

ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 227—238

■ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 203

■ 22. April 1933, Nr. 16

Der Verein deutscher Chemiker

ist als technisch-wissenschaftlicher Verein naturgemäß völlig unpolitisch. Als Verein deutscher Chemiker hat er aber stets betont, daß er unbedingt auf dem Boden nationaler Gesinnung steht. Er betrachtet es demgemäß als selbstverständliche Pflicht, mit allen Kräften am Wiederaufbau unserer Wirtschaft mitzuhelfen, und stellt sich in diesem Sinne mit vollster Ueberzeugung hinter die Reichsregierung, die, auf eine klare Mehrheit des Volkes gestützt, die Wiederaufrichtung unseres Landestatkräftig in die Hand genommen hat.

Verein deutscher Chemiker e. V.

Die Aufgaben des Chemikers bei der Bekämpfung des Schiffsbewuchses.

Von Dr. WOLFGANG NEU.

Aus dem Laboratorium für Bewuchsforschung, Cuxhaven.

(Eingeg. 20. Januar 1933.)

Solange man Schiffahrt treibt, ist man bemüht gewesen, den Bewuchs der Schiffe mit tierischen und pflanzlichen Organismen zu verhindern, aber obwohl man bis in die neueste Zeit hinein an diesem Problem gearbeitet hat, ist man bisher nicht imstande gewesen, zu einer befriedigenden Lösung zu gelangen. Nicht zuletzt liegt das daran, daß die dafür notwendige biologische Grundlage gefehlt hat. Gerade sie hat die Erfolge auf anderen Gebieten der Schädlingsbekämpfung gewährleistet. Im folgenden sei deshalb im Zusammenhang auf wichtige biologische Beobachtungen hingewiesen.

Da der Bewuchs die Fahrtgeschwindigkeit eines Schiffes bis zu 35% und mehr herabzusetzen vermag, ist seine Bekämpfung von größter wirtschaftlicher Bedeutung. Es liegt sehr nahe, die Unterwasseranstriche der Schiffe, auf die man seit der Verwendung von Eisenschiffen besonderen Wert legt, da sie die Rostbildung verhindern sollen, so zu gestalten, daß sie imstande sind, auch den Bewuchs fernzuhalten. Auch heute noch kommt im wesentlichen keine andere Methode in Frage. Solange man deshalb keine weiteren Ansatzpunkte für die Bekämpfung des Bewuchses aufgefunden hat, ist man in der Wahl der Abwehrmittel außerordentlich beschränkt, und diese Beschränkung kann nur durch die Kunst des Chemikers wieder wettgemacht werden. Der geringen Zahl von Abwehrmöglichkeiten steht eine sehr große Fülle der verschiedenen Organismen gegenüber. Bisher konnten etwa 130 Arten nachgewiesen werden. Aus dieser Tatsache ist abzuleiten, daß kein Anstrich absolut wirksam gegenüber dem ganzen Bewuchs sein kann. Es gibt zwei Möglichkeiten: Entweder man versucht, mit Allgemeingiften auf möglichst viele Bestandteile des Bewuchses einzuwirken, oder man spezialisiert den Anstrich auf einen oder doch nur auf ganz wenig, aber wichtige Bewuchsbestandteile. Bisher ist, offenbar in Unkenntnis der biologischen Verhältnisse, nur der erste Weg beschritten worden, obwohl der zweite zu größeren Erfolgen zu führen verspricht. In weiterer Spezialisierung könnte man an die Herstellung von Afrikafarben, Amerikafarben usw. denken, wenn sich eine biologische Möglichkeit dafür ergibt.

Bei den jetzt verwendeten Schiffsbodenfarben können nur drei im einzelnen modifizierbare Faktoren zur Bekämpfung des Anwuchses herangezogen werden. 1. die Art des Bindemittels, die Zusammensetzung des Lackes, 2. die der Farbe zugesetzten Gifte und 3. das Pigment bzw. der Farbton. Diese Faktoren sind so

miteinander zu vereinigen, daß die für kalt aufzutragende Lackfarben von *Ragg* aufgestellten, klassisch zu nennenden Forderungen erfüllt sein müssen: 1. Rasches Trocknen und gefälliges Aussehen. 2. Gutes Haften an der Grundfarbe (Rostschutzfarbe). 3. Genügende Elastizität, gleicher Ausdehnungskoeffizient wie die Grundfarbe zur Vermeidung von Rissen und Sprüngen. 4. Entsprechende Härte und Widerstandskraft gegen Seewasser, um ein Abbinden der wirksamen Substanzen und damit eine möglichst lange Lebensdauer zu sichern. Auch soll die Farboberfläche glatt sein. 5. Leichte Streichbarkeit und kein schädigender Einfluß auf die Maler. 6. Die Farbe soll nicht absetzen und 7. sie soll billig sein, dabei aber von möglichst langer Wirkung. Zu Punkt 3 und 4 ist zu bemerken, daß weiche, leicht lösliche Farben die in ihnen enthaltenen Gifte schnell genug und in genügender Menge an das Seewasser abgeben, um die Keime des sich ansetzenden Bewuchses zu töten. Die Keime werden außerdem durch das Abschleifen dieser Farbe beim fahrenden Schiff leichter wieder entfernt. Harte, d. h. schwer lösliche Farben halten die Gifte besser zusammen und geben sie vielleicht manchmal in zu geringer Quantität ab. Sie sind dagegen von längerer Wirkungsdauer. Außerdem wird allen Bewuchsorganismen bei vollkommen glatter Oberfläche, die die harten Farben aufweisen, der Ansatz erschwert. Farben, die infolge verschiedener Ausdehnungskoeffizienten mit der Grundfarbe kleine Rinnen und Gräben oder sogar Risse aufweisen, werden an diesen Stellen sofort von Organismen befallen, die hier gute Ansatzmöglichkeiten finden und von hier aus die glatten Farbflächen erobern. Diese Beobachtungen sind von solcher Wichtigkeit, daß die geringere Giftabgabe durch die harte Farbe vielfach wieder wettgemacht wird. Vom widerstandstechnischen Gesichtspunkt fällt auch der geringere Reibungswiderstand der glatten Farbe sehr stark ins Gewicht.

Bei Farben, die pastenförmig aufgetragen werden, entstehen durch die Pinselstriche leicht Rillen, deren Täler immer zuerst bewachsen werden. Das beruht nicht darauf, daß hier die Farbschicht dünner ist, sondern auf dem Schutz, den diese Oberflächenformung den Larven der Bewuchsorganismen für ihr Anheften gewährt. Es ist deshalb richtig, daß bei einer Strichführung in der Längsrichtung des Schiffes das Anwachsen eher verhindert wird als bei der Führung der Pinselstriche in Querrichtung, da so die Rillen leichter durchgespült und die Keime eher entfernt werden. Bei Lackfarben mit

ganz gleichmäßig glatter Oberfläche kann diese Erscheinung natürlich nicht auftreten. An ähnliche Umstände ist aber bei den immer mehr in Aufnahme kommenden Spritzverfahren zu denken, die keine ganz glatte Oberfläche gewährleisten.

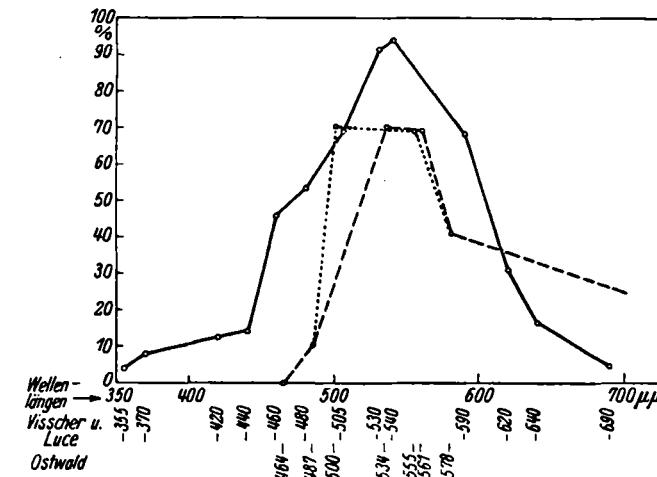
Die Wirkung von zugesetzten Giften auf die Bewuchsorganismen wurde schon kurz erwähnt. Der Streit, ob die Gifte überhaupt wirksam sind, dürfte schon längst zu ihren Gunsten entschieden sein. Daß er überhaupt entstehen konnte, zeigt, daß durch die Beigabe von Giften zu den Farben das Problem der Bewuchsbehandlung noch nicht endgültig gelöst ist. Einen Überblick über die bis jetzt herangezogenen Gifte und die damit erzielten Erfolge gibt *Ragg*. Hier sei deshalb darauf verwiesen. Von *Ragg* wird die Beobachtung bestätigt, daß die üblichen Gifte gegenüber den wichtigsten und häufigsten Bewuchsorganismen, den Seepocken (*Balanus*), nur von bedingter Wirksamkeit sind. Vom Ei an durchlaufen diese Organismen mehrere Entwicklungsstadien, von denen das letzte, das Cypriss stadium, für uns von besonderer Bedeutung ist, da es sich am Schiffsboden festheftet. Der Vergleich dieses Larvenstadiums mit einer Puppe veranlaßt *Ragg* zu der Annahme, daß diese Larven keine Nahrung zu sich nehmen, und er erklärt damit ihre Festigkeit gegenüber den in geringster Menge gelösten Giften. Diese kaum 0,5 mm großen Larven, die zwei bis drei Monate sehr lebhaft im Meere herumschwimmen (im Gegensatz zur Ruhe der Insektenpuppen), nehmen aber sehr wohl Nahrung auf, und es ist sehr wahrscheinlich, daß der aus organischen Substanzen (Bakterien) bestehende Schleim, der alle Gegenstände im Meere überzieht, sie schließlich zur Festheftung veranlaßt. Ehe diese erfolgt, laufen sie bis zu einer Stunde auf der gewählten Unterlage herum. Das ist die Zeit, in der die Wirksamkeit der Gifte einzusetzen hat. Daß die Gifte wirken, beobachtete auch *Ragg*, obwohl dies mit seiner genannten Annahme nicht gut in Einklang steht; daß sie nicht mehr wirken, dürfte an der Auswahl der Gifte liegen. Unter Berücksichtigung ihrer Löslichkeit, ihrer Einfügung in die Bindemittel usw. eröffnet sich hier ein Arbeitsfeld für den Chemiker, das zu Erfolgen führen wird. Nicht nur für die Seepocken, sondern für alle Siedler gilt der Satz, daß die Gifte nur zur Zeit des Anheftens der Larven ihre Wirkung entfalten können, daß sie aber nach erfolgter Festheftung keinen Einfluß auf das weitere Wachstum des Bewuchses haben.

Ehe sich die Larven der Seepocken festheften, besitzen sie zwei gut ausgebildete, zusammengesetzte Augen, die vom erwachsenen, sessilen Tier rückgebildet werden. Diese Tatsache läßt auf eine optische Mitwirkung bei der Wahl der Unterlage durch die Larven schließen. Die Amerikaner *Visscher* und *Luce* setzten deshalb die Cyprislarven der Seepocken der Einwirkung homogener Lichtstrahlen verschiedener Wellenlängen aus. Gleichzeitig wurde durch das Versuchsaquarium ein farbloses Lichtbündel von gleicher Intensität hindurchgeschickt. Die durch das Licht hervorgerufene Wärmewirkung eliminierte man durch die Zwischenschaltung von Kupfersulfatzellen, so daß als wirksames Agens nur die Wellenlängen der bunten Lichter übrigblieben. Durch Auszählung der Larven in den verschiedenen Lichtarten ergab sich, daß grünes Licht von 530—545 $\mu\mu$ Wellenlänge die größte Reizwirkung auf die Larven ausübt, d. h. daß die Larven Spektralfarben dieser Wellenlängen unbedingt vermeiden. Die Nachprüfung dieser Ergebnisse geschah im *Laboratorium für Bewuchsforschung* in Cuxhaven mit *Ostwaldschen* Farbpapieren, die zwischen Glas- oder Celluloidplatten eingekittet

waren und im Meere versenkt wurden. Die Frage, die den Versuchen zugrunde lag, lautete: Reagieren die Seepockenlarven auf Körperfarben, deren optischer Mittelpunkt der Wellenlänge einer Spektralfarbe desselben Farbtons entspricht, in gleicher Weise wie auf die Spektralfarben selbst?

Das Ergebnis ist in der graphischen Darstellung niedergelegt (Abb.). Sie zeigt, daß grüne Farbtöne mit einem optischen Mittelpunkt der Wellenlängen 534 bis 561 $\mu\mu$ (*Ostwald* 1921) bzw. 500 bis 555 $\mu\mu$ (*Ostwald*

Die abschreckende Wirkung gewisser Farbtöne auf die Cyprislarven von Seepocken (aus *Neu*, 1933).



Die Prozentzahlen wurden nach der Zahl der Larven berechnet, die von allen Tieren auf die betreffenden Farbtöne reagierten.

— Die Wirkung von Spektralfarben nach *Visscher* und *Luce*.
- - - Die Wirkung von Körperfarben. Wellenlängen nach *Ostwald*, 1921.
.... Die Wirkung von Körperfarben. Wellenlängen nach *Ostwald*, 1923.

1923) in hohem Grade von den Cyprislarven bei der Ansiedlung gemieden werden, das entspricht den Farbtönen 21 bis 23 des 24teiligen Farbkreises, während andere Farbtöne höchstens ein Drittel dieser Wirksamkeit ausüben. Die Unterschiede in der Bezeichnung der Wellenlängen ergeben sich daher, daß in den zitierten *Ostwaldschen* Schriften die Nummern des Farbkreises etwas verschiedenen Wellenlängen zugeordnet sind. Die Kurve für die Wirksamkeit von Spektralfarben ist auf Grund von Auszählungen errechnet worden (s. oben). Die Ergebnisse bedeuten, daß ein ungünstigerer Farbton als das allgemein gebrauchte rote Eisenoxyd kaum gewählt werden kann. Hier setzt die wichtige Aufgabe des Chemikers ein, geeignete Pigmente in die Farbentechnik einzuführen, denen im Hinblick auf das eben erörterte Prinzip eine genügende Lichtechntheit zu verleihen ist. Sie ist in hohem Maße von den sonst anwesenden Stoffen, wie andere Pigmente, Bindemittel, Harz usw. abhängig. Die Veränderung der Farbtöne kann am besten mit den *Ostwaldschen* Methoden gemessen werden. Die Fernhaltung des Bewuchses ist eben offenbar nicht mit einem Universalmittel zu erreichen, sondern es müssen recht viele geeignete Umstände zu diesem Zweck zusammenwirken.

Die meisten Organismen gehen eine so innige Verwachsung mit dem Anstrich ein, daß bei der Zerstörung des Bewuchses der Zusammenhang zwischen Siedler und Anstrich zugfester ist als der innerhalb des Anstrichs. Vor allem Seepocken und Muscheln sind imstande, die Farbe zu durchdringen, um sich unmittelbar am Schiffskörper festzuheften. Auf diese Fähigkeit scheint das Baumaterial des Schiffes — ob Holz, Eisen oder Stahl — nicht ohne Einfluß zu sein. In diesem Zusammenhang

sei der Anstriche aus Metallen gedacht, die nach dem Schoopschen Spritzverfahren aufgebracht werden, vor allem Zink und Aluminium. Auch Überzüge verschiedener Metalle können ausgeführt werden, die unter Umständen den Bewuchs verhindern. Ich zitiere eine Beobachtung *Bärenfängers*: „Diese Platten halten sich im Seewasser schon recht gut, und durch geeignete Wahl der Metalle kann man hoffen, auch den Anwuchs zu verhindern oder zu verzögern. Ich habe dies an zwei Platten beobachtet, die beide gleich lang im Seewasser gehangen haben. Beide Platten haben wohl gleiche Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser; die eine ist aber bewachsen, die andere, die Cadmium enthält, ist fast frei von Anwuchs.“ Eine biologische oder chemische Erklärung dafür gibt es zunächst noch nicht. Auf diese wichtigen Beobachtungen sollte aber zum Schluß hingewiesen werden, da hier eine Zusammenarbeit von Chemiker und Biologen recht aussichtsreich zu sein scheint. Im Süßwasser wird der Bewuchs meist von Algen gebildet. Bei kleinen Wasserbecken (auch Bädern) kann zu einer Desinfektion der gesamten Wassermasse geschritten werden. Die Verhinderung oder Vernichtung des Bewuchses einzelner Gegenstände

(Schiffe) in größeren Binnengewässern ist mit denselben Mitteln wie im Meere versucht worden.

Literatur:

- Bärenfänger*, Einflüsse des Seewassers auf Anstriche (Vortrag), *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.*, Bd. 74, Nr. 12 [1930].
Hentschel, Ernst, Das Werden und Vergehen des Bewuchses an Schiffen, Mitteil. aus d. Zool. Staatsinstitut und Zool. Museum zu Hamburg 41 [1924].
Neu, Wolfgang, Untersuchungen über den Schiffsbewuchs, *Int. Revue d. ges. Hydrobiol. u. Hydrographie*, Bd. 27 [1932].
Neu, Wolfgang, Der Einfluß des Farbtons der Unterlage auf die Besiedlung mit *Balanus Da Costa* und *Spirorbis Mont.*, ebenda [1933], im Druck.
Ostwald, Wilhelm, Die Grundlage der messenden Farbenlehre, Leipzig 1921. (Sonderdruck aus *Ztschr. techn. Physik* 1920, Nr. 9 u. 12; 1921, Nr. 6).
Ostwald, Wilhelm, Physikalische Farbenlehre. 2. Auflage, Leipzig 1923.
Ragg, Manfred, Die Schiffsbody- u. Rostschutzfarben, Berlin 1925.
Visscher, J. Paul, und *Luce*, Robert H., Reactions of the cyprid larvae of barnacles to light, with special reference to spectral colors, *Biol. Bull.*, Vol. 54, Woods Hole, Mass. 1928.
Visscher, J. Paul, Nature and extent of fouling of ships' bottoms, 1928, *Bull. of the Bureau of Fisheries*, Vol. 43, Part. II, Washington 1930.
[A. 11.]

Versuche zur Zerlegung leichtsiedender Kohlenwasserstoffgemische in ihre Komponenten mit Hilfe von Kieselsäure-Gel.

Von Dr.-Ing. H. HOFMEIER, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig,
und Dipl.-Ing. H. MEINER.

(Eingeg 6. Februar 1933.)

Schon seit langer Zeit werden oberflächenaktive Kieselsäure und Kieselsäureverbindungen in Form von Bleicherden wie Floridaerde, Fullererde, Tonsil, oder neuerdings auch als Kieselsäuregel zur Raffination von Erdöldestillaten verwendet. Man weiß, daß dabei hochmolekulare, färbende Verunreinigungen sowie auch Schwefelverbindungen durch selektive Adsorption entfernt werden.

Vor einigen Jahren haben *Grimm* und *Wolff¹⁾* und *Grimm*, *Raudenbusch* und *Wolff²⁾* zwei Abhandlungen veröffentlicht: Über die Zerlegung binärer Flüssigkeitsgemische mit Kieselgel. Die Verfasser berichten darin über Versuche zur Zerlegung von künstlich hergestellten binären Gemischen organischer Flüssigkeiten mit Hilfe von Kieselsäuregelen nach verschiedenen Methoden. Sie kommen unter anderem zu dem Ergebnis, daß die Trennung am besten nach der sogenannten Tropfmethode gelingt, bei der das zu trennende Gemisch durch das Gel hindurch filtriert wird, das sich in einem senkrecht stehenden Rohr befindet. Für die weiter unten beschriebenen Versuche wurde daher diese Methode gewählt. *D. Ch. Jones* und *L. Outbridge³⁾* haben die Adsorption durch Silicagel im System n-Butylalkohol-Benzol untersucht. Bei der Reinigung von Motorenbenzol mit Silicagel hat *R. C. Geddes⁴⁾* gefunden, daß lediglich Diolefine polymerisiert und entfernt werden, während die Olefine im gereinigten Produkt verbleiben. Unseres Wissens ist noch nichts bekannt über das Verhalten von Kieselsäuregelen gegen raffinierte Benzin-Kohlenwasserstoff-Gemische und insbesondere gegen die niedrigsiedenden Fraktionen. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Einwirkung von Kieselsäuregelen auf ein leichtsiedendes Benzin vom Siedeintervall 90–100° untersucht.

Die Ausgangsmaterialien.

Als Benzin fand eine aus dem Handel bezogene Gasolinfraktion amerikanischer Herkunft Verwendung. Die analytischen Daten wurden wie folgt bestimmt:

Spez. Gew. (18°): 0,734

Brechungsindex: $n_D^{12} = 1,4136$

Chemische Analyse:

Olefine } nach Riesenfeld	0,2 %	}	10,0 %
Aromaten } und Bandte	9,8 %	}	33,9 %
Naphthene	56,1 %
Jodzahl (nach Hanus):	0,15	
	0,17	
	0,12	im Mittel	0,15

Der Gehalt an Olefinen ist so gering, daß der Wert von 0,2% in die Fehlergrenzen der Methode fällt. Bei den weiteren Analysen wurde daher stets nur die Summe (Olefine + Aromaten) bestimmt. Als Ersatz für die fehlenden Olefinwerte wurden die Jodzahlen herangezogen. Der Gehalt an Naphthenen wurde ermittelt durch Bestimmung des Anilinpunktes des von Olefinen und Aromaten befreiten Benzins. Er lag bei 58,7%. Durch Berechnung nach der Formel⁵⁾:

$$\text{Vol.-% Naphthene} = \frac{(70 - A) \cdot 100}{30}$$

ergibt sich ein Gehalt von 37,67% in dem von Olefinen und Aromaten befreiten Benzin. Hieraus ergibt sich durch Umrechnung der oben angegebene Wert.

Um ein geeignetes Kieselsgel zu finden, wurden fünf verschiedene Gele aus dem Handel bezogen und in einer Reihe von Versuchen auf ihre Eignung geprüft. Die Gele wurden mit I–V bezeichnet. Einige Angaben über die Gele, die z. T. von den Lieferfirmen stammen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Gele, die schon in aktivierter Form bezogen worden waren, wurden vorsorglich unmittelbar vor ihrer

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 98 [1928].

²⁾ Ebenda 41, 104 [1928].

³⁾ Chem. Ztbl. 1931, I, 583.

⁴⁾ Ebenda 1931, I, 1551.

⁵⁾ Vgl. hierzu: *Schaarschmidt*, Hofmeier u. Leist: Anilinpunktsbestimmungen von leichtsiedenden Paraffin-Naphthen-Gemischen, Ztschr. angew. Chem. 43, 954 [1930].