

gang: Kolloidchemie (Wissenschaftl. Forschungsber., Naturwiss. Reihe, Bd. 6), Dresden u. Leipzig 1926. — R. Lorenz u. W. Eitel: Pyrosol, Leipzig 1926. — A. Schmauss u. A. Wigand: Die Atmosphäre als Kolloid, Braunschweig 1929. — R. Zsigmondy u. P. A. Thiessen: Das kolloide Gold, Leipzig 1925.

H. Ambronn u. A. Frey: Das Polarisationsmikroskop, seine Anwendung in der Kolloidforschung und Färberei, Leipzig 1926. — W. Bachmann: Kolloidchemische Untersuchungsmethoden (in: Berl-Lunge: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden), 8. Aufl., I. Bd., Berlin 1931. — H. Gessner: Die Schlämmanalyse, Leipzig 1931. — F. V. v. Hahn: Dispersoidanalyse, die Methoden der Teilchengrößenbestimmung und ihre theoretischen Grundlagen, Dresden u. Leipzig 1928. — P. H. Prausnitz u. J. Reitstötter: Elektrophorese, Elektrosmose, Elektrodialyse (Wissensch. Forschungsber., Naturwiss. Reihe, Bd. 24), Dresden u. Leipzig 1931.

H. Mark: Die Untersuchung von Fasern und Metallen mit Röntgenstrahlen (in Berl-Lunge: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden), 8. Aufl., Bd. I, Berlin 1931. —

H. Mark: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926. — J. J. Trillat: Les Applications des Rayons X, Paris 1930. — F. Weigert: Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

K. Hess: Chemie der Cellulose, Leipzig 1928. — P. Karrer: Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, Leipzig 1925. — K. H. Meyer u. H. Mark: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930. — M. Samiec: Kolloidchemie der Stärke, Dresden u. Leipzig 1927. — M. Spiegel-Adolf: Die Globuline, Dresden u. Leipzig 1930.

R. E. Liesegang: Kolloide in der Technik, Dresden u. Leipzig 1924. — Kolloidchemische Technologie, herausgegeben von R. E. Liesegang, Dresden u. Leipzig 1927 (2. Aufl. im Erscheinen).

In den letzten Jahren bringt die Kolloidzeitschrift eine Folge kolloidchemischer Sammelreferate aus den verschiedenen Gebieten, namentlich der angewandten Kolloidchemie, auf die wir hier nur hinweisen können.

## Über eine neue Entstehungsweise von basischem Bleicarbonat.

Von Dr. JUL. FRIED. SACHER, Düsseldorf.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Wien am 29. Mai 1931.

(Eingeg. 29. Mai 1931.)

Von den zahlreichen Herstellungsweisen für Bleiweiß, die vorgeschlagen wurden, haben nur wenige technische Bedeutung erlangt. Die zur Zeit fabrikatorisch verwendeten Verfahren weisen verschiedene Nachteile auf. Das in Deutschland noch vorwiegend angewandte Kammervorverfahren bietet zwar den Vorteil, bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien und richtiger Betriebsführung ein sehr reines basisches Bleicarbonat zu ergeben, doch bedarf es eines Zeitraumes von 7 bis 8 Wochen, ehe die in die Kammern eingehängten Bleilappen in Bleiweiß übergeführt sind, was hohe Zinsverluste des im metallischen Blei investierten Kapitals und überdies einen erheblichen Verbrauch an Essigsäure bedingt. Dasselbe gilt im wesentlichen von dem Klagenfurter und dem holländischen Loogen-Verfahren. Die Erzeugungsweise durch Fällung basischer Bleilösungen wie auch die elektrolytischen Methoden ergeben nicht immer ein chemisch einheitliches Bleiweißprodukt, sondern häufig, zumal bei beschleunigter Arbeit oder ungenügender Betriebskontrolle, Gemenge von basischem Bleicarbonat und neutralem Bleicarbonat, dessen Anteil bekanntlich die farbtechnischen Eigenschaften des Bleiweißes wesentlich herabsetzt<sup>1)</sup>.

Die von J. F. Sacher erfundene Erzeugungsweise für Bleiweiß ist ein Knetverfahren, bei dem Bleiglätte als Ausgangsmaterial in der weiter unten beschriebenen Art verwendet wird; die etwas höheren Bleigestehungskosten in Form von Bleiglätte an Stelle des metallischen Bleies werden durch andere Vorteile des Fabrikationsganges mehr als ausgeglichen. Die Idee, Bleiglätte in angefeuchtetem Zustande unter Zusatz von etwas Bleiacetat im Kohlensäurestrom zu kneten, stammt von Button und Dyer; diese später von Benson verbesserte Fabrikationsmethode wurde bereits vor rund 80 Jahren bekannt und ist später als „englisches Verfahren“ bezeichnet worden<sup>2)</sup>. Auch das sogenannte „russische“ bzw. „hebräische“, in Inowrazlaw lange Zeit

angewandte Verfahren<sup>3)</sup> ist ein Knetverfahren, bei dem Bleiglätte unter Zusatz von etwas Wasser und Bleiacetat von Hand geknetet und unter der Einwirkung von Luftkohlensäure in Bleiweiß übergeführt wird. Die Herstellungsweise nach Leopold Falk<sup>4)</sup>, wobei neutrales Bleicarbonat und Bleiglätte in Gegenwart von etwas Wasser und Bleiacetat geknetet werden, stand einige Zeit in Rußland und auch in Deutschland in Verwendung, soll sich aber als zu kostspielig erwiesen haben<sup>5)</sup>.

Neu ist bei meinem Verfahren die Art der chemischen Übertragung von Kohlendioxyd und Wasser auf das Bleioxyd. Nach dieser Herstellungsweise wird möglichst fein verteilte Bleiglätte in einer geeigneten Apparatur mit wässriger Ammoniaklösung angeteigt und unter beständigem Kneten bzw. Mahlen der Reaktionsmasse bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur unter gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke Ammoniakgas und Kohlendioxyd, letzteres in Mengen nach Maßgabe der chemischen Bindung durch das Bleioxyd eingeleitet, wobei bereits nach kurzer Zeit die Bleiweißbildung erfolgt. Das Ammoniak als solches bzw. in Form seiner Verbindungen mit Kohlendioxyd wirkt hierbei lediglich als Überträger von Kohlendioxyd und Wasser auf das Bleioxyd und wird immer wieder quantitativ regeneriert. Der Prozeß kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß die Bleiglätte zunächst nur mit Wasser bis zu einem eben knetbaren Teige angerührt und gasförmiges Ammoniak und Kohlendioxyd der Reaktionsmasse zugeführt werden. Auch kann festes Ammoniumcarbonat dem wässrigen Bleiglätteteige anfangs zugemischt werden, wodurch die Einleitung der Reaktion noch beschleunigt wird. Der chemische Prozeß geht folgendermaßen vor sich: Durch den Zusammentritt von Ammoniak und Kohlendioxyd entstehen zunächst je nach dem Mengenverhältnisse dieser beiden Gase Ammoniumbicarbonat, carbaminsaures Ammonium bzw. Ammoniumcarbonat oder Gemische dieser Verbindungen.

Für die Entstehung des basischen Bleicarbonates ist es völlig belanglos, welche von diesen Verbindungen mit

<sup>1)</sup> Vgl. diesbezüglich E. Zimmer: „Bleiweiß und andere Bleifarben“, 1926, S. 20–22, 25–27. J. F. Sacher: „Über elektrolytische Methoden in der Farbenindustrie“, Farben-Ztg., Bd. 16, Nr. 45 [1910/1911]; „Zur elektrolytischen Herstellung von Bleiweiß“, Chem.-Ztg., Bd. 55, S. 189 [1931].

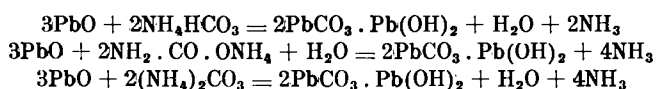
<sup>2)</sup> Handbuch der Gewerbekunde von K. Karmarsch u. F. Heeren, Prag, 1854, Bd. 1, S. 280.

<sup>3)</sup> L. Falk, Chem. Ztrbl. 1910, S. 34, 557 u. 737.

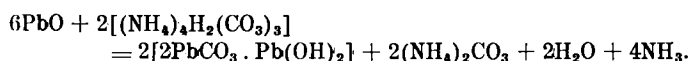
<sup>4)</sup> D. R. P. 241 005, 265 910, Chem.-Ztg., Bd. 34, S. 568 [1910].

<sup>5)</sup> Vgl. auch J. F. Sacher, „Über das Falksche Bleiweiß“, Chem.-Ztg., Bd. 34, S. 1261 [1910].

der Bleiglätte in Reaktion tritt, denn alle drei Verbindungen liefern reines basisches Bleicarbonat:



Sollte bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Ammoniak das sogenannte zweidrittelgesättigte Ammoniumcarbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{CO}_3)_3$  entstehen, so reagiert auch dieses mit dem Bleioxyd unter Bildung von basischem Bleicarbonat:



Das bei diesem Prozesse wieder entweichende Ammoniak wird aufgefangen und der Bleiglätte-Charge wieder zugeführt, und zwar entweder im gasförmigen Zustande, in wässriger Lösung oder als Ammonium-Kohlendioxyd-Verbindung, bis die gesamte Bleiglätte in Bleiweiß übergeführt ist. Das abermals aufgefangene Ammoniak dient wieder zur Umsetzung neuer Mengen Bleiglätte.

Es ist besonders hervorzuheben, daß bei diesem Verfahren lediglich normales basisches Bleicarbonat  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  entsteht, frei von jeder Spur neutralen Bleicarbonates  $\text{PbCO}_3$ . Die Methode bietet den Vorteil, daß das fertige Bleiweißprodukt nicht mehr gewaschen oder geschlämmt werden muß. Es ist deshalb bei der Trocknung des nach vollständiger Umsetzung der Bleiglätte erhaltenen Bleiweißteiges auch nur ein Minimum von Feuchtigkeit zu verdampfen, wodurch sich im Vergleich mit allen anderen Bleiweißherstellungsverfahren wesentliche Ersparnisse an Kohlen erzielen lassen.

Hervorgehoben zu werden verdient ferner, daß das fertige Bleiweißprodukt niemals durch irgendwelche Anteile von Ammoniumkohlendioxydverbindungen verunreinigt ist. Dies ergibt sich zuverlässig schon daraus, daß Ammoniumbicarbonat bereits bei  $58^\circ$  und carbaminsaures Ammonium bei  $60^\circ$  in Ammoniak und Kohlendioxyd bzw. auch Wasser zerfällt, also bei Temperaturen, die bei der bei etwa  $90$  bis  $100^\circ$  stattfindenden Trocknung des Bleiweißes ganz beträchtlich überschritten werden.

Das beschriebene Verfahren ist beim Deutschen Reichspatentamt angemeldet. [A. 72.]

## Eine Reaktion zum Nachweis der Schädigung von unterirdischen Leitungsrohren und Kabeln durch Wanderströme.

Von Dipl.-Ing. MEDINGER, Staatslaboratorium Luxemburg.

(Eingeg. 19. Februar 1931.)

Im Jahre 1909 wurde ich mit der Untersuchung eines Falles schwerer Zerstörung relativ neuer Gas- und Wasserleitungen betraut, die zu interessanten Feststellungen führte.

Etwa 100 m vor dem Laboratorium führt die Straße über einen kurzen Eisenbahntunnel. Es fiel den Eisenbahnbeamten schließlich auf, daß schon seit mehreren Monaten, auch bei anhaltend trockener Witterung, ständig Wasser durch die Tunneldecke sickerte. Als Ursache kam eventuell ein Undichtsein der über den Tunnel führenden Wasserleitung in Frage. Beim Nachgraben fanden sich denn auch die erst vor einigen Jahren neu verlegten Wasser- und Gasleitungen an zahllosen Stellen stark angefressen und vielfach durchlöchert vor. Daß hier außergewöhnliche Umstände mitgewirkt haben mußten, lag auf der Hand. Die chemische Untersuchung des die Rohre umgebenden Erdreiches hat nichts ergeben, was zur Klärung des Schadens dienlich gewesen wäre. Der Boden enthielt keine freie Säure, wenig Sulfat und nur Spuren von Chloriden.

Inzwischen hatte ein Arbeiter beim Berühren des aus dem Rohr sickernden Wassers einen leichten elektrischen Schlag verspürt. Ein zwischen das Wasserleitungsrohr und einen in einiger Entfernung davon in die Erde eingetriebenen Eisenstab geschaltetes Voltmeter zeigte denn auch eine Spannung von 35 V an. Eine an Stelle des Voltmeters eingeschaltete Telephonkapsel ließ deutlich das gleichmäßige Summen des Gleichstromumformers der Zentrale vernehmen. Es fand sich schließlich, daß eben dort, wo das Gleichstromkabel die Wasserleitung überquerte, das Kabel eine, wohl durch die Dampfwalze hervorgerufene, Quetschung aufwies, und der hier austretende Strom schuld an den Verheerungen war. Daß auch das weiter abliegende Gasrohr in Mitleidenschaft gezogen wurde, ist zum Teil daraus erklärlich, daß im Laboratorium Gas- und Wasserleitung vielfach metallisch miteinander in Berührung kommen. Rostproben, die an den Durchlöche-

rungen des Wasserleitungsrohres entnommen wurden, ergaben bei der Analyse folgendes, durch den hohen Chlorgehalt merkwürdige Resultat:

Feuchtigkeit . . . .	24,50%
Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) . .	48,60%
Chlor . . . . .	23,50% (in der Trockensubstanz)

Die Untersuchung des umgebenden Erdreiches hatte, wie bereits erwähnt, nur Spuren von Chlor ergeben. Das Chlor konnte demnach nur aus dem Wasser der Leitung stammen, obwohl dieses kaum 4 mg Chlor im Liter enthält. Als Anion wanderte das Chlor natürlich zugleich mit dem Sauerstoff zu dem als Anode fungierenden Eisenrohr, wo es sich in Form einer unlöslichen Ferri-Verbindung anhäuft (wohl als Ferrioxychlorid). So konnte das aus den Durchlöcherungen austretende Wasser ständig sein Chlor an das Eisen abgeben, und die entstehende unlösliche Verbindung wurde vom Wasser nur wenig weggeschwemmt. Diese Erscheinung erschien mir wichtig genug, um sie einer Nachprüfung zu unterziehen.

In ein etwa 80 cm hohes Glasgefäß, das bis fast zum Rande mit Erde gefüllt war, wurden als Elektroden ein Eisenrohr und ein Eisenstab bis auf den Boden eingeführt. Den negativen Pol bildete der Eisenstab, den positiven das Rohr. Letzteres war an seinem unteren Ende durch einen Kork verschlossen und in seiner ganzen Länge mit Asphaltlack überzogen. Von oben in das Rohr eingeleitetes Leitungswasser drang durch einige in verschiedenen Höhen in das Rohr eingefeilte Schnitte seitlich aus, stieg durch die Erde nach oben und floß durch einen mit Tropfenzähler versehenen Überlauf ab. Der Zufluß des Wassers betrug etwa 1 l pro Stunde. An die Elektroden wurde eine Spannung von 8 V angelegt, die eine Stromstärke von rund 0,1 A ergab.

Nachdem der Apparat so während vier Wochen in Betrieb gewesen, wurde das Eisenrohr herausgezogen und mit 700 cm<sup>3</sup> destillierten Wassers ab- und ausgespült. Dieses Waschwasser enthielt dann 0,0392 g