

**Die Einwirkung von reiner und nitroser  
Schwefelsäure und Salpetersäure auf ver-  
schiedene Bleisorten.**

Von

G. Lunge und Ernst Schmid.<sup>1)</sup>

Bei den ungeheuren Mengen von Blei, die in der chemischen Industrie und speziell in der Schwefelsäurefabrikation zur Construction von Apparaten verbraucht werden, muss es gewiss als grosser Übelstand bezeichnet werden, dass es bis jetzt noch nicht feststand, welche chemischen Eigenschaften das Blei besitzen muss, um der reinen oder mit den gewöhnlichen Verunreinigungen (von denen nur die Stickstoffsäuren in Betracht kommen) beladenen Schwefelsäure möglichsten Widerstand zu leisten. Einer Anzahl von Forschern, nach denen das reine Blei der Schwefelsäure weniger Widerstand als unreines, namentlich antimonghaltiges, leiste, stehen andere entgegen, deren Competenz unbedingt nicht bestritten werden kann (z. B. Glover und Cookson, Chem. N. 45, 105), die das Gegenheil behaupten. Auch dem Kupfer wird von verschiedenen Seiten, neuerdings namentlich von Hochstetter, ein schützender Einfluss zugeschrieben. Sehr complicirt wird der Sachverhalt dadurch, dass augenscheinlich das Verhalten des Bleies gegen Schwefelsäure durch die Beimengungen des Bleies je nach der Temperatur in umgekehrter Weise beeinflusst werden kann, sowie dass auch die Verunreinigung der Schwefelsäure selbst (auf die keiner der bisherigen Beobachter eingegangen war) eine grosse Rolle spielen kann. Ebenso spielt auch die grössere oder geringere Dichte der Oberfläche des Bleies eine wichtige Rolle.

Bei der grossen Wichtigkeit dieses Ge genstandes, einerseits für die chemische Industrie, andererseits für die Bleihütten, schien es äusserst wünschenswerth, endlich einmal genügendes Licht über diesen Gegen stand zu verbreiten. Wenn auch Fälle, wie die von Hochstetter angeführten, bei denen Concentrationspfannen schon nach

<sup>1)</sup> Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit ist von E. Schmid allein ausgeführt worden, und mag es mir gestattet sein, auf die ungewöhnliche Geduld hinzuweisen, mit der er im Verlaufe von fast zwei Jahren über 1000 durchaus sorgfältige Versuche von so einförmiger Art angestellt hat, wie sie die gestellte Aufgabe nun einmal erforderte. Wir geben hier nur einen Auszug aus dem umfangreichen Materiale, welches den speciellen Interessenten durch Schmid's Inaugural-Dissertation (bei M. Werner-Riehm in Basel) auf 134 S. Text und 50 S. Zahlentabellen, nebst Figuren und graphischen Tabellen, zugänglich ist.

8 Tagen heftig angegriffen wurden, nicht sehr häufig sein werden, so ist es doch gewiss nicht gleichgültig, ob unter sonst gleichen Umständen eine Pfanne, ein Thurm, eine Bleikammer bei Veränderung der Bleisorte doppelt oder aber halb so lange als ein anderes Mal hält, was sehr oft vorkommt. Bisher wusste man nur so viel mit einiger Bestimmtheit, dass selbst ein kleiner Gehalt des Bleies an Zink und Wismuth sehr schädlich wirkt. Kupfer wurde von der Mehrzahl der Beobachter bei kleinen Beimengungen eher für nützlich gehalten, während über den Nutzen oder Schaden eines Antimongehaltes die grössten Widersprüche obwalten. Auch ist, übrigens unseres Wissens nur in privaten Fachkreisen, die Vermuthung ausgesprochen (aber kaum je experimentell untersucht) worden, dass das Blei um so leichter angegriffen werde, je mehr Sauerstoff (Oxyd) es enthalte. Die übrigen Verunreinigungen, wie Silber, Cadmium, Arsen, Zinn, kommen im Handelsblei nur in sehr kleiner Menge vor, und dürften wohl im Allgemeinen als nicht wünschenswerth erachtet werden.

Unter diesen Umständen schien es uns am zweckmässigsten, unsere besondere Aufmerksamkeit der Rolle des Antimons, des Kupfers und des Sauerstoffs im Blei zu zuwenden. Was die Säure betrifft, so wurde hier variiert: die Concentration, ein Gehalt an salpetriger Säure (Nitrosylschwefelsäure), sowie an Salpetersäure (zur Ergänzung wurde auch reine Salpetersäure mit hineinbezogen), und vor Allem die Temperatur.

Von den Ausgangsmaterialien waren natürlich die Säuren (von denen mehrere Ballons verbraucht wurden) leicht im Handel zu beschaffen oder durch Verdünnung, Auflösung von Kammerkrystallen darin u. s. w. herzustellen. Schwieriger war es, genügend viele und genau bekannte Bleisorten zu beschaffen. Wir verdanken unser Material theils der königl. sächsischen Hüttenverwaltung in Freiberg, theils Herrn Prof. Ledebur daselbst, theils den Herren Wilh. Leyendecker & Co. in Köln, die uns ausser einer grösseren Menge reinsten Jungfernbleies auch Legirungen desselben mit Kupfer in den von uns gewünschten Verhältnissen im ausgewalzten Zustande darstellten, und sei allen Erwähnten hier der beste Dank gesagt.

Die chemische Beschaffenheit der von uns für die meisten Versuche angewendeten Materialien, denen wir gleich die von uns im Verlaufe dieser Arbeit anzuwendenden Namen geben wollen, war wie folgt:

1. Weichblei No. I aus der Muldener Hütte, Freiberg, nach dortiger Analyse:

Kupfer	0,001 Proc.	Eisen	0,0005 Proc.
Wismuth	0,044 -	Zinn	0,0004 -
Antimon	0,0004 -	Silber	0,0005 -
Arsen	0		

2. Hartblei (ebendaher).

Kupfer	0,05 Proc.	Eisen	0,01 Proc.
Wismuth	0,01 -	Zinn	0,04 -
Antimon	1,81 -	Arsen	0,10 -

3. Antimonblei (ebendaher).

Kupfer	0,1 bis 0,3 Proc.	Zinn	0,1 Proc.
Antimon	18,1 bis 18,3 -	Arsen	1,0 bis 3,1 -

(Dieses Material ist nicht ganz homogen und konnten uns deshalb von Freiberg keine bestimmten Analysenzahlen gegeben werden; da es bei uns namentlich auch auf genauere Bestimmung des Kupfergehaltes ankam, so wurde diese ausgeführt und 0,14 Proc. Kupfer gefunden.)

Weichblei II (aus Köln; Analyse bei uns nach der Methode von Fresenius ausgeführt, das Silber durch Cupellation bestimmt).

Kupfer	0,0034 Proc.
Wismuth	0,0019 -
Antimon	0,0029 -
Eisen	Spur
Arsen	0,0047 -
Cadmium	0,00025 -
Nickel und Kobalt	Spur
Silber	0,0010 -
Zink	0,0002 -
Sauerstoff	0,0024 -

Aus dem Weichblei II wurden für unsere Zwecke von der Kölner Firma in ziemlich grossem Maassstabe Legirungen mit 0,2 Proc. Antimon und solche mit 0,02 bis 0,1—0,2—1,0 Proc. Kupfer dargestellt, um auf diesem Wege dem störenden Einflusse anderer Verunreinigungen zu entgehen und mit Bestimmtheit den Einfluss des Antimons und Kupfers für sich erforschen zu können.

Als Untersuchungsmethode bot sich die Wahl zwischen verschiedenen Verfahren, die von unseren Vorgängern sämmtlich angewendet worden sind, nämlich 1. Bestimmung des bei der Reaction gebildeten Wasserstoffes, 2. Ermittelung der Temperatur, bei der eine plötzliche, heftige Reaction eintritt, 3. directe Bestimmung des in Lösung gegangenen Bleies, 4. Bestimmung des Gewichtsverlustes genau abgemessener und gewogener Bleiplättchen von immer sehr annähernd gleichen Dimensionen. Von diesen Methoden ist No. 1, wie wir sehen werden, vollkommen irreführend und nur für einen bestimmten Zweck zu gebrauchen. No. 2 ist für gewisse Zwecke wichtig und auch von uns angewendet worden, ist aber natürlich von ganz beschränkter Anwendbarkeit. No. 3, die scheinbar genaueste Methode, ist in Wirklichkeit ganz unbrauchbar (Näheres

in der Dissertation S. 16). Wir mussten also bei No. 4, der Bestimmung des Gewichtsverlustes, verbleiben, die bei richtiger Ausführung durchaus zum Ziele führt. Man muss aber auch wirklich keine Zeit und Mühe scheuen, um erstens die Probeplättchen in ganz gleichmässiger Weise herzustellen, genau zu vermessen und zu wägen, und zweitens dieselben nach der Operation stets in genau gleicher Weise zu waschen, mechanisch abzubürsten, zu trocknen u. s. w. Wenn mit peinlicher Sorgfalt immer in gleicher Weise verfahren wird, z. B. den Plättchen, deren senkrechte und wagerechte Flächen verschieden angegriffen werden, in der Flüssigkeit immer dieselbe Lage gegeben wird, so werden die etwa vorhandenen Fehlerquellen immer in gleicher Weise einwirken, und man wird zuverlässige Vergleichswerthe bekommen, worauf es ja hier allein ankommt.

Von den verschiedenen Bleisorten wurden durch Walzen (beim Antimonblei durch Giessen) Bleche von 3 bis 3,5 mm Dicke hergestellt, aus denen durch ein kleines Stanzwerk rechteckige Plättchen von 20 × 15 mm Fläche herausgepresst wurden. Jedes Plättchen wurde mit einem feinen Loche behufs Aufhängung an einem Glashaken versehen, mit Schmirgelpapier von immer wachsender Feinheit allerseits glatt abgezogen, die Oberfläche mittels eines Mikrometers genau gemessen, das Plättchen mittels einer weichen, trockenen Bürste von Staub gereinigt, über Chlorcalcium stehen gelassen und gewogen. Nach der Operation wurde jedes Plättchen mit destillirtem Wasser gewaschen, mittels einer benetzten Bürste sorgfältig, in immer gleich bleibender Weise, von anhängendem Sulfat gereinigt, mit Filtrirpapier abgetrocknet, über Chlorcalcium stehen gelassen und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust wurde dann auf die vorhandene Oberfläche umgerechnet (die Tausende von Rechnungen wurden mittels einer Rechenmaschine ausgeführt).

Die Versuche wurden da, wo man bei gewöhnlicher Temperatur und bei Luftzutritt arbeiten wollte, in Bechergläsern ausgeführt, in denen je zwei Plättchen mittels eines Glasstabes und daran hängenden Glashakens aufgehängt waren. Für höhere Temperaturen benutzte man Erlenmeyer-Kolben von etwa 400 cc Inhalt, durch deren Kautschukstopfen eine unten zu zwei feinen Haken ausgezogene Glasröhre ging. Die Glasröhre hatte unter dem Stopfen im Inneren des Kolbens ein seitliches Loch, und war oben durch ein Bunsenventil geschlossen, so dass die Luft bei der Ausdehnung entweichen, aber nichts von aussen hineindringen konnte

(Fig. 326). Für die Versuche, bei denen Luftzutritt stattfinden sollte, waren in dem Stopfen zwei solcher Glasröhren mit je einem Haken angebracht (Fig. 327); die Luft wurde übrigens immer in getrocknetem Zustande angesaugt.

Für jeden Einzelfall, auch der speciellsten Art, wurden nie weniger als zwei Versuche angestellt, meist jedoch eine weit grössere Anzahl, wie wir sehen werden.

Vor der Beschreibung der von uns als maassgebend angesehenen Versuche wollen wir die Versuche über Vergleichung des Angriffes der Schwefelsäure auf verschiedene Bleisorten mit der Menge des dabei entwickelten Wasserstoffs erwähnen. In England scheint die Messung des bei der längeren Berührung von Blei mit Schwefelsäure sich entwickelnden Gases

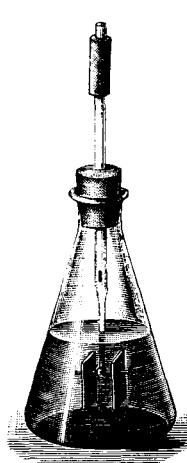


Fig. 326.

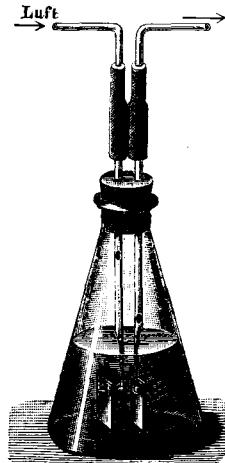


Fig. 327.

häufig als eine Methode zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit des Bleies angewendet worden zu sein, obwohl die Unzuverlässigkeit derselben schon früher hervorgehoben worden ist (Boyd, Journ. Soc. Ind. 1884, 230). Nun entwickelt sich zwar immer etwas Gas, wenn Blei mit Schwefelsäure in Berührung steht, freilich bei unseren sonstigen Versuchen zu wenig, um eine Messung zuzulassen, aber doch genügend, um ohne Weiteres zu zeigen, dass seine Menge durchaus nicht im Verhältniss zu dem Gewichtsverluste des Bleies, also zu seiner wirklichen Angreifbarkeit steht. Indessen musste doch diese Frage durch wirkliche, genaue Versuche entschieden werden, wozu der in Fig. 328 gezeigte Apparat construiert wurde.

Das 350 cc fassende Kölbchen *A* ist mit einem becherförmigen Halse versehen, der den darin eingeschliffenen hohlen Stopfen *a* um 2 cm überragt. Dieser Stopfen trägt

einen darin eingeschmolzenen Platindraht *b*, an dem die Bleiplättchen mit Glashaken aufgehängt werden, also nicht in direkter Berührung mit dem Platin stehen, wodurch die Entstehung eines galvanischen Stromes vermieden wird. Der Stopfen *a* setzt sich oben in eine dicke Capillare *c* fort, durch die er mit dem Messrohr eines Lunge'schen Gasvolumeters verbunden ist. Die für den Versuch dienenden Bleiplättchen würden mit einem kleinen gussstählernen Walzwerk auf 0,5 mm Dicke ausgewalzt; bei dem spröden Antimonblei, wo dies nicht anging, erhielt man sie durch Giessen auf einer heissen glatten Eisenscheibe und Abklatschen mit einer ähnlichen Scheibe gerade vor dem Erstarren.

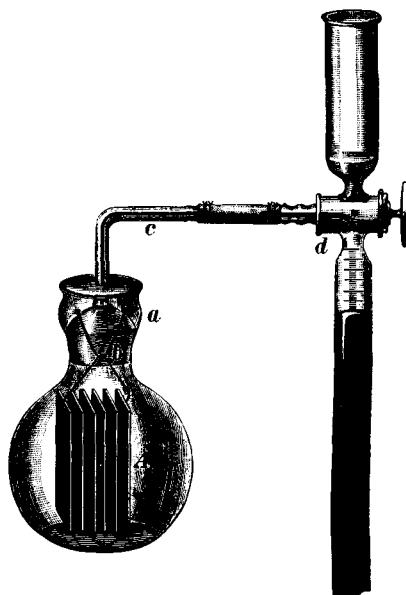


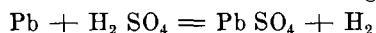
Fig. 328.

Vor Beginn des Versuches werden die Bleiplättchen an *a* aufgehängt und wird die Capillare *c* mit dem Hahne *d* des Messrohres verbunden, der so gestellt ist, dass er mit dem Trichter *e* communicirt. Dann füllt man den Kolben *A* ganz mit concentrirter, reiner Schwefelsäure (1,840 sp. Gew.) und setzt den Stopfen *a* schnell ein, wodurch die Säure in seiner Höhlung aufsteigt, die Luft vor sich her treibt und durch die Capillare bis in den Trichter *e* dringt. Ein Theil derselben dringt auch in den becherförmigen Hals über dem Stopfen, was eine um so bessere Dichtung gibt. Sofort wird nun der Hahn so gedreht, wie es die Figur zeigt, so dass also das in *A* entstehende Gas in das Messrohr *B* übergehen muss. Da die sofort auftretenden Gasbläschen sich ihren Weg durch die zähe Säure bahnen müssen, so bleibt genügend Zeit, um die

Manipulation ohne jeden Gasverlust auszuführen<sup>2)</sup>.

Das Niveaurohr des Gasvolumeters wird stets so gestellt, dass in A kein Druck entstehen kann, der den Stopfen a lüften würde. Wenn so viel Gas entstanden ist, dass das Messrohr beinahe gefüllt ist, so schliesst man den Hahn ab, stellt das Niveaurohr und Reductionsrohr schnell in bekannter Weise auf „Normalzustand“ ein, liest das somit auf 0° und 760 mm reducirt Gasvolum ab, treibt das Gas durch Heben des Niveaurohres aus, stellt nun wieder die Verbindung zwischen A und B her und lässt den Versuch wieder weiter gehen. Ein Gasverlust tritt nicht ein, da die Gasentbindung immer nur langsam vor sich geht und sich nur im Stopfen a eine Blase von etwas comprimirtem Gase bildet, die man durch Senken des Niveaurohres und leichtes Lüften des (mit Flüssigkeit bedeckten) Stopfens leicht in das Messrohr überführen kann. Jeder Versuch wurde 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt.

Wenn der Gewichtsverlust des Bleies der entwickelten Gasmenge proportional wäre, so müssten nach der Gleichung



206,4 g Blei = 2 g Wasserstoff sein, oder 1 cc Wasserstoff 0,009243 g Blei entsprechen. Da nach unseren gasanalytischen Versuchen das entwickelte Gas wirklich fast reiner Wasserstoff ist (99,35 Vol.-Proc. H, 0,65 Vol.-Proc. SO<sub>2</sub>, kein H<sub>2</sub>S), so sollte die Gasmessung mit der Gewichtsabnahme in obigem Verhältnisse stimmen. In Wirklichkeit aber zeigt sich Folgendes: (Alle Einzelheiten der Versuche sind hier, wie im Folgenden, in der Dissertation, im vorliegenden Falle S. 42 ff., angegeben.)

Weichblei I. Das entwickelte Gas entspricht bei obiger Berechnung in zwei Versuchen pro qcm der Bleioberfläche: 0,0015 bis 0,0112 g Blei; wirklicher Gewichtsverlust pro qcm: 0,0128 g, also so gut wie identisch mit der Theorie.

Hartblei (1,8 Proc. Sb). Außerst wenig Gas entwickelt, entsprechend pro qcm der Bleifläche nur 0,000093 bis 0,000093 g Blei; wirklicher Verlust 0,0193 g, also über 200 Mal so viel, als durch das Gas angezeigt.

Antimonblei (18 Proc. Sb). Das Gas entspricht pro qcm Bleifläche nur 0,000086 bis 0,000075 g Blei; wirklicher Verlust 0,0159 g, also beinahe das 200 fache des durch das Gas angezeigten.

<sup>2)</sup> Ich möchte diesen Apparat, natürlich mit Weglassung des Platindrahtes, als einen der allerbequemsten zur Austreibung und Bestimmung der in Flüssigkeiten aufgelösten Gase empfehlen.

G. L.

Das mit Antimon legirte Blei gibt also eine im Vergleich zu seinem wirklichen Gewichtsverluste nur verschwindend kleine Gasmenge. Es ist also völlig unzulässig, die Angreifbarkeit einer Bleisorte durch Schwefelsäure durch Messen des dabei entwickelten Gases bestimmen zu wollen. Dies ist auch bei den von Hasenclever (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1892, 503) mitgetheilten Beobachtungen zu berücksichtigen.

Die Erklärung für die erwähnte Beobachtung liegt augenscheinlich in galvanischen Vorgängen. Die antimonhaltigen Legirungen waren mit einem grauen bis schwarzen Schlamme, wesentlich aus Antimon bestehend, bedeckt, unter dem das Blei eine rauhe, schwarze Oberfläche zeigte; das Weichblei aber behielt seine blanke metallische Oberfläche, bedeckt mit einer leicht abspülbaren Schicht von weissem Bleisulfat. Offenbar hört im ersten Falle die Anfangs eintretende Wasserstoffentwicklung auf, indem das Blei nicht mehr Wasserstoff aus der Schwefelsäure, sondern aus dem entstehenden Antimonsulfat metallisches Antimon abscheidet, was auch durch einen direct angestellten Controlversuch bestätigt wurde.

Die hier beschriebenen Wahrnehmungen mögen das Vorurtheil vieler Fabrikanten erklären, wonach antimonhaltiges Blei widerstandsfähiger als reines, weiches Blei sei. Im ersten Falle sehen sie kaum einen Angriff, im zweiten aber immer viele Gasblasen aufsteigen, und sie beachten nicht, dass trotzdem im ersten Falle ein viel grösserer Gewichtsverlust stattfindet, wie wir später auf das bestimmteste sehen werden.

Für einen Specialfall ist es jedoch richtig, wenn man das antimonhaltige Blei dem Weichblei vorzieht, nämlich für die Aufbewahrung von Schwefelsäure in hermetisch geschlossenen Bleibehältern, wie sie namentlich für den Seetransport früher gebräuchlich war, heut aber wohl grossenteils durch Eisengefäße verdrängt worden ist. Napier (Chem. N. 1880, 42, 314) theilt einen Fall mit, wo solche in Holzkisten eingeschlossene Bleikästen sich durch die Gasentwicklung so stark aufblähten, dass die Eisenreifen der Kisten barsten, die Bleikästen eine kugelige Form annahmen und zuletzt selbst platzten. Bei der Untersuchung zeigte es sich, dass die Säure ganz rein und das Blei ebenfalls äußerst rein, namentlich frei von Antimon war, während eine andere 0,42 Proc. Sb enthaltende Bleisorte sehr gute Resultate

für den obigen Zweck gab. Dies lässt sich nun durch unsere Versuche vollkommen erklären, da eben das reine Blei, bei viel schwächerem Angriffe, eine grosse, das antimonalhaltige Blei aber eine verschwindend kleine Gasmenge ausgeben muss.

*I. Einwirkung von Schwefelsäure auf reines und mit Antimon legirtes Blei.*

Von Bleisorten wurden untersucht in der ersten Versuchsgruppe das Weichblei I, Hartblei (1,8 Proc. Antimon) und Antimonblei (18 Proc. Antimon), alle aus Freiberg, von der oben gegebenen Zusammensetzung; in der zweiten Versuchsgruppe das Weichblei II und eine Legirung desselben mit 0,2 Proc. Antimon.

Von Säuren wurden verwendet für die erste Gruppe: concentrirte reine Säure (1,84 sp. Gew.) bei Luftzutritt, dieselbe mit Kammerkrystallen versetzt, so dass ihr Gehalt gerade 1 Proc. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprach (weiterhin kurz als „Nitrose“ bezeichnet), sowohl bei Luftzutritt wie bei Luftabschluss; alle diese in verschiedenen Versuchsserien 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur, 6 Stunden bei 100° und 3 bis 6 Stunden bei 200°; ferner reine und mit 1 Proc. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versetzte Säuren von 1,725 bis 1,765 unter ähnlichen Umständen. (Unter „concentrirter Säure“ verstehen wir im Folgenden stets diejenige von 1,84 sp. Gew., unter „verdünnter Säure“ solche von 1,725 bis 1,765 sp. Gew.)

Für die zweite Gruppe wurden ähnliche Versuche, aber sämmtlich bei Luftabschluss gemacht. Die Art der Versuchsanstellung ist oben beschrieben worden; für jeden Einzelfall wurden 6 bis 8 Versuche neben einander ausgeführt, über die in der Dissertation alle Einzelheiten gegeben sind, während hier nur die Mittelzahlen gegeben werden, und zwar gleich umgerechnet auf den Gewichtsverlust des Bleies in Gramm für 1 qm Oberfläche. Die hier folgenden kleinen Tabellen sind Auszüge aus den dort gegebenen Haupttabellen, auf denen sich alle Daten vorfinden.

a) Weichblei I, Hartblei, Antimonblei.  
*Versuchsserie I.*

*Einwirkung von concentrirten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur.*

Einwirkungsdauer: 8 Tage.  
Gesammtanzahl der Versuche: 69.

Art des Bleies	Reine Säure von 1,84 bei Luftzutritt	Nitrose bei Luftabschluss	Nitrose bei Luftzutritt
Weichblei I	128,1	159,5	188,1
Hartblei	130,2	161,7	190,1
Antimonblei	149,1	200,1	228,5

*Versuchsserie II.  
Einwirkung von concentrirten Säuren bei 100°.*

Versuchsdauer: 6 Stunden.

Gesammtanzahl der Versuche: 56.

Art des Bleies	Reine Säure von 1,84 bei Luftzutritt	Nitrose bei Luftabschluss	Nitrose bei Luftzutritt
Weichblei I	86,8	91,10	106,0
Hartblei	304,4	411,1	464,5
Antimonblei	194,0	345,6	379,5

*Versuchsserie III.  
Einwirkung von concentrirten Säuren bei 200°.*

Versuchsdauer: 3 bez. 4 und 6 Stunden.

Gesammtanzahl der Versuche: 36.

Bemerkung: Bei den mit Luftzutritt veranstalteten Versuchen concentrirte sich die Säure noch weiter, und erscheinen deshalb die so gewonnenen Resultate im Verhältniss zu den bei Luftabschluss erzielten zu hoch.

Art des Bleies	Reine Säure von 1,84 bei Luftzutritt	Nitrose bei Luftabschluss	Nitrose bei Luftzutritt
<i>c) Einwirkungsdauer</i>			
<b>3 Stunden</b>			
Weichblei I	277,6	261,1	428,4
Hartblei	3833,3	3475,1	3877,3
Antimonblei	2400,0	3525,9	3989,4
<b>β) 4 Stunden</b>			
Hartblei	4728,9	4470,5	5010,1
<b>γ) 6 Stunden</b>			
Weichblei I	565,4	—	—
Hartblei	7398,5	—	—
Antimonblei	5217,9	—	—

*Versuchsserie IV.  
Einwirkung von verdünnten Säuren bei 100 und 200°.*

Dauer der Einwirkung: 6 Stunden.

Gesammtanzahl der Versuche: 78.

Art des Bleies	Reine Säure von 1,725 bei Luftzutritt	Nitrose bei Luftabschluss	Nitrose bei Luftzutritt
Weichblei I	47,0	31,0	37,4
Hartblei	48,8	47,2	46,3
Antimonblei	52,5	78,8	76,5
Art des Bleies	b) Reine Säure, spec. Gew. 1,765 bei 100°	c) Reine Säure, spec. Gew. 1,725 bei 200°	
Weichblei I	51,4	191,9	
Hartblei	55,6	1503,2	
Antimonblei	68,6	2198,9	

*b) Weichblei II und dasselbe mit 0,2 Proc. Antimon.*

*Versuchsserie Ia.*

*Einwirkung von concentrirten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur.*

Einwirkungsdauer: 30 Tage.

Gesammtanzahl der Versuche: 22.

Art des Bleies	Reine Säure bei Luftabschluss	Nitrose bei Luftabschluss
Weichblei II	348,1	1062,5
do. + 0,2 Proc. Sb	303,3	852,9

## Versuchsserie II.a.

*Einwirkung von concentrirten Säuren bei 100°.*

Einwirkungsdauer: 10 Stunden.

Gesammtanzahl der Versuche: 26.

Art des Bleies	Reine Säure bei Luftabschluss	Nitrose bei Luftabschluss
Weichblei II	79,1	79,7
do. + 0,2 Proc. Sb	114,3	144,2

## Versuchsserie III.a.

*Einwirkung von concentrirten Säuren bei 200°.*

Einwirkungsdauer: 3 bez. 10 Stunden.

Versuchsanzahl: 30.

Art des Bleies	Reine Säure bei Luftabschluss	Nitrose bei Luftabschluss
a) Einwirkung <b>10 Stunden</b>		
Weichblei II	601,4	615,3
do. + 0,2 Proc. Sb	647,6	834,1
β) 3 Stunden		
Weichblei II	190,0	—
do. + 0,2 Proc. Sb	195,1	—

## Versuchsserie IV.a.

*Einwirkung verdünnter Säuren bei 100°.*

Einwirkungsdauer: 10 Stunden.

Gesammtanzahl der Versuche: 24.

Art des Bleies	Reine Säure bei Luftabschluss	Nitrose bei Luftabschluss
Weichblei II	55,7	39,7
do. + 0,2 Proc. Sb	63,5	41,2

Versuchsserie I zeigt, dass concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Weichblei am wenigsten, auf Hartblei etwas mehr, auf Antimonblei am meisten wirkt. Dies gilt für alle drei Säuren; von diesen greift aber die reine Schwefelsäure am wenigsten an; mehr wirkt die Nitrose bei Luftabschluss und am ungünstigsten Nitrose bei Luftzutritt. Der schädliche Einfluss des Antimons zeigt sich besonders bei den Nitrosen; mit Zunahme des Sb-Gehaltes steigt der Gewichtsverlust unverhältnismässig.

Die Versuchsserie Ia, unter denselben Bedingungen wie die Reihe I angestellt, scheint darauf hinzudeuten, dass, im Gegensatz zu den an Antimon reicherden Legierungen, ein geringer Zusatz von Sb das Weichblei vor der Einwirkung der Säure in der Kälte etwas, jedoch nur in sehr unbedeutendem Grade zu schützen vermag. Auch hier ist der Angriff der Nitrose grösser als derjenige der reinen Säure.

Bei 100° (Serie II und IIa) widerstehen in beiden Serien die Weichbleie am meisten. Hier tritt ein ganz gewaltiger Unterschied

gegenüber den andern Sorten ein, von denen durchgehends das Hartblei (mit 1,8 Proc. Sb) sogar stärker als das Antimonblei (mit 18 Proc. Sb) angegriffen wird. Was die einzelnen Säuren anbetrifft, so kommen sie in derselben Reihenfolge wie früher, also am wenigsten Angriff bei reiner Säure, am meisten bei Nitrose bei Luftzutritt. Der ungünstige Einfluss des Antimons macht sich auch hier bei Nitrosen stark geltend.

Bei Serie III und IIIa, Versuchstemperatur 200°, sind die Wirkungen viel stärker, wiederholen sich aber für sämmtliche Bleisorten in fast ganz gleicher Weise, wie bei Serie II und IIa. Nur leidet das Antimonblei meist etwas mehr als das Hartblei. Was die drei Säuren anbetrifft, so wirkt die Nitrose bei Luftzutritt weitaus stärker als die reine Säure. Eine, aber nur scheinbare, Anomalie zeigt sich darin, dass bei Luftabschluss zuweilen die Nitrose etwas weniger wirkt als die reine Säure. Dies liegt daran, dass bei 200° die durch letztere fortwährend durchgeleitete, trockene Luft weit mehr Wasser als Säure fortführt, also eine Concentration eintritt, wodurch die Säure eine stärkere Wirkung auf das Blei ausübt, als dies bei Luftabschluss geschehen kann. Bei Antimonblei genügte aber diese höhere Concentration nicht zur Umkehrung der Resultate, sondern blieb dennoch der Angriff durch Nitrose weitaus höher als durch reine Säure. Also eine Bestätigung dessen, was in Bezug auf Antimon und Nitrose oben erwähnt worden ist.

Verdünnte Säuren (Serie IV und IVa) wirken bei 100° und 200° am wenigsten auf Weichblei, mehr auf Bleiantimonlegierungen und von diesen am meisten auf Antimonblei. Hier steigt also der Gewichtsverlust regelmässig, wie bei concentrirten Säuren bei 200°, mit dem Antimongehalte. Bei 100° ist dies noch in geringem Grade der Fall; bei 200° aber werden die Unterschiede enorm gross. Merkwürdigerweise zeigt hier die Nitrose eine schwächere Wirkung als reine Säure, sowohl bei Weichblei I und II, als bei Hartblei und Weichblei II + 0,2 Proc. Sb, während bei Antimonblei das normale Verhältniss eintritt. Aus der Thatsache, dass die durch Nitrose gebildete Sulfatschicht unverhältnismässig schwer zu entfernen war, lässt sich die erwähnte Erscheinung erklären. Taucht man das Bleistück in die heisse verdünnte Nitrose ein, so ist es jedenfalls die stets vorhandene Salpetersäure, die zuerst zur Geltung kommt. Sie löst das Blei zu Nitrat, letzteres wird aber im Momente des Entstehens durch die anwesende Schwefelsäure als Bleisulfat nie-

dergeschlagen. Ein so entstandener Überzug muss ein dichtes Gefüge haben und die Oberfläche vor weiterer Einwirkung der Säure schützen. Das Gesagte gilt natürlich blos für Nitrosen, die weder zu concentrirt noch zu verdünnt sind. Sind sie hoch concentrirt, so vermag die Schwefelsäure das entstehende Sulfat zu lösen und das Blei wird der Salpetersäure stets neue Flächen bieten, also stärker bei reiner Säure ange-

serien ganz verschiedene Einwirkungszeiten angewendet worden, so sind die Zahlen jeder Reihe unter sich, aber nicht mit diesen der anderen Reihen vergleichbar. Für Weichblei und reine Schwefelsäure ist deshalb jedesmal eine frische Einheit angenommen worden; doch gestattet die erste Zahlenpalte die Zurückführung dieser Einheit auf den wirklichen Gewichtsverlust in Gramm pro qm Bleifläche.

Art des Versuches	Art des Bleies	Absoluter Werth der Einheit 100 in g für 1 qm	Reine Säure bei Luftzutritt, Bei Weichblei II u. s. w. Luftabschluss	Nitrose bei Luftabschluss	Nitrose bei Luftzutritt
1. Conc. Säuren a) 8 Tage kalt	Weichblei I	128,1	100	124	147
	Hartblei	"	102	126	148
	Antimonblei	"	116	156	178
b) 30 Tage kalt	Weichblei II	348,1	100	305	—
	do. + 0,2 Proc. Sb	"	87	245	—
2. Conc. Säuren bei 100° a) 6 Stunden	Weichblei I	86,8	100	105	122
	Hartblei	"	351	474	535
	Antimonblei	"	224	398	437
b) 10 Stunden	Weichblei II	79,1	100	101	—
	do. + 0,2 Proc. Sb	"	145	182	—
3. Conc. Säuren bei 200° a) 3 Stunden	Weichblei I	277,6	100	95	154
	Hartblei	"	1381	1252	1397
	Antimonblei	"	865	1270	1437
b) 4 Stunden	Weichblei I	565,4	100	—	—
	Hartblei	"	1308	—	—
	Antimonblei	"	925	—	—
c) 6 Stunden	Hartblei	4728,9	100	95	106
d) 10 Stunden	Weichblei II	601,4	100	102	—
	do. + 0,2 Proc. Sb	"	108	139	—
e) 3 Stunden	Weichblei II	190,0	100	—	—
	do. + 0,2 Proc. Sb	"	102	—	—
4. Verdünnte Säuren von 1,725 bei 100° a) 6 Stunden	Weichblei I	47,0	100	66	80
	Hartblei	"	104	100	90
	Antimonblei	"	112	168	163
von 1,725 bei 200° b) 6 Stunden	Weichblei I	191,9	100	—	—
	Hartblei	"	783	—	—
	Antimonblei	"	1146	—	—
von 1,765 bei 100° c) 10 Stunden	Weichblei I	51,4	100	—	—
	Hartblei	"	108	—	—
	Antimonblei	"	133	—	—
von 1,720 bei 100° d) 10 Stunden	Weichblei II	55,7	100	71	—
	do. + 0,2 Proc. Sb	"	114	74	—

griffen werden. Im anderen Falle entsteht durch das Verdünnen der Nitrose immer mehr und mehr Salpetersäure, der dann das anhaftende Bleisulfat nicht mehr genügend Widerstand leistet. Über das Verhalten solcher verdünnter Nitrosen finden wir später Aufschluss bei der Beantwortung der Frage, welches in Bezug auf das Blei in den Kammern die günstigste Concentration sei.

Das über die Versuchsresultate Gesagte erhellt vielleicht noch deutlicher aus folgender Tabelle, in welcher der Gewichtsverlust von Weichblei durch reine Säure immer = 100 gesetzt ist. Da bei den einzelnen Versuchs-

Aus den bisher angeführten Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. In der Kälte ist kein wesentlicher Unterschied zwischen Weichblei und solchem, das nur 0,2 Proc. Antimon enthält; aber das 1,8 Proc. Antimon enthaltende Hartblei wird bedeutend stärker als das Weichblei angegriffen.

In der Wärme ist in allen Fällen das reine Blei widerstandsfähiger als das antimonhaltige. Am besten ist noch das 0,2 Proc. Sb-haltige; am schlechtesten das 1,8 Proc. hältige. Das „Antimonblei“ mit 18 Proc. Sb ist etwas besser

als das letzterwähnte; ob in Folge seines Gehaltes von 0,14 Proc. Kupfer (s. u.), muss dahingestellt bleiben.

Die Unterschiede wachsen rapid mit dem Steigen der Temperatur.

2. Nitrose greift bei concentrirter Säure alle untersuchten Bleisorten und bei allen Temperaturen stärker an als reine Säuren.

Über das Verhalten der verdünnten Säure s. o.

3. In allen Fällen ohne Ausnahme wirkt Nitrose bei Luftzutritt stärker als ohne diesen.

Stellen wir zum Schlusse die beiden Weichbleie einander gegenüber, so können wir, trotzdem die Werthe verschiedener Einwirkungsdauer entsprechen, positiv behaupten:

Das viel reinere Weichblei II ist besser als Weichblei I; der Wismuthgehalt des letzteren dürfte besonders schädlich sein.

Als Beleg dienen folgende Daten:

Conc. Säure in der Kälte:

8 Tage Weichblei I	Verlust	128,1 g	für 1 qm
30 - - - II	-	348,1 - - 1 -	

Conc. Säure bei 100°:

6 Stunden Weichblei I	Verlust	86,8 g	für 1 qm
10 - - - II	-	79,1 - - 1 -	

Conc. Säure bei 200°:

3 Stunden Weichblei I	Verlust	277,6 g	für 1 qm
3 - - - II	-	190,0 - - 1 -	

Zur Vergleichung unserer Resultate mit denen früherer Forscher sei Folgendes angeführt. Völlig unbrauchbar sind nach unserem früheren Nachweise alle auf Messen des entwickelten Gases gebaute Schlüsse, wonach das Antimon einen schützenden Einfluss ausübe. Die häufig citirte Arbeit von Calvert & Johnson, welche allerdings auf Bestimmung des Gewichtsverlustes basirt, ist durchaus werthlos, da ihr „chemisch reines Blei“ gar nicht analysirt wurde und sie iu dem „gewöhnlichen Blei“ und „Jungfernblei“ nur Eisen, Kupfer und Zinn, aber z. B. kein Antimon bestimmten. Ihr „Jungfernblei“ enthielt angeblich 0,3246 Proc. Eisen und 0,4374 Proc. Kupfer! Wichtig sind dagegen die schon erwähnten Arbeiten von John Glover (Chem. N. 1882, 45, 105) und von Cookson & Sanderson (ebend.). Glover (der berühmte Erfinder des nach ihm benannten Thurmes) exponierte Proben von reinem und legirtem Blei 110 Tage lang unter ganz gleichen Umständen der Atmosphäre einer Bleikammer. Die Legirungen enthielten 0,1 bis 0,75 Proc. Kupfer und 0,1 bis 0,5 Proc. Antimon. Es stellte sich heraus, dass das reine und das bis 0,3 Proc. Kupfer haltende Blei sich fast genau gleich

verhielten; ein höherer Kupfergehalt wirkte entschieden verschlechternd. Bei Antimon trat stets eine Verschlechterung ein, und zwar ganz parallel gehend mit der Zunahme des Antimongehaltes. Cookson & Sanderson verglichen reines und mit 0,1 bis 1,0 Proc. Antimon legirtes Blei, und fanden bei stärkeren Säuren durchweg ebenfalls eine mit dem Antimongehalt stetig wachsende bedeutende Verschlechterung, bei verdünnten Säuren (1,55 spec. Gew.) eher eine kleine Verbesserung. Ganz Ähnliches hat Pitkin gefunden (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 460). Hochstetter (s. u.) will allerdings gefunden haben, dass Antimon (etwa 0,2 Proc.) das Blei gegen die Säure schütze, hat aber keine Gewichtsversuche, sondern nur äussere Beobachtungen der Wirkung eines heissen Säurestrahles auf Bleche angestellt, was augenscheinlich eine gar zu rohe Versuchsmethode ist, und er hat auch nicht, wie bei Kupfer, praktische Folgerungen aus seiner Annahme gezogen. Wir glauben also zu der Behauptung berechtigt zu sein, dass unsere zahlreichen (341) Versuche über die Wirkung des Antimons mit allen nach brauchbaren Methoden erhaltenen Ergebnissen unserer Vorgänger in guter Übereinstimmung stehen.

## II. Einwirkung von Schwefelsäure auf reines und mit Kupfer legirtes Blei.

Die Hauptveranlassung zu dieser Versuchsgruppe wurde uns durch die eben erwähnte Arbeit von Hochstetter, dem Director der Kohlmann'schen Fabriken gegeben. Die Originalabhandlung (Bull. Soc. Ind. du Nord de la France 1890, 231) ist sehr schwer zugänglich; die aus ihr bisher in die Literatur übergegangenen Notizen sind äusserst dürftig. Bei dem grossen Interesse der Sache wollen wir einige weitere Angaben aus jener Abhandlung machen. Der stärkste Angriff der Schwefelsäure zeigt sich im Ausfussrohre aus dem Gloverthurm, an den Stellen, wo die starke Säure aus dem Liebig'schen Kühler des Platinkessels in den Bleikühler fliest und in den zwei oder drei heisesten Concentrationspfannen. Die beiden ersten Stellen pflegt man durch leicht auswechselbare Bleiplatten zu schützen, die meist 1 bis 2 Monate vorhalten und sich dabei allmählich abnutzen, manchmal aber ganz plötzlich (nach  $\frac{1}{2}$  Stunde) unter starkem Aufschäumen der Säure angegriffen werden. Auch in den Concentrationspfannen kann diese Erscheinung auftreten und sie in 8 Tagen schon unbrauchbar machen. Früher kam dies sehr selten, neuerdings aber häufig vor. Die Untersuchung verschiedener angewandter Bleisorten zeigte, dass alle sehr

rein waren, aber die standhaften derselben etwas mehr Kupfer (0,01 bis 0,02 Proc.) und Antimon (0,014 bis 0,174 Proc.), und etwas weniger Wismuth als die leicht zerstörbaren enthielten. Nun stellte Hochstetter eine grössere Anzahl von Versuchen in der Art an, dass Legirungen aus einem äusserst reinen, als Schutzblech sehr leicht angreifbaren Weichblei mit gewissen kleinen Mengen von Antimon oder Kupfer oder beiden zusammen dargestellt wurden; aus diesen wurden Schutzbleche für den Ausfluss aus den Liebig'schen Kühler gemacht und beobachtet, ob sie in  $\frac{1}{4}$  bis 4 Stunden angegriffen wurden; bei den besseren wurde der Versuch bis 160 Stunden fortgesetzt. Im letzteren Falle zeigten sich die gleichzeitig mit Kupfer und Antimon legirten Sorten am widerstandsfähigsten, nächstdem die Kupfer allein, zuletzt die Antimon allein enthaltenden Sorten. Nun wurde ein Versuch im Grossen gemacht. Es wurden 3000 k des leicht zerstörbaren Bleies mit 0,7 k Kupfer, entsprechend 0,023 Proc. Cu zusammengeschmolzen, zu Blech ausgewalzt und daraus Concentrationspfannen angefertigt. Von 5 im März 1889 in Arbeit genommenen Pfannen wurden 3 erst nach 100 bis 150 Tagen angegriffen, 2 standen im April 1890 noch im Betrieb. Ein zweiter Versuch verlief ähnlich. Hochstetter schliesst nun, dass das Kupfer und das Antimon eine schützende Wirkung auf das Blei ausüben, letzteres nur  $\frac{1}{10}$  so stark für gleichen Zusatz; er zieht daher das Kupfer vor, von dem 0,02 Proc. genügen, die man dem Blei in der Art incorporirt, dass man erst eine Legirung von 95 Pb + 5 Cu herstellt, diese dann durch mehr Blei auf 0,1 Proc. Cu und schliesslich auf 0,02 Proc. bringt. Die Festigkeit der letzteren Legirung ist eher etwas grösser als die des reinen Bleies.

Insofern als Hochstetter auch dem Antimon einen schützenden Einfluss gegen heisse Schwefelsäure zuschreibt, müssen wir ihm unbedingt widersprechen. Von vornherein ist seine Versuchsmethode, die rein äusserliche Beobachtung der Schutzbleche bei den Liebig'schen Kühlern, keine maassgebende. Hier konnte und musste die mechanische Wirkung des continuirlichen Säurestrahles in's Spiel kommen, der das härtere, antimonhaltige Blei grösseren Widerstand entgegensetzen wird. Auch konnte hier der höhere Wismuthgehalt seines Weichbleies in der weiter unten zu erwähnenden Weise die Neigung zur plötzlichen Auflösung steigern; ebenso eine zufällige geringe Erhöhung der Concentration der Säure oder der Temperatur, was Hochstetter's Ver-

suche unsicher macht. Versuche mit Concentrationspfannen aus mit Antimon legirtem Blei hat Hochstetter gar nicht angestellt, und die nähere Betrachtung seiner (auch in der Dissertation S. 83 bis 88 ausführlicher wiedergegebenen) Versuche selbst mit den Schutzblechen zeigt, dass die Rolle des Antimons dabei doch recht zweifelhaft ist. Jedenfalls dürfen wir wohl sagen, dass diese rohen Proben gegenüber unseren hunderten von directen, genauen Versuchen, die mit denen aller früheren zuverlässigen Arbeiten in Übereinstimmung stehen, nicht in's Gewicht fallen dürfen, und dem Antimon in der Wärme kein nützlicher, sondern ein schädigender Einfluss auf die Angreifbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure zugeschrieben werden muss.

Anders steht es mit dem Kupfer. Hier sind Hochstetter's Versuche an sich viel überzeugender, und sie stimmen auch mit den meisten seiner Vorgänger, von denen allerdings keiner so weit gegangen war, direct eine Legirung des Bleies mit Kupfer anzurathen. Auch die oben erwähnten Versuche von Glover widersprechen dem nicht, wenn der Kupfergehalt nicht über 0,3 Proc. steigt. Es schien uns deshalb von erheblicher Wichtigkeit, diese Frage in ebenso gründlicher Weise wie die des Antimonzusatzes zu prüfen, worüber wir nun berichten wollen.

Um in diesem Falle alle Störungen durch Ungleichmässigkeiten der Verunreinigungen auszuschliessen, beschafften wir uns durch die Herren W. Leyendecker & C. in Köln erstens so reines Weichblei wie möglich, wie es oben als Weichblei II mit seiner genauen Analyse beschrieben worden ist, und liessen zweitens grössere Mengen desselben Bleies (je etwa 50 k) in vier verschiedenen Verhältnissen mit Kupfer versetzen und zu Blech auswalzen, so dass Kupfergehalte von 0,02 — 0,1 — 0,2 und 1,0 Proc. Cu entstanden. Die Legirung mit 1 Proc. Cu liess sich nicht mehr homogen herstellen; an einzelnen Stellen tritt schon metallisches Kupfer hervor. Wir legen deshalb auf die Versuche mit der einproc. Kupferlegirung, die wir von vornherein nur als absichtlich extremes Verhältniss gewählt hatten, keinen grösseren Werth; ein solches Walzblei wäre ohnehin praktisch unbrauchbar. Selbst bei der Legirung mit 0,2 Proc. Cu kommen noch vereinzelte Ungleichheiten vor.

Was die Säuren betrifft, so konnten die Versuche mit Nitrose bei Luftzutritt diesesmal weggelassen werden, da die früheren Versuche mit reinem und antimonhaltigem

Blei genügend darüber belehrt hatten, dass der Angriff der Nitrose durch Luftzutritt ausnahmslos erheblich verstärkt wird. Es wurde also nur mit reiner und nitroser Säure (1 Proc. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ohne Luftzutritt gearbeitet und zwar mit concentrirten Säuren (sp. Gew. 1,8413) 30 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur, mit ebensolchen 10 Stunden bei 100°, ebenso 3 bis 10 Stunden bei 200°, und mit auf 1,72 spec. Gew. verdünnter, reiner und nitroser Säure (gleichfalls mit 1 Proc. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei 100°. Die Versuche wurden ganz in der früher beschriebenen Weise angestellt und theilen wir hier wieder nur die Mittelwerthe mit, umgerechnet auf Gewichtsverluste in Gramm pro qm Bleifläche.

## Versuchsserie I.

*Einwirkung von concentrirten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur (30 Tage).*

Gesamtanzahl der Versuche: 56.

Art des Bleies	Reine Säure	Nitrose
Weichblei II	348,1	1062,5
Dasselbe + 0,02 Proc. Cu	419,7	1002,4
- + 0,1 - -	773,8	975,9
- + 0,2 - -	355,4	1028,2
- + 1,0 - -	956,0	1204,3

## Versuchsserie II.

*Einwirkung von concentrirten Säuren bei 100° (10 Stunden).*

Versuchsanzahl: 68.

Art des Bleies	Reine Säure	Nitrose
Weichblei II	79,1	79,7
Dasselbe + 0,02 Proc. Cu	79,7	80,5
- + 0,1 - -	80,9	81,3
- + 0,2 - -	80,1	83,1
- + 1,0 - -	96,0	90,4

## Versuchsserie III.

*Einwirkung concentrirter Säuren bei 200°.*

Anzahl der Versuche: 78.

Versuchsdauer	10 Stunden		3 Stunden
	Reine Säure	Nitrose	
Anzahl der Versuche	68		10
Art des Bleies	Reine Säure	Nitrose	Reine Säure
Weichblei II	601,4	615,3	190,0
Dasselbe + 0,02 Proc. Cu	605,1	651,8	193,1
- + 0,1 - -	486,4	659,6	185,7
- + 0,2 - -	496,1	652,4	189,4
- + 1,0 - -	492,0	643,2	185,2

Versuchsbedingung	Concentrirtre Säure bei gew. Temperatur 30 Tage		Concentrirtre Säure bei 100° 10 Stunden		Concentrirtre Säure bei 200° 10 Stunden		Ebenso 3 Stunden	Säure vom spec. Gew. 1,720 bei 100° 10 Stunden	
	Reine Säure	Nitrose	Reine Säure	Nitrose	Reine Säure	Nitrose		Reine Säure	Nitrose
Absoluter Werth der Einheit 100 in g für 1 qm	348,1		79,1		601,4		190,0	55,7	
Weichblei II	100	305	100	101	100	102	100	100	71
Dasselbe + 0,02 Proc. Cu	121	288	101	102	101	108	102	100	70
- + 0,1 - -	222	280	102	103	81	110	98	102	72
- + 0,2 - -	102	295	101	105	82	108	100	99	63
- + 1,0 - -	275	346	121	114	82	107	97	85	63

## Versuchsserie IV.

*Einwirkung verdünnter Säuren vom spec. Gewicht 1,720 bei 100° (10 Stunden).*

Gesamtanzahl der Versuche: 60.

Art des Bleies	Reine Säure	Nitrose
Weichblei II	55,7	39,7
Dasselbe + 0,02 Proc. Cu	55,6	39,1
- + 0,1 - -	56,9	40,1
- + 0,2 - -	55,2	35,0
- + 1,0 - -	47,1	34,9

Setzen wir wiederum zur besseren Veranschaulichung den Gewichtsverlust für reine Säure und Weichblei bei jeder Serie = 100, so ergeben sich die Verhältniszahlen, die in untenstehender Tabelle verzeichnet sind.

Aus diesen Mittelwerthen sind nicht ganz einfache Schlüsse zu ziehen. Hier zeigen die (in der Dissertation gegebenen) Einzelwerthe der 262 Versuche, dass die Durchschnittszahlen von 6 bis 7 Parallelversuchen zuweilen durch ein oder höchstens zwei ziemlich stark vom Mittel abweichende Ergebnisse in sicher nicht maassgebender Weise verrückt werden. Allerdings tritt dies ganz wesentlich bei der nicht homogenen Legirung mit 1 Proc. Cu auf, die wir deshalb hier gar nicht in Betracht ziehen wollen. Die folgenden Schlüsse beziehen sich also nur auf die vier ersten Bleisorten (bis 0,2 Proc. Cu).

In der Kälte greift concentrirte reine Säure das reine Blei am wenigsten an, kupferhaltiges entschieden mehr. Das 0,2 Proc. Cu enthaltende Blei wird jedoch nur ebenso, oder doch unwesentlich mehr als reines Blei angegriffen.

Nitrose greift in allen Fällen viel stärker an, ohne grosse Unterschiede zwischen reinem und kupferhaltigem Blei.

Bei 100° wirken alle Sorten concentrirter reiner Säure und Nitrose auf alle Bleisorten bis 0,2 Proc. Cu-Gehalt sozusagen gleich ein. Nitrose wirkt etwas stärker als reine Säure. Das kupferhaltige Blei verhält sich jedenfalls auch bei 100° nicht besser als das reine.

Für Säuren vom spec. G. 1,720 ist der Angriff für alle Bleisorten bis 0,2 Proc. gleich. Bei reiner Säure ist so gut wie gar

kein Unterschied; bei nitroser ist das 0,2 Proc. Cu enthaltende Blei ganz unbedeutend im Vortheil.

In allen Fällen greift verdünnte Nitrose etwa 30 Proc. weniger an als reine Säure. Das gleiche Verhalten wurde schon bei den Blei-Antimonlegirungen constatirt; eine Erklärung dafür ist dort gegeben worden.

Der Gesammtangriff ist, wie vorauszusehen war, bei verdünnten Säuren niedriger als bei concentrirten.

Bei 200° zeigt sich bei zehnständiger Einwirkung von concentrirter reiner Säure zwischen Weichblei und solchem mit 0,02 Proc. Kupfer kein Unterschied; bei stärkerem Kupfergehalt ist der Angriff merklich schwächer. Bei einer zweiten Versuchsreihe mit nur dreistündiger Einwirkungsdauer ist ein entsprechend geringerer Unterschied zwischen allen Bleisorten.

Concentrirte Nitrose verhält sich umgekehrt. Diese wirkt augenscheinlich auf kupferhaltiges Blei eher stärker. Wir finden, dass bei 200° das reine Blei von reiner Säure um etwa 20 Proc. stärker, von nitroser Säure um etwa 10 Proc. weniger als dasjenige mit 0,2 Proc. Cu angegriffen wird.

Der Gesammtangriff bei 200° ist 7 bis 8 mal so stark als bei 100°.

Die bisherigen Versuche führen also zu dem Schlusse, dass bei Temperaturen unterhalb 200°, also für Bleikammern und die meisten anderen Verwendungen des Bleies in chemischen Fabriken, ein Kupfergehalt keinerlei Schutz gewährt, und reines Weichblei vorzuziehen ist. Von 200° an, also z. B. für sehr heiss gehaltene Säureconcentrationspfannen, verhält sich das mit 0,1 bis 0,2 Proc. Cu legirte Blei im Ganzen günstiger als das reine, jedoch nicht in hervorragendem Grade, und da dies nur für reine, nicht für nitrose Säure gilt, so wird man selbst für Concentrationspfannen kaum zur absichtlichen Legirung des Bleies mit Kupfer raten können, ausser allenfalls für die heisest gehenden derselben. Wir werden jedoch sehen, dass für noch höhere Temperaturen dieser Schluss modifiziert werden muss, und dem Kupfergehalt denn doch eine Schutzwirkung für solche Fälle zuzuschreiben ist.

*[Schluss folgt.]*

### Brennstoffe, Feuerungen.

Herstellung wetterbeständiger Kohlensteine. R. Dorstewitz, E. O. Schmiel und O. Ullrich (D.R.P. No. 65 123) wollen Steinkohlenklein, Koks, Holzkohle, Torf oder Torfmull mit soviel einer 2 bis 3 proc. Abkochung von Reissstärke versetzen, dass sich die Masse ballen lässt, dann unter einem Druck von 100 Atm. pressen; die so erhaltenen Presskohlen sollen besonders für Hausfeuerungen verwertbar sein. Um sie wetterfest zu machen, wird dem Stärkekleister Leim und Kaliumdichromatlösung zugesetzt; der durch Licht und Druck unlöslich gewordene Chromleim soll die Steine mit einem wasserdichten Überzug versehen.

Andere Stärkearten oder Dextrin sollen weniger günstig wirken als Reissstärke.

Zur Herstellung von Presskohlen wird nach J. N. Mörrath und F. Schulz (D.R.P. No. 65 136) Kieselsäure in gelöstem Zustande mit Waldmoos gekocht und je nach der Magerkeit der Kohle diese schleimige Abkochung mit mehr oder weniger in Wasser gelöster Kieselsäure vermischt, um dann sofort durch eine starke Presse brikettirt zu werden. Nach dem Trocknen der Briketts werden dieselben dann nochmals angefeuchtet und wieder getrocknet.

Derartig hergestellte Presssteine sollen nicht rissig werden und auch bei längerem Lagern nichts von ihrem Brennwerth verlieren. Sie brennen angeblich vollkommen geruchlos; ihr Aschengehalt wird durch die geringe Beimengung von Kieselsäure kaum erhöht, während sie nach dem Lagern weniger Asche enthalten als die Briketts, die, nach anderer Methode hergestellt, einige Monate aufgestapelt gelegen. Sehr magere Kohle muss vor dem Zusatz des Bindemittels erwärmt werden; Steinkohle verträgt einen höheren Grad von Hitze, bei Braunkohle darf eine Temperatur von 70 bis 90° nicht überschritten werden.

Schutzkerzen mit unterbrochener Brennfähigkeit nach N. Löw (D.R.P. No. 64 854). Kerzen, deren Docht vor dem Gusse mit Brennhindernissen in der Weise versehen wird, dass die Hindernissstellen entweder mit nicht brennbarem Material getränkt, oder dass der Docht stellenweise mit fest angepressten Metallhülsen oder Röhrchen versehen wird, damit die Flamme an diesen Stellen von selbst verlischt.