ad⁵⁾, Browne⁶⁾, Luckow⁷⁾, Townsend⁸⁾, Roth und Sylvester⁹⁾, Oettli¹⁰⁾, Chaplin und Halloran¹¹⁾, Morris¹²⁾ und viele andere. Bei allen diesen elektrolytischen Methoden entsteht hauptsächlich neutrales Bleiacarbonat, und dies ist der Grund gewesen, daß kein einziges der vorgeschlagenen elektrolytischen Verfahren mit dem deutschen Kammerverfahren in erfolgreichen Wettbewerb zu treten vermochte. Näheres hierüber habe ich¹³⁾ bereits vor 14 Jahren mitgeteilt. Auch das nach dem Verfahren von Dr. Hoff¹⁴⁾, welches wohl eine der sinnreichsten Bleiweißerzeugungsweisen darstellt, erhaltbare Bleiweiß konnte einen nennenswerten Erfolg nicht erzielen, da dasselbe als Endprodukt lediglich neutrales Bleiacarbonat als Hauptbestandteil liefert.

Das von Pattinson¹⁵⁾ vorgeschlagene und eine Zeitlang auch fabrizierte basische Bleichlorid,



hat als Bleiweißersatz heutzutage wohl nur noch eine historische Bedeutung, da es als weiße Bleifarbe keine Verwendung mehr findet. Die Herstellung erfolgte durch Lösen von fein gepulvertem Bleiglanz in kochender Salzsäure unter Verwertung des entweichenden Schwefelwasserstoffs zur Gewinnung von Schwefelsäure und Ausfällung der Bleichloridlösung durch Kalkwasser. Das so gewonnene basische Chlorblei war infolge der im Bleiglanz enthaltenen Verunreinigungen stets gelblich bis bräunlich. Zur Erzielung eines weißen Produktes mußte man reines Chlorblei und reinen Kalk verwenden. Die Fabrikation war wegen der Schwerlöslichkeit des Bleichlorides und des Kalkes in Wasser, weshalb sehr große Flüssigkeitsmengen verarbeitet werden mußten, äußerst beschwerlich. Basisches Chlorblei läßt sich auch durch Kneten von Bleiglätte mit Kochsalz¹⁶⁾ in Gegenwart von Wasser bei mäßiger Wärme nach der Gleichung:



erhalten, doch hat sich auch diese Fabrikation nicht einzubürgern vermocht. Dasselbe gilt von der Fellschen Bleifarbe¹⁷⁾, dem basischen schwefligsauren Blei,

⁴⁾ D. R. P. 54 542. Jahresber. d. Chem. Technologie 1884, 402; Chem. Ind. 1891, 95; Jahresber. d. Chem. Technologie 1890, 562.

⁵⁾ D. R. P. 84 362. Z. ang. Ch. 1896, 275.

⁶⁾ E. P. 8345. Elektroch. Z. 1896/97, 74.

⁷⁾ F. Fischer, Handb. d. Chem. Techn. 1, 653 [1900].

⁸⁾ D. R. P. 172 939. Ch.-Ztg., Repertorium 1906, S. 274.

⁹⁾ Dinglers Politechn. Journal 1884, 372.

¹⁰⁾ F. P. 328 490. Ch.-Ztg. 1904, 216.

¹¹⁾ A. P. 675 555. Ch.-Ztg. 1901, 544.

¹²⁾ A. P. 871 947.

¹³⁾ J. F. Sacher, Über elektrolyt. Meth. i. d. Farbenind. Farbenzg., 1910/1911, S. 2521, 16. Jahrg.

¹⁴⁾ Ch.-Ztg. 1910, 266 u. 1911, 252. D. R. P. 229 422.

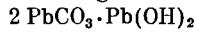
¹⁵⁾ Karmarach. Heeren, Handb. d. Gewerbekunde, 2. Aufl., 1854, S. 290. F. Fischer, Handb. d. Chem. Technologie 1, 654 [1900], 15. Aufl.

¹⁶⁾ Zerr u. Rüben camp, Handb. d. Farbenfabrikation, 1. Aufl., 1906, S. 184.

¹⁷⁾ D. R. P. 50 134.

$2\text{PbSO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, das durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine basische Bleiacetatlösung gewonnen werden kann und eine dem basischen Bleiacarbonat analoge Strukturformel besitzt.

In chemischer Hinsicht interessant ist das Falksche Bleiweiß, das nach Veröffentlichungen des Erfinders die Zusammensetzung $5\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$ haben soll. Falk¹⁸⁾ gibt an, daß es sich durch länger andauerndes Kneten eines Gemenges von 100 Gewichtsteilen neutralen Bleiacarbonates, 40,5 Gewichtsteilen Bleioxyd, 19 Gewichtsteilen Wasser und 1 Gewichtsteil Bleiacetat erhalten lasse. Hiermit in Widerspruch stehen jedoch die Ergebnisse, die ich¹⁹⁾ bei meinen eingehenden Arbeiten über das Falksche Bleiweiß gewonnen habe. Wie aus meinen diesbezüglichen Veröffentlichungen hervorgeht, ist das Falksche Bleiweiß im Gegensatz zu dem eigentlichen Bleiweiß kein chemisch einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Bleiweiß und Bleioxyd; es ist in chemisch physikalischer Hinsicht nicht stabil, da es, wie ich nachgewiesen habe, unter der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luftkohlensäure Wasser und Kohlendioxyd solange aufnimmt, bis es in das eigentliche Bleiweiß,



übergegangen ist. Daher habe ich nach Kenntnis dieser Tatsache dem Falkschen Bleiweißverfahren wie auch dem hiermit erzielten Produkte jegliche technische Bedeutung abgesprochen. Die Erfahrung — seither sind 14 Jahre verstrichen, ohne daß man von dem Falkschen Bleiweiß wieder etwas gehört hätte — hat gelehrt, daß ich mit meiner Ansicht recht behielt.

Zu den Bleiweißersatzstoffen, die zurzeit mit einer großen Reklame angepriesen werden, gehört das basische Bleisulfat, das als „Sublimiertes Bleiweiß“, „Sulfo-Bleiweiß“ und unter verschiedenen anderen Bezeichnungen in den Handel kommt. Es wird aus natürlichem Bleiglanz beispielsweise nach dem D. R. P. 155 106 hergestellt, indem man das Mineral in einer glühenden Koksschicht verflüchtigt und durch zugeführte heiße Luft oxydiert. Außer diesem Verfahren gibt es wohl noch andere thermische Methoden zur Gewinnung von basischem Bleisulfat. Es besitzt eine geringere Basizität als Bleiweiß und enthält selbstverständlich (da es bei hoher Temperatur erzeugt wird) keine Hydroxylgruppe. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß es im Anstriche mit Leinöl langsamer trocknet als Bleiweiß; auch erfolgt die Bildung der wasserunlöslichen Bleiseife hierbei bedeutend langsamer und in einem wesentlich geringeren Grade als bei dem echten Bleiweiß, was sich in einer geringeren Haltbarkeit des Anstriches bemerkbar machen muß. Hiermit stimmen die Angaben von H. Hodges und E. van Wirt²⁰⁾ überein, welche Untersuchungen über die „Einwirkung verschiedener Farbstoffe auf den Oxydationsgrad von Leinöl“ ausführten. Ein Nachteil in wirtschaftlicher Beziehung besteht darin, daß es zum Anreiben und Streichen mehr Leinöl erfordert als das echte Bleiweiß. In den das Sulfo-Bleiweiß betreffenden Reklameschriften wird als besonderes Vorteil angeführt, daß es in dem Magensaft weniger löslich sei als Bleiweiß und wird als „praktisch so gut wie giftfrei“ angesprochen. Diese Ansicht ist meines Erachtens unrichtig. Für eine Vergiftung durch Blei kommt es nicht allein auf die Löslichkeit der betreffenden Bleiverbindung an; es muß vielmehr in Berücksichtigung gezogen werden, daß die

¹⁸⁾ L. Falk, Ch.-Ztg. 1910, 568. D. R. P. 265 910. Ö. P. 49 172.

¹⁹⁾ J. F. Sacher, Ch.-Ztg. 1910, 737, 833 u. 1261; 1911, 5 u. 326.

²⁰⁾ Ind. and Eng. Chem. 1923, 1135. Referat in Farb.-Ztg. 1923/24, 650.

Aufnahme des Bleies im menschlichen Organismus nicht nur durch den Magen, sondern auch im Darmkanal und seinen Anhangsorganen erfolgt. Die eigentliche schädliche Wirkung des Bleies geschieht durch die Übertragung des Bleies durch das Blut, durch die Blutwirkung, die Wirkung auf die Blutgefäße und das Nervensystem. Diesbezüglich muß auf die klinischen Arbeiten von Jacksch, Moritz, Escherisch, vor allem Elschning, Eichhorst, Westphal u. a. verwiesen werden. Da das Blei sich im Organismus ansammelt, ist es bei einer Bleivergiftung gänzlich gleichgültig, ob das Blei als basisches Bleisulfat oder Bleiweiß in den Organismus gelangt. Bezuglich der Löslichkeit von Bleisulfat und basischem Bleisulfat möchte ich im besonderen darauf hinweisen, daß die Bleisulfate in Wasser und in schwachalkalischen Lösungen bedeutend stärker löslich sind als das Bleiweiß, d. h. basisches Bleicarbonat. Es löst sich²¹⁾: ein Gewichtsteil basisches Bleisulfat bei 11° in 22816 Gewichtsteilen Wasser (nach Fresenius), ein Gewichtsteil neutrales Bleisulfat bei 15° in 31569 Gewichtsteilen Wasser (nach Rodewell), ein Gewichtsteil neutrales Bleicarbonat bei mittlerer Temperatur in 50551 Gewichtsteilen Wasser (nach Fresenius), nach Angabe des Chemikerkalenders in 50505 Gewichtsteilen Wasser. Basisches Bleicarbonat (Bleiweiß) ist als in Wasser nicht löslich bezeichnet.

Nach neuesten Angaben in der Farbenzeitung²²⁾ ist das Sulfobleiweiß gegen äußere Einflüsse viel empfindlicher als das eigentliche Bleiweiß, gibt im Vergleich mit Bleiweiß stark nach und zeigt häufig die unangenehme Erscheinung des Eindickens im streichfertigen Zustande.

Eine Zeitlang schien es, als ob in dem Antimonoxyd, Sb_2O_3 oder richtiger Sb_4O_6 , ein brauchbarer Bleiweißersatz gefunden wäre, da es eine recht gute Deckkraft besitzt und zum Streichen nicht viel Leinöl benötigt. Die Erfahrung hat indessen gelehrt, daß Anstriche mit Antimonweiß stark gelbstichig werden und nur eine geringe Haltbarkeit aufweisen. Auch ist das Antimonoxyd nicht als giftfrei zu bezeichnen. Das Antimonoxyd wie auch andere Antimonfarben wurden von der in Brioude im Arrondissement de la Haute-Loire gelegenen Antimonhütte als Anstrichmaterial seinerzeit (vor etwa 15 Jahren) auch in Deutschland angepriesen, doch vermochten sie meines Wissens keine weitere Verbreitung zu finden.

Seit einigen Jahren wird von der Titan Company zu Frederikstad in Norwegen das Titanweiß²³⁾ als Bleiweißersatz erzeugt und in den Handel gebracht. Das Titanweiß ist mehr oder weniger reines Titanoxyd, TiO_2 . Nach Angaben von E. O. Rasser enthalten die sogenannten „Titanweißpigmente“ 65—90 % Titanoxyd, die „Komposition-Titanpigmente“ in der Regel nur 25—35 % TiO_2 . Nach meinen Erfahrungen ist die Deckkraft des Titanoxydes eine recht gute, der Ölverbrauch aber beträchtlich größer als beim Bleiweiß, die Trockenfähigkeit sehr schlecht. Anstriche mit Titanweiß sind meist gelblichgrünstichig und nicht sehr haltbar, was vor allem darauf zurückzuführen ist, daß das Titanweiß als auf thermischem Wege erzeugter Stoff dem Leinöl als Bindemittel gegenüber sich völlig indifferent verhält. Die schlechte Trockenfähigkeit des Titanoxydes gestehen selbst seine Lieferanten indirekt ein, denn sie empfehlen als passenden Zusatz einen Mangan- oder Kobalttrockner. Die empfehlenden Ausführungen E. O. Rassers über Titan-

²¹⁾ O. Dammmer, Handb. d. anorg. Ch., 2. Bd., 2. Teil, 1894, 551 u. 568. Ch.-Kal. 1903, 22 u. 23.

²²⁾ Farb.-Ztg. 1923/24, 953.

²³⁾ E. O. Rasser, „Titanfarben“. Ch.-Ztg. 1923, 460.

farben beantwortet der bekannte Farbenfachmann Dr. M. Ragg²⁴⁾ auf Grund eigener in Norwegen ausgeführter Anstrichversuche dahin, daß das Titanweiß hinsichtlich Wetterbeständigkeit sehr viel zu wünschen übrig lasse. Er beobachtete bei den Titanweißanstrichen ein vorzeitiges Grauwerden und Abkreiden und erklärt dieses Verhalten damit, daß das Titanweiß infolge seiner Indifferenz gegenüber dem Leinöl eben keine haltbare Verbindung, d. h. keine Seife wie das Bleiweiß zu bilden vermag. H. Rhodes und E. van Wirt²⁵⁾ haben nachgewiesen, daß eine als „Titanox“ bezeichnete Titanoxydfarbe den Sauerstoffaufnahmegrad des Leinöls wesentlich vermindert.

Daß das Zinkweiß (Zinkoxyd) und das Lithopon²⁶⁾ keinen vollwertigen Ersatz für das Bleiweiß darstellen, habe ich in meinem auf der Hamburger Hauptversammlung gehaltenen Vortrage näher auseinandergesetzt. Dasselbe gilt in noch höherem Grade von allen sogenannten Bleiweißersatzmitteln, die aus Mischungen von Zinkoxyd oder Lithopon mit Schwerspat, Kreide, Gips, Kieselerde und anderen minderwertigen Zusätzen bestehen. Hierher gehören oder gehörten z. B. das Cotheniaölweiß, Silvrettaweiß, Zeitlers Ölweiß, Leukaion, Reformweiß, Düsseldorfer Ölweiß, Diamantweiß, Albalon, Candor, Krokodilweiß, Nivon, Griesdoraweiß, Rivalin, Neutralweiß, Edelweiß, Antibleiweiß und viele andere. Die meisten dieser sogenannten Bleiweißersatzmittel sind ebenso rasch vom Markte verschwunden, wie sie plötzlich auftauchten. Auch das „Allweiß Marke Tehaka“ kann trotz der hierfür gemachten umfangreichen Geschäftspropaganda vom chemisch wissenschaftlichen Standpunkte weder als vollwertiger noch auch nur zweckmäßiger Bleiweißersatz bezeichnet werden.

Seit einigen Jahren ist auf dem Farbenmarkt unter der Bezeichnung „Hessenweiß“ mit großer Reklame ein Produkt erschienen, das im wesentlichen ein Gemisch von Lithopon und Zinkweiß darstellt. Bereits vor zwei Jahren habe ich²⁷⁾ dasselbe vom farbtechnischen Standpunkte aus einer Kritik unterzogen, welche die Chemische Fabrik Hessen²⁸⁾ in Biedenkopf als Herstellerin zu einer polemischen Gegenäußerung veranlaßte, in der sie sich lediglich auf die Abschrift einiger Atteste beschränkte und meine berechtigten Einwendungen mit Stillschweigen überging. In einer Hinsicht interessant sind ihre Ausführungen insofern, als aus denselben hervorgeht, daß das Hessenweiß seine chemische Zusammensetzung sehr häufig wechselt. Laut dem veröffentlichten Prüfungszeugnis vom 22. Oktober 1921 des „Untersuchungsamtes für Mal- und Anstrichmaterialien in Kiel“, dessen Inhaber bzw. Vorsteher Dr. Amsel ist, besteht das Hessenweiß aus 80 % Farbsubstanz und 20 % Ölgehalt. Die entölte Farbmasse enthält: 23,6 % Schwefelzink (ZnS), 20,5 % Zinkoxyd (ZnO), 45,1 % Bariumsulfat ($BaSO_4$), 10,8 % Bleisulfat ($PbSO_4$). Dr. Amsel fügte hinzu: „Hiernach besteht die Farbmasse aus etwa 70 % Zinksulfidweiß Grünsiegel und 30 % bleisulfathaltigem Zinkoxyd.“

Das „Hessenweiß-Extra“ hatte nach einer Analyse desselben Untersuchungsamtes vom 26. Mai 1922 folgende Zusammensetzung: 36,0 % Schwefelzink (ZnS), 30,0 % Zinkoxyd (ZnO), 25,5 % Bariumsulfat ($BaSO_4$), 8,5 % Blei-

²⁴⁾ Farbe u. Lack 1924, Nr. 15 v. 3. April (nicht paginiert).

²⁵⁾ a. a. O.

²⁶⁾ J. F. Sacher, Oberflächenschutz durch Anstrich. Z. ang. Ch. 1922, 481—83.

²⁷⁾ J. F. Sacher, Hessenweiß. „Der Farbenhändler“ 1922, S. 441.

²⁸⁾ „Der Farbenhändler“ 1922, S. 505.

sulfat (PbSO_4). Die Analyse trägt die Bemerkung: „Hier-nach zeigt die untersuchte Probe eine viel bessere, d. h. günstigere Zusammensetzung als die im vorigen Jahre begutachtete Probe.“

Nach einer vom Chemischen Laboratorium F r e s e n i u s in Wiesbaden im August 1922 ausgeführten analytischen Untersuchung bestand das Hessenweiß-Extra aus: 84,32 % anorganischen Substanzen, 15,68 % Anreibeföhl; die anorganische Farbmasse bestand aus: 31,45 % Zinksulfid (ZnS), 22,01 % Zinkoxyd (ZnO), 42,89 % Bariumsulfat (BaSO_4), 1,57 % Calciumsulfat (CaSO_4), 2,08 % kleine technische Verunreinigungen, wie Magnesia, Tonerde, Eisenoxyd.

Nach einer vom Verein deutscher Bleifarbenfabrikanten vorgenommenen Untersuchung bestand eine entölte Probe Hessenweiß aus 81,23 % Lithopon und 17,65 % Zinkweiß.

Da die Chemische Fabrik Hessen in Biedenkopf ihr „Hessenweiß-Extra“ als dem Bleiweiß ebenbürtig anpreist, sehe ich mich veranlaßt, besonders hervorzuheben, daß dies nicht zutreffend ist. Ein Gemenge von Schwefelzink, Zinkoxyd, Bariumsulfat und Bleisulfat, wie es in dem Hessenweiß vorliegt, kann schon allein in chemischer Hinsicht niemals einen Ersatz für Bleiweiß ergeben; während das Bleiweiß gegen die Einflüsse der Atmosphärierlichen stabil ist, verhalten sich diesbezüglich sowohl das Schwefelzink als auch das Zinkoxyd sehr verschieden. Das Schwefelzink des Lithopons im Anstriche wird unter dem Einflusse von Feuchtigkeit, Luft und Sonnenwärme zu schwefligsaurem und schwefelsaurem Zink, und zwar in Form basischer Salze oxydiert, welcher Vorgang unter beträchtlicher Volumzunahme vor sich geht, die zur Folge hat, daß der Anstrich Risse bekommt und vorzeitig abblättert.

In einem erst kürzlich erschienenen Artikel, betitelt: „Zur Beurteilung von Farbfilm“²⁹⁾, hat H. Wolff²⁹⁾ einige Angaben über die Menge des in Lithoponanstrichen aus dem Zinksulfid durch Oxydation gebildeten Zinksulfates veröffentlicht. Wolff fand, daß die Menge des entstandenen Zinksulfates in sechs Monaten 0,40—0,78 und in einem Jahre 1,0—1,5 % betrug, welche Quantitäten er für die Haltbarkeit des Anstriches für unbedenklich hält. Die Ermittlung der gebildeten Sulfatmengen im Anstriche ist an sich gewiß interessant und eine dankenswerte Arbeit; man muß indessen den Einwand erheben, daß Wolff die Menge des entstandenen schwefligsauren Zinks nicht berücksichtigt hat. Dieses ist aber der Haltbarkeit des Anstriches nicht minder gefährlich als das Zinksulfat. Wie Wolff selbst angibt, wurden die vom Untergrund gelösten Farbhäute mit heißem Chloroform extrahiert, der Rückstand mit Salzsäure ausgekocht, und die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt. Selbstverständlich sind bei dieser Arbeitsweise die Mengen des gebildeten schwefligsauren Zinks der Analyse entgangen. Im übrigen muß auch in Berücksichtigung gezogen werden, daß das Zinksulfat allmählich unter Abgabe von Schwefeldioxyd in basische Verbindungen übergeht. Der Schlussfolgerung Wolffs, daß die bekannte Zerstörung bei Lithoponanstrichen nicht auf die Oxydation des Zinksulfides zurückzuführen ist, kann ich vorläufig nicht beipflichten. Wie das Schwefelzink, ist auch das Zinkoxyd nicht stabil. Es geht unter dem Einflusse von Feuchtigkeit und Luftkohlensäure in basisches Zinkcarbonat über. Auch dieser Prozeß ist mit einer sehr bedeutenden Volumzunahme verbunden, wodurch der Zinkoxyd enthaltende Anstrich rissig wird.

Da es der emsigsten Forschung und großzügigsten Technik zum Trotz bis heute nicht gelungen ist, einen vollwertigen Bleiweißersatz zu schaffen, so ist die Annahme berechtigt, daß das Bleiweiß überall dort, wo Haltbarkeit und Schutzwirkung des Außenanstriches ausschlaggebend sind, weiterhin in Verwendung bleiben und seinerseits dazu beitragen wird, als typisch deutsches Produkt die deutsche Wirtschaft zu beleben und zu heben.

[A. 133.]

Zur Geschichte der katalytischen Hydrierung.

Von W. MEIGEN, Gießen.

(Eingeg. 28.7. 1924.)

Die Veröffentlichung von J. v. Braun über „Katalytische Hydrierung und ihre Anwendungen“ in dieser Zeitschrift¹⁾ enthält unter anderm auch einige geschichtliche Hinweise, die bei Unkundigen ein unrichtiges Bild der Entwicklung auf diesem Gebiete hervorrufen müssen und daher nicht unwidersprochen bleiben dürfen.

Ob man die grundlegenden und eingehenden Arbeiten von Sabatier, für die er die höchste wissenschaftliche Auszeichnung, den Nobelpreis, erhielt, als eine „Anregung“ bezeichnen will, ist eine Sache der Auffassung, über die wir mit dem Verfasser nicht streiten wollen. Sehr zu beanstanden ist es aber, wenn der Name Normanns, dem wir nächst Sabatier den größten Fortschritt in der katalytischen Hydrierung verdanken, gar nicht einmal erwähnt ist. Sabatier hatte sich ausschließlich auf Hydrierungen im Gas- oder Dampfzustand beschränkt und war der oft von ihm ausgesprochenen Ansicht, daß sie im flüssigen Zustand nicht erfolgten. Diese Schranke wurde nicht, wie v. Braun schreibt, von Fokin und Willstätter, sondern von dem D. R. P. 141 029 vom August 1902 durchbrochen, wie dies auch von Willstätter in seiner ersten Veröffentlichung über katalytische Hydrierung ausdrücklich gesagt ist. Der Erfinder dieses Patents ist aber W. Normann, der dafür vom Verein deutscher Chemiker durch Verleihung der Liebig-Denkünze ausgezeichnet wurde.

Fokin hat nicht einen vereinzelten Versuch, sondern eine ganze Reihe von Arbeiten über die Hydrierung mit Edelmetallen ausgeführt, die dann von Willstätter fortgesetzt wurden. Die Annahme Willstätters von einem maßgebenden Einfluß des Sauerstoffs ist von verschiedenen Seiten, vor allem durch die gründlichen Untersuchungen von Kelber, widerlegt worden, die ebenfalls gar nicht erwähnt werden.

Die Anwendung von Nickeloxyden zur katalytischen Reduktion röhrt zwar von Ipatiew her, ist aber doch erst von E. Erdmann soweit durchgeführt worden, daß sie praktisch brauchbar wurde. Hat die von letzterem aufgestellte Suboxydtheorie der Kritik nicht standhalten können und ist schließlich von Wöhler endgültig widerlegt worden, so sind Erdmanns Arbeiten doch der Ausgangspunkt für die Verwendung nicht nur von Nickeloxyden, sondern auch von Nickelsalzen als Katalysatoren geworden.

Die von v. Braun neben seinen eigenen Arbeiten besonders hervorgehobene Hydrierung des Naphthalins durch Schroeter, deren praktische Bedeutung wir keineswegs herabsetzen wollen, wird technisch in ganz

²⁹⁾ Z. ang. Ch. 1924, 333.

¹⁾ Z. ang. Ch. 37, 349 [1924].