

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 22.

Die Einwirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene Bleisorten.

Von

G. Lunge und Ernst Schmid.

[Schluss von S. 642.]

III. Versuche über plötzlichen, starken Angriff der Schwefelsäure auf Blei bei höheren Temperaturen.

Hierüber haben früher schon Hasenclever (Ber. d. deutsch. ch. Ges. 1872, 502) und namentlich Bauer berichtet (Ber. d. deutsch. ch. Ges. 1875, 210); Mallard (Bull. Soc. Chim. 1874, II, 114) hat dem nichts Erhebliches hinzugefügt. Bauer fand, dass reines Blei durch Schwefelsäure bei 230 bis 240° plötzlich und stürmisch in Sulfat umgewandelt wird. Legirungen mit 5 bis 10 Proc. Antimon lösten sich langsam und stetig, zuletzt bei etwa derselben Temperatur. Dagegen werden Legirungen mit nur 1 Proc. Antimon oder 1 Proc. Kupfer erst bei 250° stärker angegriffen und bei 280° völlig gelöst; andererseits bewirkt 0,73 Proc. Wismuth das Eintreten des stürmischen Angriffs auf Blei schon bei 160°.

Es liegt in dieser plötzlichen, stürmischen Reaction eine ganz andere Erscheinung als die gewöhnliche allmähliche Gewichtsabnahme des Bleies vor, die mit der letzteren gar nicht gleiche Ursachen zu theilen braucht, aber vielleicht gerade die von Hasenclever und Hochstetter beobachteten plötzlichen Zerstörungen von Schutzblechen und Pfannen erklären könnte. Die Sache schien uns daher wichtig genug, um genauer untersucht zu werden, worüber nun berichtet werden soll. Wir glaubten hier die Versuche auf reine Schwefelsäure beschränken zu können.

Concentrirtre Schwefelsäure (1,842) wirkt auf reines Weichblei (No. II) anfangs sehr schwach. Bis zu 175° entwickeln sich nur sehr wenige Gasblasen, auch bis 220° kaum mehr. Von da ab werden sie grösser, und bei 260° löst sich das Blei momentan unter heftigem Aufschäumen vollständig auf, unter Bildung von Schwefeldioxyd und freiem Schwefel. Unter-

bricht man die Wärmezufuhr bei Eintritt der Reaction, so geht diese doch fort und die Temperatur steigt auf 275°.

Das mit 0,2 Proc. Kupfer legirte Weichblei zeigt erst bei 260° deutliche Gasentwickelung, die bis zum Siedepunkt (310°) etwas zunimmt; beim Sieden löst sich das Blei sehr langsam auf; jene stürmische Reaction tritt nie auf.

Das mit 1,0 Proc. Antimon legirte Weichblei zeigt bei 175° schwache, bei 225° stärkere, von da aber immer mehr zunehmende Gasentwickelung, bei 275 bis 280° tritt dieselbe stürmische, momentane Auflösung wie beim reinen Weichblei ein, mit Auftreten von SO₂ und S.

Lässt man verdünnte Schwefelsäure mit Blei kochen, so concentrirt sich natürlich die Säure, und der Siedepunkt steigt fortwährend. Man findet hierbei, dass das reine Weichblei sich bei 280°, das mit 1 Proc. Antimon legirte erst bei 300° plötzlich in Sulfat umwandelt, also in beiden Fällen um 20° höher, als wenn man gleich mit concentrirter Säure anfängt.

Diese Versuche zeigten, dass die plötzliche, heftige Reaction der Säure auf Blei durch 1 Proc. Antimon ein wenig verzögert, durch 0,2 Proc. Kupfer wirklich aufgehoben wird. Um aber nun ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob dieselben Zusätze eine entsprechende Verbesserung der Qualität des Bleies auch bei den unter dem Reactionspunkt gelegenen Temperaturen hervorbringen, waren besondere, wiederum auf Gewichtsabnahme gegründete Versuche erforderlich. Es war ja immerhin möglich, dass bei Temperaturen über 200°, wie sie zwar normaler Weise in Blei-Concentrationspfannen nie vorkommen werden, aber doch ausnahmsweise einmal vorkommen könnten, die Verhältnisse anders als bei den früheren, nur bis 200° gehenden Versuchen herauskommen würden.

Es wurden erhitzt:

1. je 5 Prob. Weichbl. u. 5 Prob. antimonh. Blei b.	220°
2. - 5 - - 5 - kupferh. -	240°
3. - 5 - - 5 - - -	235°.

Die Erhitzung geschah immer in offenen Kolben mit reiner Schwefelsäure von 1,66 spec. Gew. (Siedep. 180°), die sich dabei natürlich weiter concentriren konnte, minde-

stens bis zum spec. Gew. 1,774 (63° B.), und zwar bei den drei verschiedenen Serien, also je 10 Proben, gleichzeitig in demselben Glycerinbade. Folgendes sind die Versuchsmittel:

a) Weichblei und Bleiantimonlegirung.

Dauer der Einwirkung: 10 Stunden bei 220° bis 225° .

Spec. Gew. der Endsäure: 1,77 bei 10° .

Anzahl der Versuche: 10.

Art des Bleies	Gewichtsverlust in mg pro qm	Gewichtsverlust in g pro qm	Verhältniszahl $\frac{22,43}{22,43} = 100$
Weichblei II	22,43	224,3	100
Dasselbe + 1,0 Proc. Sb	597,51	5975,1	2664

b) Weichblei und Bleikupferlegirung.

a) Dauer der Einwirkung: 9 Stunden bei 240° bis 255° .

Spec. Gew. der Endsäure: 1,81.

Anzahl der Versuche: 10.

Art des Bleies	Gewichtsverlust in mg pro qm	Gewichtsverlust in g pro qm	Verhältniszahl $\frac{21,62}{21,62} = 100$
Weichblei II	575,25	5752,5	2661
Dasselbe + 0,2 Proc. Cu	21,62	216,2	100

b) Dauer der Einwirkung: 10 Stunden. Versuchstemperatur bis 235° .

Spec. Gew. der Endsäure: 1,79.

Anzahl der Versuche: 10.

Art des Bleies	Gewichtsverlust in mg für 1 qm	Gewichtsverlust in g für 1 qm	Verhältniszahl
Weichblei II	272,47	2724,7	1703
Dasselbe + 0,2 Proc. Cu	16,00	160,0	100

Hiermit ist deutlich dargethan, dass die von Bauer und Hochstetter angewendete Prüfungsmethode kein Maass für die Güte eines Bleies ist; sie zeigt uns blos, dass gewisse Metalle die stürmische Auflösung des Bleies beschleunigen oder verzögern. Die Befürchtung, das reine Blei möchte sich gleich über 200° lösen, ist grundlos. Bis zu 225° , einer Temperatur, die gewiss in Concentrationspfannen nie erreicht wird, hält sich das reine Blei verhältnismässig gut. Von hier an wird der Einfluss der Schwefelsäure dagegen so stark, dass für reinstes Weichblei diese Temperatur (225°) die Grenze ist. Das Antimonblei wird ungeachtet seiner höheren Zersetzungstemperatur bei 225° schon 26,5 mal mehr angegriffen als Jungfernblei. Interessant ist das Verhalten der Kupferlegirung. Wie oben gezeigt, konnte dem Kupfer für Temperaturen bis 200° keine verbessende Eigenschaft nachgewiesen werden, erst bei

200° trat eine Verbesserung ein, aber nur bei reiner Säure. Dieser günstige Einfluss des Kupfers tritt nun bei hohen Temperaturen in ganz bedeutendem Maasse auf. Bei 235° ist die Kupferlegirung schon 17mal widerstandsfähiger als Jungfernblei, bei 255° dagegen schon 26,5 mal.

Die Schlussfolgerungen des letzten Abschnittes sind daher wie folgt zu ergänzen:

Bei der Einwirkung von reiner Schwefelsäure auf Blei bei Temperaturen über 200° sind Bleikupferlegirungen von 0,1 bis 0,2 Proc. Cu-Gehalt dem reinen Weichblei vorzuziehen, während Antimon äusserst schädlich ist.

Diesem merkwürdigen Verhalten des Kupfers, nur bei hoher Temperatur günstig zu wirken, ist jedenfalls auch die Thatsache zuzuschreiben, dass die früher probirte Antimonbleilegirung mit 18 Proc. Sb bei 200° weniger angegriffen wurde als das Hartblei mit 1,8 Proc. Sb. Die erstere Sorte enthält 0,14 Proc. Cu, die letztere dagegen blos 0,05. Bei Nitrose tritt dagegen dieses Verhältniss nicht mehr auf; ein neuer Beweis, dass sich die Bleikupferlegirungen gegen Nitrose auch in der Hitze nicht besser halten als reines Weichblei.

Die jetzt beschriebenen Beobachtungen werfen nun mehr Licht auf die von Hochstetter beobachteten Erscheinungen. Wir sehen, dass wirklich reines Jungfernblei sich sicher bei 200° nicht schon deformirt hätte, wie er es angibt. Sein Blei enthielt aber Wismuth; bei einer Probe gibt er den Gehalt daran = 0,049 Proc. an. Er selbst hatte aber eine Verschlechterung des Bleies schon durch 0,01 Proc. Wismuth beobachtet, und alle anderen Forscher schreiben dem Wismuth eine ähnlich schädliche Rolle zu; wir haben ja oben erwähnt, dass 0,7 Proc. Bi nach Bauer die Temperatur der plötzlichen Umwandlung des Bleies in Bleisulfat von 240° auf 160° herabdrückten. Bei den mit Antimon und besonders den mit Kupfer legirten Proben seines „Jungfernbleis“ wirkten diese Metalle in der von Bauer und uns beobachteten Weise erhöhend auf die Reactionstemperatur, also die schlechte Wirkung des Wismuths compensirend ein. Wo diese Compensation nicht vorhanden war, konnte wohl einmal, wenn auch nur auf ganz kurze Zeit, die Temperatur bis auf den Grad steigen, wo die plötzliche Zersetzung eintritt, einen Grad, der bei seinem „Jungfernblei“ vielleicht noch unter 200° lag.

Wenn man Bleipfannen nach dem Gegenstromprincip betreibt, also so, dass das Feuer unter der stärksten Pfanne liegt und diese zugleich die heisste wird, da kann

denn doch die Temperatur einmal auf eine Höhe kommen, bei der jene plötzliche Reaction eintritt. In solchen Fällen wäre es allerdings räthlich, das Blei mit 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer zu legiren, um die beschriebene Schutzwirkung gegen stürmischen Angriff zu erzielen, wenn auch der langsame Angriff dadurch kaum verändert wird. Man wird aber in Obigem einen neuen Grund für die Ansicht vieler erfahrener Fabrikanten sehen, dass man bei Schwefelsäurepfannen (wie auch bei Platinkeesseln) nicht nach dem Gegenstromprincip arbeiten, sondern das Feuer zuerst unter den schwächeren Pfannen, und dann erst unter den starken wirken lassen solle, weil eben sonst die allzuschnelle Abnutzung der letzteren viel schlimmer als der Mehrverbrauch an Brennmaterial im anderen Falle ist.

Man muss übrigens sehr dagegen warnen, Hochstetter's Rath zu befolgen, wonach man das Jungfernblei mit älterm Blei umschmelzen solle, um ihm den schützenden Gehalt an Kupfer zu geben. Hierbei könnte leicht so viel Zinn, Wismuth, Antimon u. s. w. in's Blei gelangen, dass dasselbe nicht verbessert, sondern sehr verschlechtert werden würde.

IV. Einfluss eines Sauerstoffgehaltes auf die Angreifbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure.

Man findet in Fachkreisen die Meinung, dass die Angreifbarkeit eines Bleies durch Schwefelsäure im Zusammenhange mit dessen Gehalt an Sauerstoff, d. h. an Oxyden, stehe. Irgend welche Belege für diese Ansicht scheinen nicht zu existiren, und stellen wir uns die Aufgabe, diese Frage aufzuklären. Hierbei stellte es sich als erste Nothwendigkeit heraus, eine genaue Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Blei zu ermitteln, was längere Arbeit und eine grosse Zahl von Vorversuchen und Hauptversuchen erforderte. Wir werden über den rein analytischen Theil dieses Gegenstandes an anderem Orte berichten und bemerken hier nur, dass der Sauerstoff durch Leiten von vollkommen reinem Wasserstoff über und durch das geschmolzene Blei und Bestimmung des gebildeten Wassers ermittelt wurde, wozu die Construction eigener Apparate und die Anwendung ganz besonderer Vorsichtsmaassregeln erforderlich war.

Es stellten sich dabei folgende Sauerstoffgehalte heraus:

Reines Weichblei No. II	0,00237 Proc. O
Dasselbe mit 0,02 Proc. Sb	0,00363
- - 0,02 - Cu	0,00250
- - 0,10 - -	0,00343
- - 0,20 - -	0,00566
- - 1,00 - -	0,03661

Die kupferreicherden Legirungen sind also etwas reicher an Sauerstoff, dessen Menge geradezu mit der des Kupfers steigt, aber ausser der 1 proc. Legirung, deren Abnormität schon früher gekennzeichnet worden ist, immer in äusserst geringen Grenzen bleibt.

Es wurden nun zahlreiche Versuche angestellt, um den Sauerstoffgehalt auf künstlichem Wege zu vergrössern, durch vielfaches Umschmelzen, zum Theil mit Durchleiten von Luft, wobei natürlich immer eine Menge Bleiglätte gebildet wurde. Das geschmolzene Metall wurde immer in Gypsformen zu Barren gegossen und diese zu Tafeln ausgewalzt. Die Sauerstoffbestimmungen zeigten dann:

a) Ursprüngliches Weichblei	0,00237 Proc.
b) Dasselbe 1 Mal umgeschmolzen	0,00131
c) - 10 -	0,00224
d) - 5 Minuten lang mit Luftsstrom behandelt	0,00328
e) - 20 Minuten lang mit Luftsstrom behandelt	0,00499

Wir sehen, dass durch das Umschmelzen das Blei sogar sauerstoffärmer wird, augenscheinlich, indem die fremden Metalloxyde an die Oberfläche steigen und in das Gerätschaft gehen. Verbindet man mit dem Umschmelzen das Durchleiten eines kräftigen Luftstromes, so kann man die Menge des Sauerstoffs etwas, aber doch nur sehr unbedeutend vermehren.

Aus den Blechen a bis e wurden nun wieder Versuchsplättchen hergestellt und diese wie früher mit concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden bei 150° behandelt und der Gewichtsverlust bestimmt. Von jeder Sorte wurden 4 Proben gemacht; es folgen hier die Zahlenmittel.

Sauerstoffgeb. Proc.	Verlust in g pro qm	Verhältniss
a) 0,0024	89,5	100
b) 0,0013	100,9	113
c) 0,0022	113,4	126
d) 0,0033	107,9	121
e) 0,0050	109,5	122

Es erhellt sofort, dass die Angreifbarkeit des Bleies mit dessen Sauerstoffgehalt, der überdem nur in sehr engen Grenzen schwankt, in keinem Zusammenhange steht. Der Umstand, dass die Sorte a, deren Sauerstoffgehalt ja keineswegs der geringste ist, etwas weniger als die anderen angegriffen wird, hängt jedenfalls damit zusammen, dass diese Sorte, das ursprüngliche Weichblei No. II, im Grossen und unter bedeutend grösserem Drucke ausgewalzt war, als die von uns selbst hergestellten und ausgewalzten Sorten b bis e, und deshalb physikalisch dichter als diese war.

V. Angreifbarkeit des Bleies durch höchst concentrirte und rauchende Schwefelsäuren.

Diese Versuche wurden in einem eigens construirten Apparate vorgenommen, einem Kolben, dessen Hals mit einer aufgeschliffenen Kappe *a* und einer Art von Sandverschluss *c* versehen war, um Kautschuk oder andere organische Substanzen zu vermeiden (Fig. 332). Da es sich natürlich nicht mehr um Widerstand gegen höhere Temperaturen handeln konnte, bei denen sich außerdem die Zusammensetzung der Säuren durch Entweichen von Schwefeltrioxyd während des Versuches zu stark geändert hätte, so wurde stets bei 50° gearbeitet.

Zu den Versuchen wurde verwendet:
a) concentrirte reine Schwefelsäure von 1,84 als Controlsubstanz, b) sogenanntes „Monohydrat“, durch das Gefrierverfahren dargestellt, aber schon längere Zeit aufbewahrt und daher etwas wasserhaltig; c) bis g) verschiedene rauchende Schwefelsäuren, von 10 bis 45 Proc. SO₃ enthaltend.

Alle Säuren wurden genau analysirt, und 10 Stunden bei 50° auf das Blei wirken gelassen. Es folgen hier die Resultate:

Gesamtanzahl der Versuche 42.

Art der Säure	Gehalt an SO ₃ Proc.	Gehalt an H ₂ SO ₄ Proc.	Gewichtsverlust in g für 1 qm	Verhältniszahl 64,0 = 100	Versuchsanzahl
Concentrirtre Schwefelsäure	79,30	96,57	64,0	100	6
Monohydrat (technisch)	80,69	98,85	867,5	1356	6
Monohydrat (absolutes)	81,63	100,0	1300,0	2031	graph. interpolirt
Oleum	83,49	10,11	1899,6	2968	6
-	85,31	20,02	2052,5	3207	6
-	87,10	29,77	2008,8	3139	6
-	88,92	39,68	1801,5	2815	6
-	89,90	45,01	1649,7	2578	6

Wenn man diese Resultate graphisch darstellt (Tafel in der Dissertation), so findet man, dass der Angriff der Säure auf das Blei zunächst in gerader Linie und zwar äusserst schnell steigt. Das „schon etwas veränderte Monohydrat“ mit 98,85 Proc. H₂SO₄ greift schon 13½ mal so stark an wie englische Schwefelsäure von 96,57 Proc. Das von den Fabriken direct gelieferte Monohydrat würde schon etwa 20 mal so stark wirken. Den Höhepunkt erreicht die Curve bei etwa 20 prozentigem Oleum (d. h. 80 Proc. H₂SO₄, 20 Proc. SO₃), wobei der Angriff 32 mal stärker als bei 96 prozentiger Schwefelsäure ist. Darüber hinaus sinken die Mittelwerthe wieder anfangs kaum merk-

lich, während die hier ziemlich stark von einander abweichenden Einzelversuche zuweilen bis zu derselben Höhe gehen. Man kann dies daraus erklären, dass bei den schwächeren Oleumsorten das gebildete Bleisulfat sich pulverförmig von der Bleioberfläche ablöste, bei den hochprozentigen Sorten aber sofort compacte, dichte Schichten

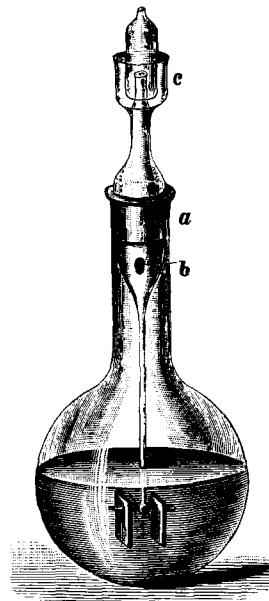


Fig. 332.

bildete, die sich von Zeit zu Zeit ablösten und zu Boden sanken, aber inzwischen den Angriff der Säure abschwächten. Wäre die Säure in Bewegung erhalten worden, so würden jedenfalls die hochprozentigen Oleumsorten viel stärker angegriffen haben als in der Ruhe.

VI. Einwirkung von Salpetersäuren auf Blei.

Bekanntlich wird Blei von verdünnter Salpetersäure leicht und schnell aufgelöst, während concentrirte Säure es wenig angreift, augenscheinlich in Folge der Bildung eines Überzuges von Bleinitrat, das zwar in Wasser oder verdünnten Säuren, aber nicht in concentrirter Salpetersäure löslich ist. Man kann deshalb Blei zu Gefässen, Röhren u. dgl. für concentrirte Salpetersäure benutzen, und geschieht dies auch in der Technik längst. Versuche über die wirkliche Abnutzung des Bleies hierbei, und über die Grenzen der Concentration, bis zu denen es thunlich ist, scheinen aber bisher noch nicht veröffentlicht worden zu sein, und mögen hier folgen.

Unsere Versuche wurden mit der reinsten uns zu Gebote stehenden Bleisorte, dem Weichblei II, in der früher genau beschriebenen Weise bei Luftabschluss angestellt. Als

Säuren dienten chemisch reine, von niederen Stickoxyden so gut wie freie Salpetersäuren von verschiedener Stärke, ferner rothe rauchende Salpetersäure, und zur Vergleichung auch concentrirte Schwefelsäure (1,84), sogenanntes Schwefelsäuremonohydrat (s. o.), und Gemische von letzterem mit dem gleichen Volum von reiner und von rauchender Salpetersäure. Folgendes sind die Mittelergebnisse der 64 Versuche, die 30 Tage lang dauerten:

Art der Säure	Reine Salpetersäuren												HNO ₃ roth rauchend	H ₂ SO ₄ conc.	H ₂ SO ₄ Monohydrat	Monohydrat + gl. Vol.	
	HNO ₃ v. 1,498	HNO ₃ v. 1,520															
Spec. Gewicht Gehalt an HNO ₃ nach Lunge & Rey in Proc.	1,210	1,262	1,305	1,330	1,348	1,371	1,404	1,425	1,458	1,480	1,498	1,520	1,841	—	—	—	
Gewichtsverlust g pro qm	33,82	41,64	48,26	52,37	55,45	59,57	65,09	70,98	79,33	86,05	93,10	—	96,57	98,85	—	—	
Verhältnisszahl 194,9 = 100	3710,8	1803,8	900,1	552,0	397,9	261,1	194,9	195,8	516,0	733,5	378,4	699,0	342,7	4042,1	38,2	35,0	
	1904	926	462	283	204	134	100	100,5	265	376	194	354	176	2074	20	18	

Die „Verhältnisszahl“ bedeutet, dass der absolute Werth der für den geringsten Angriff von Salpetersäure gesetzten Einheit von 100 = 194,9 g Gewichtsverlust pro qm Blei-fläche bei einer Einwirkung von 30 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur ist.

Bei graphischer Auftragung dieser Ergebnisse auf ein Curvennetz finden wir zuerst ein ziemlich regelmässiges Sinken des Angriffes, schnell vom spec. Gew. 1,2 bis 1,3, dann langsamer bis 1,4; das Minimum ist bei 1,404 spec. Gew. oder 65,1 Proc. HNO₃, und dies bleibt bis 1,425; die Curve steigt aber dann wieder an, so dass bei 1,480 der Gewichtsverlust das 3 $\frac{1}{2}$ fache des Minimums beträgt; darüber hinaus werden die Resultate unregelmässig. Diese Zunahme des Angriffes bei concentrirteren Säuren kann man vielleicht so deuten, dass hier der durch die Schwerlöslichkeit des Bleinitratis gewährte Schutz durch die stärkere chemische Wirk-samkeit der Säure mehr als compensirt wird; vielleicht kommt es auch daher, dass die stärksten Säuren nicht mehr so frei von Untersalpetersäure (bez. salpetriger Säure) zu halten waren, die den Angriff verstärken mag (vgl. Veley, J. Soc. Chem. Ind. 1891, 211). Die Unregelmässigkeiten über 1,480 hinaus lassen sich allerdings kaum auf ein-fachem Wege erklären.

Die Tabelle zeigt, was wohl vielen un-erwartet sein wird, dass Blei in der Kälte von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure erheblich stärker als von Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. angegriffen wird; das „Mono-hydrat“ von 98,85 Proc. wirkt sogar 20 mal so stark als jene Salpetersäure. Dagegen

ist höchst auffallenderweise der Angriff eines Gemisches von stärkster Schwefelsäure mit stärkster (reiner oder rauchender) Sal-petersäure äusserst gering, nämlich $\frac{1}{200}$ desjenigen der entsprechenden Schwefelsäure, oder $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{15}$ desjenigen der entsprechenden Salpetersäure. Die Sache lässt sich aber doch erklären. Die Wirkung der stärksten Schwefelsäure, die jedenfalls mit auf ihrem grös-seren Lösungsvermögen für Bleisulfat beruht, wird durch Verdünnung mit dem aus der

Salpetersäure hinzukommenden Wasser ab-geschwächt, und zwar, wie wir eben gesehen haben, gleich sehr stark. Andererseits be-wirkt gerade die Umwandlung des Bleinitratis in Bleisulfat die Entstehung einer so dichten Schutzdecke, dass auch die Salpetersäure nicht zur vollen Wirkung kommen kann. Auch wird die concentrirte Schwefelsäure alle vorhandene oder entstehende salpetrige Säure in Nitrosylschwefelsäure umwandeln und damit die nach Veley geradezu nötige Wirkung der freien salpetrigen Säure auf-heben.

Die beschriebene Untersuchung hat also gezeigt, dass Salpetersäure etwa vom spec. Gew. 1,37 aufwärts in der Kälte in bleiernen Gefässen behandelt werden kann. Am wenigsten leidet das Blei zwis-schen 1,40 und 1,425; doch auch stärkere Salpetersäuren greifen in der Kälte das Blei kaum mehr als gewöhnliche concentrirte (96 prozentige) Schwefelsäure und viel we-niger als höchst concentrirte Schwefelsäure an. Gemenge von stärkster Schwefel-säure und stärkster Salpetersäure sind in der Kälte von minimaler Wirkung auf Blei. Solche Gemische, wie sie für die Darstellung von Nitrocellulose und Ni-troglycerin gemacht werden, kann man also ebenso unbedenklich in Blei, wie in Eisen manipulieren.

VII. Einwirkung von nitrosen Säuren von ver-schiedener Concentration und verschiedenem Sal-petersäuregehalt auf Blei.

Bekanntlich ist die Säure in den letzten Theilen eines Bleikammer-Systemes immer

nitros, d. h. sie enthält Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) in Lösung, und dies darf auch gar nicht anders sein, wenn nicht der Kammerbetrieb sofort den schwersten Calamitäten verfallen soll³⁾. Man weiss nun schon längst, dass in der letzten Kammer eines Systemes eine bestimmte Verdünnung nicht überschritten werden darf, wenn die Haltbarkeit der Kammer nicht sehr leiden soll. Man hat dies wohl stets der Bildung von freier salpeteriger Säure und deren theilweise Übergang in Salpetersäure zugeschrieben; an positiven Versuchen fehlt es aber auch hier, und sollen solche nun beschrieben werden.

Da die früheren Versuche gezeigt hatten, dass für Bleikammern das reinste Blei das beste ist, so wurden die neuen Versuche nur mit Weichblei angestellt, die erste Serie mit No. I, die zweite mit No. II.

Bei der ersten Versuchsserie versetzte man behufs Darstellung der Versuchssäuren reinste concentrirte Schwefelsäure mit Kammerkrystallen, verdünnte diese Nitrose mit Wasser auf das spec. Gew. 1,700 und bestimmte ihren Gehalt an salpeteriger Säure durch Chamäleon; durch Zusatz einer berechneten Menge freier Säure von 1,700 stellte man die Nitrose auf 1,0 Proc. N₂O₃-Gehalt. Hieraus wurden nun durch Verdünnung mit Eis, wobei auch die Säure in einer Kältemischung stand, Säuren von nahezu 1,5 bis 1,4 bis 1,3 spec. Gew. dargestellt. Durch die niedrige Temperatur (circa + 5°) während der Verdünnung sollte die Zersetzung der salpetrigen Säure und das Entweichen von Stickoxyd möglichst verhindert werden. Eine weitere Versuchssäure wurde erhalten durch Zusatz von etwas freier Salpetersäure zu der Säure von 1,3. Von sämmtlichen Säuren wurde das spec. Gewicht bei 15°, sowie der Gehalt an N₂O₃ und HNO₃ durch Chamäleon und Nitrometer genau ermittelt.

Das Blei wurde in frisch gewalztem Zustande angewendet; die genau gemessene Oberfläche der Plättchen betrug durchschnittlich 3,8 qc. Die sich ergebenden Gewichtsverluste sind alle auf 1 qm Oberfläche umgerechnet worden. Die Ausführung der

³⁾ Es ist geradezu unbegreiflich, dass der Verfasser des Artikels „Schwefelsäure“ in dem 1892 erschienenen Handbuch der anorganischen Chemie von Dammer trotz meiner und aller anderen irgend competenten Chemiker Beweisführung sich den geradezu unsinnigen Satz Raschig's angeeignet hat, dass in einer normal arbeitenden Kammer die Nitrosulfosäure (= Nitrosylschwefelsäure) nicht existenzfähig sei, während doch umgekehrt eine normal arbeitende Kammer ohne ganz grosse Mengen jener Verbindung gar nicht denkbar ist! G. L.

Versuche geschah in dem früher beschriebenen Kolben Fig. 1 bei Luftabschluss. Jeder Kolben enthielt zwei Proben und je fünf solcher Kolben wurden im gemeinsamen Wasserbade auf 50° erhitzt, während in der Nacht die Erwärmung unterbrochen war; sämmtliche Proben waren dadurch genau gleichen Umständen ausgesetzt. Bei der ersten Versuchsreihe dauerte die Einwirkung 20 Stunden bei 50° und 14 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, bei der zweiten Reihe 60 Stunden bei 50° und 70 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Folgendes waren die Ergebnisse:

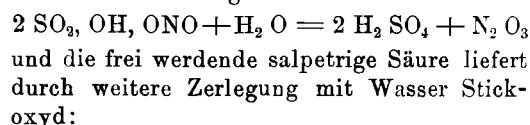
Erste Versuchsreihe.

Spec. Gewicht der Säuren	1,710	1,500	1,395	1,300	1,300
Geh. an N ₂ O ₃ in Proc.	0,958	0,561	0,322	0,267	0,259
Geh. an N ₂ O ₅ in -	0,062	0,169	0,254	0,212	1,974
Gewichtsverlust in g pro qm a	12,8	5,3	8,5	19,3	68,6
Ebenso b	—	4,8	8,4	17,1	59,2
Mittelwerth in g pro qm	12,8	5,1	8,5	18,2	63,9
Verhältnisszahl. Absoluter Werth der Einheit: 100 = 5,1 g					
pro qm	251	100	167	357	1253

Zweite Versuchsreihe.

Spec. Gewicht der Säuren	1,710	1,500	1,395	1,300	1,300
Geh. an N ₂ O ₃ in Proc.	0,958	0,561	0,322	0,267	0,259
Geh. an N ₂ O ₅ in -	0,062	0,169	0,254	0,212	1,974
Gewichtsverlust in g pro qm a	24,7	9,3	14,9	23,8	86,6
Ebenso b	28,5	7,7	14,3	24,6	103,4
Mittelwerth in g pro qm	26,6	8,5	14,6	24,2	95,0
Verhältnisszahl. Einheit: 100 = 8,5 g	313	100	172	285	1118
Mittel der Verhältnisszahlen in Versuchsreihe 1 und 2	282	100	170	321	1186

Man bemerkt, dass sich das Verhältniss der N₂O₃ zu N₂O₅ mit der Verdünnung ändert; N₂O₃ nimmt ab, während N₂O₅ zunimmt. Mit Wasser zersetzt sich die Nitrose nach der Gleichung:



Das Stickoxyd entweicht und bildet bei der Berührung mit Luft die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure.

Bei den Säuren 1,395 und 1,300 ist aber das Verhältniss der Stickstoffsäuren zu einander gleich, die Säure von 1,300 ist daher der Zusammensetzung nach blos eine Verdünnung der Säure 1,395.

Die Zunahme der Salpetersäure hängt also wesentlich von dem Vorhandensein von unzersetzter Nitrosylschwefelsäure ab, welche letztere bei der Zersetzung mit Wasser, trotz der Kühlung, Wärme abgibt, wodurch die Spaltung der frei werdenden salpetrigen Säure eingeleitet wird. Dass wir bei der Säure 1,395 die Concentration überschritten haben, wo die Nitrose noch bestehen kann, beweist der Umstand, dass bei der Säure 1,300 keine weitere Salpetersäure mehr entstanden ist, die Temperatur also tief genug blieb, um die Spaltung der N_2O_3 zu verhindern. Bei beiden Säuren zeigte sich die freie salpetrige Säure durch die grüne Färbung der Säure 1,395 und die tiefblaue Färbung der Säure 1,300.

Was den Angriff auf Blei anbelangt, so hat eine Verdünnung der Nitrose mit Wasser zunächst noch keinen schädlichen, sondern im Gegentheil bis zu einem gewissen Punkte einen nützlichen Einfluss. Am geringsten ist der Angriff beim spec. Gewichte 1,5, also um die gewöhnliche Stärke der Kammeräsüre herum. Bei 1,4 spec. Gewicht, wo auch schon erheblich mehr Salpetersäure (oder bei Annahme der Theorien von Millon und Veley mehr freie salpetrige Säure) gebildet ist, ist der Angriff schon stärker, und bei 1,3 spec. Gewicht überschreitet er denjenigen der starken Nitrose von 1,71. Ein direchter Zusatz von ein wenig freier Salpetersäure zu der schwachen Säure bringt sofort deren Einwirkung auf das Blei auf den fast vierfachen Betrag.

Um aus diesen zwei Versuchsreihen definitive Schlüsse zu ziehen, schienen uns dieselben nicht ausführlich genug. Einestheils sind die Intervalle der spec. Gewichte der einzelnen Säuren zu gross und anderntheils kamen Säuren zur Verwendung, deren Gesamtstickstoff, weil aus einer Anfangssäure durch Verdünnen mit Wasser hergestellt, immer kleiner wurde. Bei gleichem Stickstoffgehalte aller Säuren könnte möglicherweise das Minimum des Angriffs einer specifisch schwereren Säure zukommen. Daher wurden nun weitere Versuche angestellt, wie folgt.

Es wurden zunächst unter besonderen Vorsichtsmaassregeln durch Mischung von reiner Schwefelsäure und reiner Salpetersäure acht Säuren von verschiedenem spec. Gewicht, aber sämmtlich genau 0,1 Proc. N (als HNO_3) enthaltend, dargestellt, die in der folgenden

Tabelle mit A bis H bezeichnet sind. Ferner acht Säuren von verschiedenen spec. Gewichten, ebenfalls mit genau 0,1 Proc. N, wovon aber möglichst viel im Zustande von Nitrosylschwefelsäure vorhanden war (R bis Z). Endlich acht Säuren, enthaltend 0,05 N als HNO_3 und 0,05 N als SO_5NH , dargestellt durch Mischen gleicher Volumina der beiden ersten Gruppen (I bis Q). Im Ganzen also 24 Säuren, die in der Kälte genau 0,1 Proc. N enthielten, und von denen je 3 das gleiche spec. Gewicht hatten. Man liess sie alle einen Tag in der Kälte stehen und erwärmte dann noch 10 Stunden auf 65 bis 70°, damit die unvermeidliche Zersetzung beendet wäre, ehe die Versuche über Einwirkung auf Blei begonnen würden. Hierauf wurden in allen Säuren genau, und zwar doppelt, das N_2O_3 und N_2O_5 bestimmt und die Versuche nun in der Art begonnen, dass man alle Säuren auf Blei bei 65 bis 70° (als der Temperatur der ersten Kammer) 70 Stunden, daneben noch 150 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (nämlich in den Abend- und Nachtstunden) einwirken liess. Für jede Säure wurden drei Erlenmeyerkolben der in Fig. 1 gezeigten Art genommen, deren jeder 300 cc Säure und zwei genau gemessene und gewogene Plättchen von Weichblei No. II enthielt. Alle 72 Kolben wurden gemeinschaftlich auf einem mit Dampf geheizten Sandbade erhitzt. Die folgende Tabelle gibt die Analysen der Säuren und die Mittelwerthe der Gewichtsverluste von je 6 Einzelbestimmungen. Zur Erleichterung der Übersicht sind immer die 3 Säuren von gleichem spec. Gewicht unter einander gestellt. Die Einheit 100 wurde für den bei der Säure U beobachteten Minimalangriff = 11,4 g für 1 qm Bleifläche gewählt.

Die Verhältnisse werden hier sehr complicirt durch den Umstand, dass die Stickstoffsäuren nichts weniger als stabil sind. Deutlicher als durch die Tabellenzahlen werden sie durch die in der Dissertation gezeichneten Curven. Man kann hieraus folgende Schlüsse ziehen:

Wenn man einer verdünnten Schwefelsäure etwas Salpetersäure zusetzt, so verflüchtigt sich diese ein wenig beim Erwärmen; es bildet sich aber keine merkliche Menge von Nitrosylschwefelsäure, bis die Concentration der Säure über 1,5 steigt, also über diejenige von „Kammeräsüre“. Von diesem Punkte aber wird (durch Entweichen von Sauerstoff) die Bildung von Nitrose immer stärker, je concentrirter die Säure ist, so dass bei 1,768 die HNO_3 fast ganz verschwindet. Umgekehrt bildet sich aus Nitrosylschwefelsäure bei verdünnten

T a b e l l e.

Art der Säure	Spec. Gewicht bei 15° C.	Gesammt-N in Proc.	N des N ₂ O ₃ in Proc.	N des N ₂ O ₅ in Proc.	Gewichtsverlust in g für 1 qm	Verhältniszahl 11,4 = 100
A	1,295	0,0990	0,0001	0,0989	47,6	418
I	1,301	0,0955	0,0003	0,0952	42,3	371
R	1,298	0,0971	0,0002	0,0969	43,6	382
B	1,369	0,0852	0,0004	0,0848	31,5	276
K	1,370	0,0910	0,0009	0,0901	32,7	287
S	1,365	0,0199?	0,0007	0,0191?	32,9	289
C	1,450	0,0711	0,0008	0,0714	18,1	159
L	1,441	0,0755	0,0010	0,0745	14,9	131
T	1,443	0,0733	0,0012	0,0721	16,7	146
D	1,511	0,0593	0,0018	0,0575	15,5	136
M	1,512	0,0755	0,0026	0,0729	13,4	118
U	1,512	0,0887	0,0026	0,0861	11,4	100
E	1,583	0,0496	0,0130	0,0336	14,5	127
N	1,583	0,0741	0,0338	0,0403	13,9	122
V	1,579	0,1006	0,0489	0,0517	11,6	102
F	1,649	0,0471	0,0142	0,0329	25,6	225
O	1,647	0,0723	0,0380	0,0343	43,6	382
W	1,648	0,0992	0,0583	0,0419	28,9	254
G	1,712	0,0422	0,0246	0,0176	48,0	421
P	1,713	0,0715	0,0399	0,0316	52,2	458
X	1,710	0,0991	0,0581	0,0409	43,2	379
H	1,768	0,0375	0,0309	0,0066	92,0	807
Q	1,765	0,0684	0,0421	0,0263	65,0	570
Z	1,768	0,0996	0,0595	0,0401	59,4	521

Säuren freie Salpetersäure; auch hier sind nach dem Erwärmen bei den Säuren unter 1,51 nur Spuren von N₂O₃ zu finden.

Sehr bemerkenswerth, aber entschieden erwiesen, ist es, dass bei den verdünnten Säuren (unterhalb 1,5) die salpetrige Säure, die man sich ja hier in freiem Zustande, nicht mehr als Nitrosylschwefelsäure denken muss, beim längeren Erwärmen unter Aufnahme von Luftsauerstoff theilweise in Salpetersäure übergeht. Gerade um diesen Concentrationspunkt herum, also da, wo die Nitrosylschwefelsäure in kleinen Mengen eben noch existenzfähig ist, ist der Angriff auf das Blei weitaus am schwächsten. Er steigt mit der Verdünnung und ganz entschieden proportional derselben, augenscheinlich in Folge der vermehrten Bildung von freier Salpetersäure und salpetriger Säure; von 1,5 bis 1,6 bleibt er constant, bei grösserer Concentration steigt er aber wieder und zwar weiterhin rapide, da nun die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure als solcher sich mit derjenigen der Nitrosylschwefelsäure und der Salpetersäure vereinigt. Man kann hieraus den bestimmten Schluss ableiten, dass die Säure in den Bleikammern, wo sie unvermeidlicherweise die Säuren des Stickstoffs enthält, nicht unter 1,5 und nicht über 1,6 zeigen sollte, um das Kammerblei möglichst wenig anzugreifen, was

auch mit der Erfahrung im Grossen durchaus stimmt.

Wir glauben nunmehr die Hauptergebnisse unserer Untersuchung in folgenden Sätzen zusammenfassen zu können:

1. Für weitaus die meisten Fälle ist in der Schwefelsäurefabrikation das reinste Weichblei das tauglichste Material zur Construction von Apparaten, in erster Linie für Kammern, Reservoir, Thürme u. dgl., aber auch für Concentrationspfannen, jedenfalls wenn diese so angelegt sind, dass das Feuer nicht zuerst die stärksten Pfannen trifft, also die Temperatur nie, auch nur zeitweise, auf 200° oder gar darüber steigen kann.

Das reinste Weichblei wird von verdünnter und concentrirter, von reiner und nitroser Säure weniger als alle anderen Bleisorten angegriffen, wenigstens bei Temperaturen oberhalb der gewöhnlichen bis zu 200°.

2. Ein Zusatz von ganz wenig Antimon (0,2 Proc.) ist nicht oder nicht erheblich schädlich; in der Kälte verhielt sich solches Blei sogar in manchen Fällen eher etwas widerstandsfähiger als das antimonfreie, allerdings nur in unbedeutendem Grade. Wo es darauf ankommt, dem Blei etwas mehr Härte oder Zugfestigkeit zu geben, wird man demnach einen solchen geringen

Zusatz von Antimon geben können, aber nur dann, wenn das Blei nur mit kalter Säure in Berührung kommen soll. Bei höherem Gehalte an Antimon wird das Blei viel stärker als Weichblei angegriffen und der Unterschied steigert sich enorm mit Erhöhung der Temperatur. Für der Erhitzung über gewöhnliche Temperatur ausgesetzte Apparate ist also antimonhaltiges Blei durchaus zu verwerfen. Zwar erhöht ein Gehalt von 1 Proc. Antimon die Temperatur, bei der das Blei sich stürmisch in Sulfit verwandelt, um etwa 20°; da aber diese stürmische Reaction nur bei einem ausnahmsweise hohen Gehalte an Wismuth bei Temperaturen vorzukommen scheint, wie sie im Maximum in den heissten Concentrationspfannen auftreten, und da das Kupfer eine viel bessere Schutzwirkung auch für diesen Fall ausübt, während der Antimongehalt bei der normalen Temperatur der Pfannen eine weitaus schnellere Abnutzung des Bleies hervorruft, so muss man von der Benutzung antimonhaltigen Bleies gerade auch für Concentrationspfannen durchaus abrathen. Antimonhaltiges Blei ist nur für den Fall direct zu empfehlen, wo kalte Säure in hermetisch geschlossenen Behältern aufbewahrt werden soll, wo also die Unterdrückung der bei Weichblei zu starken Gasentwicklung in Betracht kommt.

3. Kupfer lässt sich mit dem Blei nicht in grösseren Mengen homogen legiren; für die Praxis dürfte 0,2 Proc. das Maximum des Erreichbaren sein. Ein Kupfergehalt von erheblich unter 0,1 Proc. hat wenig nützlichen oder schädlichen Einfluss auf die Haltbarkeit des Bleies gegen Schwefelsäure in der Kälte; ebenso ein Gehalt bis zu 0,2 Proc. in der Wärme bis 100°. Bei 200° wird ein 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer enthaltendes Blei im Durchschnitt etwas weniger als reines Weichblei angegriffen; doch sind die Unterschiede stets gering, und gegenüber einer nitrosen Schwefelsäure meist verschwindend oder nach der entgegengesetzten Richtung gehend; es hat daher selbst für Säureconcentrationspfannen unter gewöhnlichen Umständen keinen Zweck, dem Blei einen Kupfergehalt zu geben. Hiervon gibt es jedoch eine Ausnahme, nämlich wenn das Blei (vermutlich durch einen Wismuthgehalt) die Eigenschaft der plötzlichen Zerstörung durch Schwefelsäure weit unter der dafür normalen Temperatur (260°) erhalten hat; dann vermag ein Zusatz von 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer ihm diese schädliche Eigenschaft zu bemeinden. Wenn man

also für die heissten Pfannen ganz sicher gehen will, so mag man ihnen jenen Kupfergehalt geben. Oberhalb 200° wirkt ein solcher Kupfergehalt ganz entschieden stark schützend auf die Abnutzung des Bleies ein, was für die freilich selten vorkommenden Fälle, wo Blei in Berührung mit Schwefelsäure auf solche Temperaturen erhitzt werden soll, berücksichtigt werden muss.

4. Der Gehalt des Bleies an Sauerstoff (Oxyden) ist stets sehr unbedeutend und steht in keiner Beziehung zu seiner Angreifbarkeit durch Schwefelsäure.

5. Die bei der längeren Berührung mit Schwefelsäure beobachtete Gasentwicklung steht nicht im mindesten Verhältniss zu der wirklichen Abnutzung verschiedener Bleisorten; sie ist beim Weichblei am grössten, bei dem weit mehr angegriffenen Hartblei am geringsten.

6. Der Angriff der Schwefelsäure auf Blei steigt mit der Concentration, langsam bis zu derjenigen von gewöhnlicher „englischer“ Schwefelsäure (etwa 96 proc. H_2SO_4), dann aber äusserst rapid. Schon eine Säure von etwa 99 proc. H_2SO_4 (technisches „Monohydrat“) darf durchaus nicht in Bleigefässen behandelt werden, noch weniger rauchende Säuren.

7. Salpetersäure von 1,37 bis 1,42 spec. G. greift das Blei in der Kälte nur wenig an, stärkere Säure etwas mehr, doch kaum mehr als 96 proc. Schwefelsäure; Gemische von starker Schwefelsäure und starker Salpetersäure haben äusserst wenig Einwirkung auf Blei.

8. Nitrose Schwefelsäure greift im concentrierten Zustande alle Bleisorten und bei allen Temperaturen stärker als reine Schwefelsäure an. Bei verdünnterer Säure (1,72 bis 1,76) ist der Angriff etwas schwächer als bei reiner Säure, in Folge des Entstehens einer dichten Schicht von Bleisulfat. Bei noch verdünnteren Säuren, wo sich aus der Nitrosylschwefelsäure freie salpetrige Säure und Salpetersäure bildet, ist der Angriff wieder stärker. Vergleicht man die nitrosen Säuren untereinander, so findet man, dass sie das Blei bei 65 bis 70° am wenigsten angreifen, wenn ihre Concentration zwischen 1,60 und 1,50 spec. G. liegt, also in den Grenzen, die bei richtigem Kammerbetriebe ohnehin bei der „Kammersäure“ eingehalten werden; sowohl bei concentrirteren, wie auch bei verdünnteren Säuren leidet das Blei mehr, im letzteren Falle proportional mit der vorhandenen (oder sich bildenden) Salpetersäure.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.