

46000 Kremserweiß, Bleiweiß

Pigment White 1, C.I. 77597

engl.: lead white, flake white

frz.: blanc de plomb, blanc d'argent

andere Namen: Kremnitzerweiss, Berlinerweiss, Silberweiss, Cerussa

Bleiweiss ist ein schweres, weiches Pulver mit einer Dichte von 6,8. Für künstlerische Zwecke sollte es keinen Gelbstich besitzen. Es handelt sich hier chemisch gesehen um basisches Bleicarbonat von der Formel $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbOH}_2$. Die früheste Nachricht über die Herstellung und Verwendung von Bleiweiss verdanken wir Theophrast (372-287 v. Chr.), einem Schüler von Aristoteles. Später erwähnt Gaius Plinius Secundus (23-79 n. Chr.) dieses erste voll synthetisch hergestellte, anorganische Pigment. In den mittelalterlichen Rezeptsammlungen des Lucca-Manuskriptes, der wenig veränderten Mappae Clavicula, bei Theophilus' und Heraclius' Schriften dienten jeweils metallisches Blei und Essig als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Bleiweiss.

Aus dem antiken Herstellungsverfahren entwickelte sich im Laufe der Zeit das heute bekannte holländische Loogenverfahren. Die Loogen sind Oxidationsräume, in denen bis zu zehn Tonnen Bleiplatten, eingepackt in Steinzeugtöpfe - eingestellt in Pferdemist und Lohe -, der Einwirkung von Wärme, Essigsäure und Luft ausgesetzt worden sind. Nach etwa vier Wochen war die Umsetzung von metallischem Blei in das weisse basische Bleicarbonat beendet. Es wurde aus den Töpfen geschlämmt, getrocknet und gemahlen. Die Güte des Pigmentes war von der Reinheit der verwendeten Bleiplatten abhängig.

In dem Klagenfurter Verfahren treten Weintrester, Bierhefe oder gärungsfähige Obstsaft an die Stelle von Essig. Diese Herstellungsmethode verläuft langsamer, soll aber zu einem reiner weissen und besonders lockeren Produkt führen.

Auf diese Weise ist das erste so genannte Kremserweiss hergestellt worden, dass dann unter Zusatz von Bleiacetat oder Pflanzenleimen zu Hütchen oder kleinen Blöcken gepresst, in den Handel gebracht worden ist.

Im Jahr 1839 wurde von Gustav Dietel in Eisenach zum ersten Mal das deutsche Kammerverfahren praktiziert. Dabei werden ca. 1mm dünne lange Bleilappen in grossen gemauerten Räumen auf Holzgestelle gehängt und einer Atmosphäre von Luft, Kohlendioxid, Wasser- und Essigdämpfen in bestimmter Dosierung ausgesetzt. Das Blei wird zuerst chemisch in basisch-essigsäures Blei und später dann in basisches Bleicarbonat umgewandelt.

Der Bleiweisschlamm wird dann gewaschen, gesiebt, getrocknet und gemahlen.

Heute sind die diese unwirtschaftlichen Verfahren abgelöst durch Fällungsverfahren, bei denen die Gesundheit der Arbeiter weniger gefährdet wird und die zu gleich bleibenden Produkten führen. Blei und Bleioxide werden dazu in Essigsäure gelöst, und aus dieser Bleiacetatlösung wird durch Eindrücken von Kohlendioxid das Pigment ausgefällt.

Anschliessend wird auch hier gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Die Beständigkeit dieses Weisspigmentes ist nicht in allen Bindemittelsystemen gegeben. In Ölfarben neigt es zum Vergilben. Das gleiche gilt für Öl-Kasein-Emulsionen. Bleiweiss ist ausserdem empfindlich gegen Schwefelverbindungen. In Gegenden mit vielen Industrie- oder Autoabgasen sieht man häufig Schwärzungen, welche die Bildung des schwarzen Bleisulfids hinweisen. Nach Doerner können diese Schwärzungen an der frischen Luft wieder zurückgehen. Ein Abschlussfirnis aus Mastix- oder Dammarharz kann diese Reaktionen weitgehend verhindern. Auch schwefelhaltige Pigmente wie die Cadmiumpigmente, Zinnober oder Ultramarinblau könnten mit dem Blei des Bleiweiss reagieren, jedoch ist dies selten beobachtet worden. Restauratoren wandeln das schwarze Bleisulfid durch Betupfen mit Wasserstoffperoxid in weisses Bleisulfat um (Mühlhauser Weiss, schwefelsaures Blei). Bleisulfat ist beständig und verändert sich nicht mehr.

Bleiweiss ist gegen starke Säuren oder Laugen wenig beständig, in Kalk- oder Wasserglastechniken kann es nicht verwendet werden, da es sich zu Bleibraun umwandelt. In Salpeter- oder Essigsäure ist es ebenso nicht einzusetzen.

Das Pigment ist nicht hitzebeständig. Erhitzt man das Pulver, so wird das Pigment zunächst rot, später dann gelb.

Dieses neu entstandene Pigment ist das ebenfalls seit alten Zeiten bekannte Bleigelb oder Massicot.

Bleiweiss besitzt ausgezeichnete Deckkraft, wodurch es allerdings z.B. für Aquarell ungeeignet wird.

Für Ölfarben verzichtet man besser auf Leinöl, da Bleiweiss in diesem Öl, besonders, wenn es im Dunkeln steht, zum Vergilben neigt. Man nimmt statt dessen Mohn- oder Sonnenblumenöl, der Bedarf liegt etwa bei 15%. Diese Öle trocknen etwas langsamer als Leinöl, aber Bleiweiss ist, wie alle bleihaltigen Pigmente, ein guter Trockner. Ein Zusatz von weissem Bienenwachs stabilisiert die Konsistenz und verringert gleichzeitig die Tendenz zu gilben. Ausserdem kann durch einen Wachszusatz verhindert werden, dass die sehr schweren Pigmentteilchen in der Farbe absinken. Die Nachteile dieses Weisspigmentes werden von Künstlern oft einfach dadurch umgangen, dass sie Bleiweiss durch Titanweiss ersetzen. Für Aussenanstriche kann basisches Bleisulfat, sogenanntes Sulfobleiweiss statt des giftigen Bleiweiss benutzt werden, jedoch ist es nicht so rein.

Zur VERMEIDUNG von VERGIFTUNGEN sollten die richtigen SCHUTZMASSNAHMEN im Sicherheitsdatenblatt nachgelesen und befolgt werden.

Quelle: "Malmaterial und seine Verwendung im Bilde" (19. Auflage, 2001) von Max Doerner

Anwendungsgebiete:

Innerhalb der EU ist die Verwendung als Pigment etc. für Malerfarben durch jeweils nationale Verwendungsbeschränkungen z.B. BRD: "Chem. Verbotverordnung/ Abschnitt 8) geregelt und nur unter bestimmten Voraussetzungen zulässig: z.B. für ersatzlose Maler-/Künstlerfarben zur originalgetreuen Kunstwerk- und/oder Denkmalrestaurierung (die Einhaltung der nationalen Verordnungen obliegt dem Anwender).

Verwendungsbereiche außerhalb des Anstrichsektors müssen hiervon nicht betroffen sein, wobei die Gefahrstoffverordnung immer zu beachten ist!

Technische Daten:

basisches Bleicarbonat (Summe von Bleicarbonat + Bleihydroxid)

2PbCO ₃ * Pb(OH) ₂	ca. 99 %
Blei als Pb	ca. 81 %
Blei als PbO	ca. 87,4 %
Bleicarbonat PbCO ₃	ca. 60-66 %
Bleihydroxid Pb(OH) ₂	ca. 33-39 %
Kohlendioxid CO ₂	ca. 9,9-10,7 %
Spez. Gewicht	ca. 6,8- 7,0 %
Schüttdichte	ca. 0,4 - 0,52 g/ml
Stampfdichte	ca. 1,36-1,45 g/ml
Schüttvolumen	ca. 0,17 ml/g
Ölzahl (ASTM)	< 20
Zersetzungstemperatur	ca. 200°C
Siebückstand (naß) 44 µ/325 mesh	ca. 0,1 %
Spurengehalte:	
Ag ₂ O + Cu ₂ O	ca. 0,0020 %
As ₂ O ₃ +Sb ₂ O ₃ +SnO ₂	ca. 0,0015 %
Bi ₂ O ₃	ca. 0,0056 %
Cd	ca. 0,0010 %
Co/Ni/Cr/V	Spuren, nicht ermittelbar
Fe ₂ O ₃	ca. 0,0070 %
W/Th/Se/Mn	Spuren, nicht ermittelbar
Brüss. Zolltarif-Nr.:	28 36 70 00

Über Bleiweiss

Vorbemerkung

Bleiweiss war über den grössten Teil unserer bekannten (Mal-) Vergangenheit das wichtigste Weisspigment für alle Anwendungen im Handwerk oder der Kunst. Gleichzeitig war Bleiweiss genauso in der chinesischen oder japanischen Kultur verbreitet wie in Europa. Heute verkommt das alte Pigment zur Bedeutungslosigkeit.

Herkunft

Bleiweiss entsteht durch das Umsetzen von Blei mit Essigsäure zu Bleizucker und das ausfällen mit Kohlensäure. Verschiedentlich tritt basisches Bleicarbonat auch mit anderen 2-wertigen Metallen wie z.B. Zink als weisser Mischkristall auf. Bleiweiss war schon immer ein wichtiges Handelsprodukt. Die in vielen Ländern vorkommenden Bleilagerstätten werden auf Blei ausgebeutet. Ein Teil der Bleiproduktion wird zu Bleiweiss weiterverarbeitet. Bekannt werden dann immer die Bleiweisserzeugungen, welche besonders reines Blei zur Verfügung haben, wie in Österreich das Kremserweiss und aus England das "flake white". In Europa waren die wichtigsten Bleivorkommen im 19. Jahrhundert in England in Cumberland, Shropshire und Cornwall, in Sizilien, Südfrankreich, Spanien, Kärnten in Österreich und im deutschen Rheinland, in Schlesien und im Harz.

Jüngere Geschichte

Die Weisspigmente haben traditionell die mit Abstand grösste wirtschaftliche Bedeutung von allen Pigmenten - heute genauso wie schon in der Vergangenheit.

Über die Bedeutung der Bleiweiss - Industrie im Altertum liegen mir keine Unterlagen vor, aber die Wichtigkeit des schweren weissen Pigmentes kommt durch seine häufige Erwähnung in allen Büchern über Maltechnik zum Ausdruck. Besonderes Augenmerk will ich nun der jüngsten Geschichte des Bleiweiss in Mitteleuropa widmen. Vor der Kontinentalperre hatte das englische Bleiweiss zwar kein Monopol, war aber doch bestimmend als Hersteller für England, Frankreich, Benelux, Skandinavien und Deutschland. Die erste Bleiweissherstellung war wohl in Osterode am Harz gegen Ende des 18. Jahrhunderts entstanden, aber der Schwerpunkt der Bleiweisserzeugung lag bald im rheinischen Gebiet. 1810 wurde als Folge der Kontinentalperre die 1. Bleiweissfabrik in Köln gegründet, weitere folgten in den darauffolgenden Jahren in Düsseldorf, Koblenz, Solingen und Elberfeld.

Diese frühen Produktionen nach dem holländischen Verfahren benötigten grosse Mengen Pferdemist. Die Verunreinigungen im rheinischen Bleierz gaben dem Bleiweiss eine gelbliche Färbung. Erst durch Anwendung des französischen Verfahrens - Reinigung des Bleioxides Bleiglätte und Wiederauflösung mit Essigsäure, darauf folgend Fällung mit Kohlensäure- in der Bleiweissfabrik von Rhodius in Burgbrohl ab 1834, entstanden gute Qualitäten auch im Rheinland. Während die erste kölnische Fabrik 1810 etwa 5000 Zentner Bleiweiss herstellte, stieg die Menge in den Folgejahren stark an, um 1840 wurde Deutschland dann in der Bleiweisserzeugung autark. Ab den 60-iger Jahren führte das industrielle Kammerverfahren zu einer gewaltigen Steigerung der Produktivität. Durch diese Umstellung war jetzt eine Massenerzeugung möglich, "... das alte Streckmittel Schwerspat brauchte fortan nicht mehr zur Deckung des Bedarfes an Bleiweiss herzuhalten".

Seit etwa 1830 wurde in Frankreich blanc fixe, Schwerspat, hergestellt. Dieses preiswerte, ungiftige, blendend weisse Pigment eignete sich als Ersatz für Bleiweiss bei allen Anwendungen in wasserverdünnbaren Bindemitteln.

Gleichzeitig mit dem Aufschwung der Bleiweisserzeugung in Deutschland entsteht dem Bleiweiss durch das Zinkweiss ein zweiter wichtiger Konkurrent. Ab 1848 wird Zinkweiss in Frankreich hergestellt, der Erfinder J. Leclair erhält einen Preis und durch Erlass vom 24. August 1849 wird die ausschliessliche Anwendung des Zinkweiss für die öffentlichen Bauten und Arbeiten im ganzen Staate Frankreich beschlossen.

Während in dieser Schrift das Zinkweiss in allen farbtechnischen Eigenschaften dem Bleiweiss gleichgestellt wird, ausser dass das Bleiweiss billiger sei, wird besonders hervorgehoben:

" Das Zinkweiss hat auf den menschlichen Körper nach den bereits gemachten Erfahrungen und sicheren Daten beauftragter Kommissionen keinen von den üblen Wirkungen des Bleiweisses und den sonst bleihaltigen Präparaten. Es sind daher bei Verwendung desselben keine Bleikoliken (Paralysien) für die, diese Farbe zubereitenden Arbeiter und Anstreicher, sowie auch für jene zu fürchten, welche in den neu mit dieser Farbe angestrichenen Lokalitäten zu wohnen gezwungen sind."

Die Welt - Zinkproduktion betrug 1845 etwa 450,000 Zentner, davon 100,000 in Belgien und den Rheinlanden, 250,000 in Österreich (Schlesien) und 100,000 in Polen. Nach 1850 kam erstmals aus Belgien die Lithopone nach Deutschland. Lithopone ist das Fällungsprodukt aus Zinksulfat mit Bariumsulfid, eine Art chemische Mischung aus Bariumsulfat (Schwerspat) und Zinksulfid. Die Farbe ist ziemlich weiss und lichteht, nicht jedoch säurestabil. Der grosse Mengen-Erfolg der Lithopone- und der Zinkweiss-Industrie gegen Ende des 19. Jahrhunderts lässt verbunden mit den gewachsenen Ansprüchen an den Schutz der Arbeiter und der Verbraucher die Verwendung von Bleiweiss stark zurückgehen.

Die deutschen Bleiweiss-Fabriken haben zwar durch Export und Kartellbildung weiterhin grossen Erfolg, müssen sich den Markt aber mit den Wettbewerbspigmenten teilen.

Die Konkurrenz zum Bleiweiss wird in den nächsten Jahrzehnten immer stärker, es kommen die verschiedenen Bleiweissverbote. Um 1870 waren in der Bleiweissindustrie 9 - 16% der Arbeiter bleikrank. In manchen Betrieben waren praktisch alle Arbeiter krank. Die erste gesetzliche Regelung im Deutschen Reich vom 12. April 1886 schrieb eine Vielzahl von Regelungen für die Bleizucker- und Bleiweiss-Industrien vor.

Die Arbeitsprozesse hatten staub- und gasfrei zu erfolgen, die Arbeiter mussten monatlich ärztlich untersucht werden, die Beschäftigung von Frauen und Jugendlichen in gefährlichen Räumen wurde untersagt. In den folgenden Jahren wurde der Verbrauch an Bleiweissfarben immer weiter eingeschränkt. Nach dem Verbot der Verarbeitung von pulverförmigem Bleiweiss im Handwerksbetrieb entwickelte sich etwa ein Gleichstand im Verbrauch der drei Weisspigmente Bleiweiss, Zinkweiss und Lithopone.

Ein neuer Wettbewerber entstand 1916 mit der ersten Titanweissfabrik Titan Co.A.S. in Norwegen, der bald andere Fabriken in USA und Europa folgten.

Da Titanweiss im Verhältnis zu Bleiweiss ungiftig ist und besser deckt, wurde es trotz seines hohen Preises schnell zu einer wichtigen Konkurrenz für alle anderen Weisspigmente. Schon 1929 gibt es eine Schrift des "Vereins der Deutschen Bleifabrikanten", in welcher die Vorzüge des Anstriches mit Bleiweiss gegenüber allen anderen Pigmenten hervorgehoben werden und insbesondere das Titanweiss angegriffen wird.

Heute, im Jahre 2000 sind die Verhältnisse geklärt. Bleiweiss spielt keine Rolle mehr, Zinkweiss, Lithopone, blanc fixe und andere weisse Pigmente werden nur noch für Sonderzwecke eingesetzt. Titanweiss nimmt über 80% des gesamten Pigmentmarktes ein.

Eigenschaften von Bleiweiss, Vorteile und Nachteile

Der besondere Vorteil von Bleiweiss liegt in seiner Reaktionsfähigkeit mit Leinöl begründet. Wie auch bei allen anderen Bleifarben erhält besonders Bleiweiss dadurch folgende Eigenschaften:

1. Bleiweiss schützt Metalle wie Eisen, Kupfer, Zink vor Korrosion
2. Bleiweiss schützt die Farbe selbst und darunterliegende Stoffe wie Holz vor Pilzen, Bakterien und Insekten.
3. Wegen seiner Reaktionsfähigkeit kann Bleiweiss mit Schwefelwasserstoff reagieren, es wird dabei geschwärzt.

Dies tritt besonders in der Nähe von Industrie- oder Latrinenanlagen auf, ausserdem kann Bleiweiss aus der Farbe ausgewaschen werden und bei Aufnahme in den menschlichen Körper Vergiftungen hervorrufen.

Durch die Kombination der guten Eigenschaften von Bleiweiss erhalten Bleiweissanstriche eine Haltbarkeit, welche erstaunlich hoch sein kann. So wäre ein Grossteil der Häuser in den USA ohne Bleiweiss schon längst verfallen. Die weissen Gartenzäune in Europa und USA sind seit dem Verbot von Bleiweiss für diesen Zweck praktisch ausgestorben. Wird ein Leinöl-Bleiweissanstrich nach dem Streichen in den ersten 2 - 4 Monaten abgedunkelt, wird der Anstrich vergilben. Je mehr Licht desto heller wird der Bleiweissanstrich sein. Bleiweiss wurde früher in einem langsamen Verfahren in Gruben mit Pferdemist (dem holländischen Verfahren) erzeugt, bei dem die Bleiweissteilchen langsam in Schichten heranwuchsen. Diese Schichtstruktur kommt auch im englischen Namen "flake white" zum Ausdruck. Dieses historische Herstellungsverfahren hatte Einfluss auf die Verstreichbarkeit der Farbe. Manche Kunstmaler schätzen besonders dieses alte Bleiweiss wegen seiner Fähigkeit, auch in dünner Farbe die Pinselstruktur zu behalten und nicht zu verlaufen.

Die Situation heute

Die Zunahme des Autoverkehrs hatte in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts eine Zunahme des Verbrauchs an Benzin hervorgerufen. Kinder in den Innenstädten und auch Strassenpolizisten litten zunehmend an Vergiftungen durch die bleihaltigen Abgase. Nach der Einführung der bleifreien Benzine stellte man in den USA bei Kontrolluntersuchungen fest, dass die Bleibelastung insbesondere von Kindern aus ländlichen Gebieten immer noch sehr hoch war. In Deutschland gab es Prozesse von Mietern gegen die Hauseigentümer wegen der Bleibelastung aus den Bleirohren der Trinkwasserversorgung. In den USA wurde das Wohnen von Kindern in Häusern mit Bleianstrichen praktisch verboten. Eventuell könnte hier auch die Lobbyarbeit der Titanweissindustrie mitgeholfen haben. Seit 1989 ist die Verwendung von Bleifarben in Bedarfsgegenständen und Farben generell in der EU eingeschränkt. Die Verwendung von Bleiweiss ist fast vollständig untersagt. Nur für die Restaurierung / den Erhalt von Denkmälern können die für den Erhalt der Denkmäler zuständigen Behörden Ausnahmen gestatten. Bei Vorliegen einer entsprechenden Erklärung bleibt das Bleiweiss weiterhin erhältlich. Wegen der Giftigkeit des Bleiweiss ist es erforderlich, dass bei der Verarbeitung besondere Sorgfalt angewendet wird. So sollen Bleiweissanstriche nur nass geschliffen werden. Staubeentwicklung ist immer zu vermeiden. Es ist Schutzkleidung (Handschuhe) zu tragen, um eine Belastung der Haut zu vermeiden.

Auch wenn es keinen Ersatz für echtes Bleiweiss gibt - und vermutlich auch nie geben wird - kann zumindest durch eine Mischung von Titanweiss mit Zinkweiss und blanc fixe eine gewisse Ähnlichkeit im Innenbereich erzielt werden. In der japanischen Kunst wurde das Bleiweiss (Gofun) schon vor mehrern hundert Jahren durch das aus Austernschalen gewonnene Muschelweiss (Gofun Shirayuki) ersetzt.

Dr. Georg Kremer

- H. Kittel, Pigmente, Stuttgart 1960, Seite 256 - 276
- Theophrastus
- F. Zirkel, Elemente der Mineralogie, Leipzig 1877, Seite 411
- Plinius
- C.J. Hunt, The Lead Miners of the Northern Pennines, West Yorkshire, 1984
- F. Brook a. M. Allbutt, The Shropshire Lead Mines, Leek, 1973
- D.B. Barton, Penzance, 1968
- G.A. Walter, Die geschichtliche Entwicklung der rheinischen Mineralfarbenindustrie, Essen, 1922
- G.A. Walter, loc.cit. Seite 95
- Zink-Farbenfabrik in Peterswald, Privatdruck Wien 1853
- Zink-Farbenfabrik, loc.cit. Seite 13
- Kurt Heise, Titanweiss, Dresden und Leipzig 1936
- Ohne Autor, Das Bleiweiss, Verein Deutscher Bleifabrikanten E.V., Düsseldorf, ca. 1929
- EU - Richtlinie 1989/677