



Darnach können nur wenig  $\text{Sb}^{\text{O}}$ -Ionen erwartet werden. Da aber nach Messungen von Herrn Kahlenberg<sup>12)</sup> dem Körper die doppelte Molekularform zukommt, also noch mehr Stufen bis zu  $\text{Sb}^{\text{O}}$  anzunehmen wären<sup>13)</sup>, so erscheint sein Verhalten durchaus verständlich. Denn diese verdoppelte Formel kommt vorerst scheinbar nur den Antimon-salzen der Oxy-säuren in Gegensatz zu den anderen Säuren zu. Dadurch muß bei diesen

das Verhältnis  $\frac{\text{Sb}^{\text{O}}}{\text{SbX}_3}$  stark verkleinert, folglich die Menge  $\text{SbX}_3$  stark vergrößert werden, und damit steht auch die Steigerung von  $\Sigma\text{Sb}$  nach 7) im Einklang, die man bei allen Oxy-säuren bemerkt, verglichen mit anderen Säuren gleicher Affinität.

Auch hier kommt wieder in Betracht, ob die Oxy-säure ein- oder mehrwertig ist. Bei einer mehrwertigen, wie der Weinsäure, unterstützt die eigene Neigung des Säurerestes zu stufenweiser Dissoziation<sup>14)</sup> den in 10) skizzierten Vorgang. Bei einwertigen ist das nicht der Fall, hier wirkt nur die Eigenschaft des  $\text{Sb}^{\text{III}}$  dafür. Infolgedessen werden solche Salze des Antimons auch weniger beständig sein, als die mit gleichstarken mehrwertigen Oxy-säuren. Wie groß der Unterschied ist, kann beim Mangel ausreichender experimenteller Grundlagen nicht vorhergesagt werden; bei Laktaten und Glykolaten macht er sich deutlich bemerkbar.

Wohl aber folgt ohne weiteres, daß in homologen Reihen, die streng vergleichbar sind, mit dem Molekulargewichte der Säure zugleich die Zersetzlichkeit, besonders in den ersten Gliedern der Reihe steigen muß. Denn da bei der stufenweisen Dissoziation unbedingt einmal das Säureion entsteht, alle Stufen aber durch irgend welche — vorerst allerdings noch ganz unübersehbaren — Gleichgewichtsbedingungen verknüpft sind, so setzt in diesem Momente auch der in 5) gekennzeichnete Vorgang ein, der  $\text{H}^+$ -Ionen verbraucht, also nach 4), bzw. 2) den Grad der Hydrolyse und damit  $\Sigma\text{Sb}$  beeinflusst. Je stärker die Säure ist, umso geringer ist, wenn keine Komplikationen (Oxysalze) eintreten,

dieser Einfluß, und da die „Stärke“ vom Anfangsgliede jeder Reihe an sinkt, folgt unmittelbar das Gesagte daraus. Zugleich erkennt man ohne weiteres, wie Substitutionen in den Säuren (z. B.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ) wirken müssen.

Wie man sieht, sind die Einflüsse, welche die anfangs dargestellten einfachen Verhältnisse verwickelt machen, recht zahlreich; aber die Richtung, in der sie wirken, ist durchaus zu übersehen und jederzeit durch den Versuch kontrollierbar. Es gibt keinerlei „Ausnahme“! Denn in jedem Falle muß es möglich sein, sobald Widersprüche auftreten, eine neue Komponente als deren Ursache aufzufinden und entsprechend in Rechnung zu setzen. Derartige allgemeine Darstellungsweisen dürften aber wohl den eingangs erwähnten Spezialtheorien vorzuziehen sein.

Über die Versuche, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, und bei denen mich meine Herren Assistenten Dr. Walther, später Dr. Meyer in dankenswerter Weise unterstützt haben, sollen die folgenden Abhandlungen Nachricht geben.

Erlangen.

Chemisches Universitäts-Laboratorium.

## Über eine eigenartige Zerstörung von Wasserleitungsröhren.

Von Professor Dr. MARTIN FREUND.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.)

Vortrag gehalten im Bez.-Verein Frankfurt a. M. in der Sitzung am 20. Juni 1903.

In Frankfurt a. M. sind in den letzten Jahren wiederholt Brüche an Wasserleitungsröhren vorgekommen, bei welchen eine eigenartige Veränderung des Eisens beobachtet wurde.

Von dem Tiefbauamte wurde uns ein solches Wasserleitungsrohr, welches von einem in der Langestraß entstandenen Bruche herührte, übersandt, mit dem Ersuchen, die Ursache der Zerstörung festzustellen.

Gleichzeitig wurde uns ein Quantum des Erdreichs übermittelt, welches der Umgebung der Bruchstelle entnommen war.

Das Rohrstück bestand aus zwei Teilen, von denen der eine unbeweglich fest in der Muffe des anderen steckte. Nur der eine Teil war stark zerfressen und wies mehrere Löcher von Taler- bis Handgröße auf. Alle diese Löcher lagen in einer geraden Linie. Am anderen Rohrteile fand sich nur ein Loch vor, welches in derselben Linie lag. Wie die Lage des Rohrstückes in bezug auf den Verlauf dieser Linie gewesen sei, konnte das Tiefbauamt

<sup>12)</sup> Z. physikal. Chem. 17, 605 (1895).

<sup>13)</sup> Schematisch z. B.  $\text{K}_2\text{O}_2\text{Sb}_2\text{O}_4\text{R}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{O}^- > \text{Sb}_2\text{O}_4\text{R}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{O}^- > \text{Sb}_2\text{O}_4\text{R}_2 \rightarrow$

$\text{OSb}^{\text{O}}\text{OROSb}^{\text{O}}\text{OR}^{\text{O}} \rightarrow 2\text{OSb}^{\text{O}}\text{OR}^{\text{O}} \rightarrow \text{OSb}^{\text{O}} + \text{RO}_2^{\text{O}} \rightarrow \text{Sb}^{\text{O}} + \text{O}^-. \quad (10a)$

<sup>14)</sup> W. A. Smith l. c. H. M. Dawson, Chem. Centralbl. 1903, II, 412.

nicht angeben. An den Rändern der zerfressenen Stellen fand sich an Stelle von metallischem Eisen eine dichte, dunkelgraue, graphitartig sich anfühlende, weiche Masse vor. Dieselbe ließ sich mit dem Fingernagel ritzen und mit dem Messer leicht schneiden. Die Ausdehnung dieser Masse erstreckte sich etwa 1 cm weit. Zwischen den Löchern fand sich eine äußerlich ganz intakt aussehende, ca. 5 qcm große Stelle vor, welche noch den Asphaltanstrich aufwies, mit dem die Röhren vor Verwendung versehen werden. Diese Stelle gab sich durch ihren dumpfen Klang beim Beklopfen zu erkennen und erwies sich aus derselben grauen, weichen, leicht schneidbaren Masse bestehend. Bei Durchsägung verschiedener Rohrteile ließ sich ferner beobachten, daß jene graue Masse zuweilen nur an der äußeren Wandung vorhanden ist, ohne das Rohr völlig, also bis zur Wasserseite, zu durchdringen, wodurch bewiesen ist, daß die Umwandlung des Eisens von außen nach innen vor sich gegangen ist.

Die graphitartige Masse wird beim Digerieren mit Salzsäure unter lebhafter Gasentwicklung angegriffen. Das entweichende Gas besteht aus unreinem Wasserstoff, welcher den charakteristischen, beim Lösen von Gußeisen stets auftretenden und von beigemischtem flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen herrührenden Geruch besaß. Außerdem ist anfangs ein wenig Schwefelwasserstoffgas beigemischt; Kohlendioxyd war nicht nachzuweisen. Etwa ein Drittel der angewendeten Substanz bleibt beim Behandeln mit Salzsäure ungelöst zurück. Dieser Rückstand bestand aus Kieselsäure und Kohlenstoff (Graphit), nebst sehr wenig Eisen. Freies Silicium ist nicht darin vorhanden. Die Lösung enthielt reichliche Mengen von Eisen und Phosphorsäure, nebst einer sehr kleinen Quantität von Schwefelsäure; Calcium war nicht vorhanden. Quantitativ bestimmt wurde der Gehalt an Eisen, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlenstoff, und zwar auf folgende Weise.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde auf gewogenem Filter gesammelt, ein aliquoter Teil mit Flußsäure abgeraucht und die Gewichtsabnahme als Kieselsäure berechnet. Durch darauf folgendes Glühen wurde der Kohlenstoffgehalt ermittelt. Dabei hinterblieb ein geringer Rückstand, der durch Abrauchen mit Flußsäure keine Gewichtsänderung erfuhr. Derselbe bestand, wie durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat, Lösen der Schmelze und Titration mit Permanganat festgestellt wurde, aus Eisenoxyd. Die salzsaure Lösung, welche die Hauptmenge des Eisens, sowie die gesamte Phosphorsäure enthält, wurde zur

Trockne gebracht und mit Natriumkaliumcarbonat verschmolzen. In der wässrigen Lösung wurde die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, das ungelöst bleibende Eisenoxyd wurde in Säure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der Kohlenstoff, die Kieselsäure und Phosphorsäure wurden außerdem noch exakt nach den in der Eisenanalyse üblichen Methoden bestimmt und festgestellt, daß das oben beschriebene Verfahren genügend genaue Werte liefert.

Die bei 105° getrocknete Substanz enthält:

Eisen	46,18 %
Phosphorsäure ( $P_2O_5$ )	15,00 % resp. P 6,5 %
Kieselsäure ( $SiO_2$ )	20,00 % „ Si 9,3 %
Kohlenstoff	8,10 %
Nimmt man an, daß Phosphorsäure und Kieselsäure an Eisenoxydul gebunden sind, so berechnet sich aus obigen Werten folgende Zusammensetzung:	
Freies Eisen	10,4 %
$Fe_3P_2O_8$ Eisenoxydulphosphat	37,1 %
$FeSiO_3$ Eisenoxydulsilikat	44,0 %
Kohlenstoff	8,1 %
	99,6

Der hohe Gehalt der Substanz an Phosphorsäure und Kieselsäure ist auffällig, und es wird die Frage zu diskutieren sein, ob deren Menge von dem Gehalte des Eisens an Phosphor und Silicium herrühren kann.

Es ist daher auch unangegriffenes, den Rohrteilen entnommenes Eisen der Analyse unterworfen worden. In der Nähe der korrodierten Stellen wurde aus dem Rohre ein Ring von gesundem Eisen herausgeschnitten, dieser in acht gleiche Teile zerlegt, und in jedem dieser Teile der Gehalt an Kohlenstoff, Silicium und Phosphor bestimmt, und zwar nach den exakten, in der Roheisenanalyse üblichen Methoden. Irgend welcher Unterschied in der Zusammensetzung dieser acht Teile ließ sich nicht konstatieren. Der Gehalt an C, Si und P wurde im Mittel mehrerer Bestimmungen stets folgendermaßen gefunden:

C	— 2,5 %
Si	— 2,66 %
P	— 1,9 %

Das spez. Gewicht des Roheisens beträgt 7,2, das der korrodierten Masse 3,8. Hierzu ist zu bemerken, daß die korrodierte Masse gewissermaßen eine Pseudomorphose nach Eisen ist; sie erfüllt denselben Raum, den das gesunde Eisen zuvor erfüllt hat. Ihr spez. Gewicht kommt dadurch zustande, daß einerseits Eisenpartikel heraus gelöst werden, wodurch eine Gewichtsverminderung eintritt, während andererseits durch Aufnahme von

Sauerstoff eine Erhöhung desselben bedingt ist. Man kann berechnen, wie groß das spez. Gewicht sein müßte, wenn nur eine Herauslösung von Eisen, ohne gleichzeitige Sauerstoffaufnahme, stattgefunden hätte.

100 g Eisen spez. Gew. 7,2 entsprechen rund 14 ccm und enthalten 93 g Eisen 7 g (P, Si, C.).

53 g Substanz, spez. Gew. 3,8 = 14 ccm enthalten 24,4 g Eisen.

Unter der Voraussetzung, daß von dem Kohlenstoff-, Phosphor- und Siliciumgehalt nichts fortgelöst worden ist, müßten jene 14 ccm Masse außer diesen 24,4 g Eisen noch 7 g Phosphor, Silicium und Kohlenstoff enthalten also 31,4 g, wiegen, somit 1 ccm = 2,24 g wiegen, d. h. in der veränderten Masse sollte demzufolge, da 1 ccm Eisen = 7,2 g

ist,  $\frac{7,2}{2,24} = 3,2$  mal soviel an Phosphor, Silicium und Kohlenstoff enthalten sein wie im Eisen. Unter diesen Voraussetzungen berechnet sich in der korrodierten Masse für

	Berechnet	Gefunden
P = $3,2 \times 1,9 = 6,08\%$	6,4 %	5,3 %
Si = $3,2 \times 1,66 = 5,3\%$	8,99 %	9,0 %
C = $3,2 \times 2,5 = 8,2\%$	8,45 %	8,5 %

Für eine von einem anderen Rohrbrüche herführende Masse, welche uns vom Tiefbauamte übermittelt wurde, ergaben sich folgende Werte:

Eisen . . . . .	49,4 %
Mangan . . . . .	0,7 %
Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) . . . . .	12,15 %
resp. P = 5,3 %	
Kieselsäure ( $SiO_2$ ) . . . . .	19,4 %
resp. Si = 9,0 %	
Kohlenstoff (C) . . . . .	8,5 %
Schwefel (S) . . . . .	0,37 %

Nimmt man wiederum an, daß in dieser Masse Eisenoxydulphosphat und Eisenoxydulsilikat enthalten ist, so berechnet sich aus obigen Werten folgende Zusammensetzung:

Eisen . . . . .	16,9
Mangan . . . . .	0,7
Eisenoxydulphosphat . . . . .	30,58
Eisenoxydulsilikat . . . . .	42,79
Kohlenstoff . . . . .	8,5
Schwefel . . . . .	0,37
	99,84

Das spez. Gewicht dieser Substanz betrug 3,3; dasselbe würde nur 2,13 sein, wenn bei dem Zersetzungs Vorgang eine Sauerstoffaufnahme nicht erfolgt wäre.

Demzufolge müßte die Substanz  $\frac{7,2}{2,13} =$

3,38 mal so viel an Phosphor, Silicium und Kohlenstoff enthalten, wie das unzerstörte Eisen.

	Berechnet	Gefunden
Phosphor . . . . .	6,4 %	5,3 %
Silicium . . . . .	8,99 %	9,0 %
Kohlenstoff . . . . .	8,45 %	8,5 %

In bezug auf den Phosphor ist eine bemerkenswerte Differenz vorhanden, doch ist hervorzuheben, daß das zu dieser korrodierten Substanz zugehörige, unzerstörte Eisen mir nicht eingehändigt worden ist, und ich zum Vergleiche die Zahlen herangezogen habe, welche das zur Substanz I gehörige Eisen ergeben hatte. Jedenfalls ist die Übereinstimmung bei beiden Substanzproben, in bezug auf den tatsächlich gefundenen Phosphor- und Siliciumgehalt mit den berechneten Werten hinreichend, um darzutun, daß die Gesamtmenge der Phosphorsäure und Kieselsäure dem Phosphor-, resp. Siliciumgehalt des Eisens entstammt, und daß von diesen Säuren nichts aus dem umgebenden Erdreiche in die korrodierten Massen hinein gelangt ist.

Das Erdreich enthält große Mengen von kohlenurem Kalk und braust daher beim Übergießen mit Salzsäure stark auf. Es sind ferner Silikate darin enthalten, und es findet sich auch gebundene Phosphorsäure darin vor, und zwar im Durchschnitte mehrerer Analysen:

0,8 %  $P_2O_5$ .

Beim Auskochen mit Wasser wurde ein Filtrat erhalten, welches neutrale Reaktion zeigte und einen schwachen Gehalt an Chloriden und Sulfaten aufwies; dagegen war Phosphorsäure und Kieselsäure nicht im Filtrate vorhanden.

In einem Erdboden von solcher Beschaffenheit kann eine derartige, auf einem kräftigen Oxydationsvorgange beruhende Veränderung des Gußeisens ohne weiteres nicht vor sich gehen. Dagegen erschien es möglich, daß letztere unter dem Einfluß vagabundierender elektrischer Ströme zustande kommt. Diese Vermutung gewann dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß — nach Angabe des Tiefbauamtes — erst in den letzten Jahren nach Einführung des elektrischen Betriebes der Trambahn, mehrfach Rohrbrüche beobachtet worden sind.

Zur experimentellen Prüfung dieser Vermutung wurden aus dem unzerstörten Eisen des Rohres Stäbe heraus geschnitten und diese als Anoden — unter Benutzung eines Platinbleches als Kathode und einer verdünnten Kochsalz- oder Gipslösung als Elektrolyten — der Einwirkung eines Stromes überlassen. Die Stromdichte betrug auf 100 qcm Oberfläche einige Zehntel Ampere. Schon nach Verlauf eines Tages zeigte, während der Elektrolyt durch ausgeschiedenes Eisenhydr-

oxyd sich gebräunt hatte, das Eisen sich mit einer schwarzgrauen, weichen, graphitartigen Masse bedeckt. Nach einigen Tagen hatte diese Schicht, welche die Neigung zeigte, abzublättern, die Stärke von einigen Millimetern erreicht. Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat.

Das spez. Gewicht betrug 3,31

Eisen . . . . .	56,0 % P
Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) . . .	12,1 %
Kieselsäure ( $SiO_2$ ) . . . . .	16,4 %
Kohlenstoff . . . . .	9,3 %

Die Zusammensetzung dieser elektrolytisch erzeugten Masse ist also ganz ähnlich wie die der beiden Proben, welche von Rohrbruchstellen herrührten. Die Vermutung, daß auch hier die Mitwirkung elektrischer Ströme anzunehmen ist, wird hierdurch zur Gewißheit. Die beiden Proben zeigen allerdings ein dichteres Gefüge wie die von mir hergestellte. Auch war bei ihnen eine Schalenförmige Struktur nicht zu beobachten. Dieser Unterschied ist aber wohl darauf zurückzuführen, daß im Erdreiche jedenfalls viel schwächere Ströme und in längerer Zeitdauer die Umwandlung hervorrufen.

Ob in dem Erdboden ausschließlich Chloride oder Sulfate als Elektrolyte anzusehen sind, läßt sich mit Sicherheit nicht sagen. — Die Untersuchung des mir überlieferten, die Bruchstelle umgebenden Erdreiches kann darüber wenig Auskunft geben, weil das unter starkem Drucke ausströmende Wasser die leichter löslichen Bestandteile zum größten Teile ausgewaschen haben wird.

Zerstörungen von Gas- und Wasserleitungsröhren durch vagabundierende Ströme sind in den letzten Jahren wiederholt beobachtet worden. Im Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, Jahrgang 1900, findet sich in den Nummern 15, 16 und 17 eine sehr eingehende Schilderung der Verhältnisse, unter welchen diese vagabundierenden Ströme zustande kommen. Im Anschluß daran ist auch eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur (auf S. 313) gegeben, welche mir aber zum größten Teile nicht zugänglich ist. — Ich kann daher auch nicht sagen, ob derartige, eigentümliche Zerstörungen, wie in Frankfurt, anderwärts schon öfters beobachtet worden sind. Ich habe nur einen einzigen derartigen Fall aufgefunden. Im Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, Jahrgang 1892 S. 116, berichtet Rudolph:

„Über eine eigentümliche Zerstörung von Gasröhren, durch welche diese so mürbe werden, daß sie sich mit dem Messer wie Bleistift schneiden lassen. Die Zerstörung des Gußeisens zeigt sich in der verschiedensten

Ausdehnung an den Röhren von kleinen nabenartigen Vertiefungen bis zum vollständigen Durchdringen des ganzen Rohrumfanges und ist in der Regel an Rohrsträngen beobachtet worden, welche in feuchtem Erdreiche lagen. Auf der Schnittfläche kann man deutlich erkennen, daß die Zerstörung von außen nach innen fortschreitet, was die Annahme einer äußeren Einwirkung unterstützt.“

Während es in diesem Fall an Angaben, ob sich elektrische Betriebe in der Nähe befunden haben, fehlt, ist mir auf privatem Wege durch die Eisengießerei von Albert Döring in Sinn in detaillierter Weise Mitteilung über ein von ihr gegossenes Rohr gemacht worden, welches genau dieselben Veränderungen aufwies. Das Rohr war auf einem Hüttenwerke verlegt, im Freien, innerhalb eines Fahrweges. Der Erdboden bestand aus Lehm, mit Bauschutt vermischt. Das Werk hat ausgedehnten elektrischen Betrieb für Licht und Kraft. Der erste Bruch wurde  $2\frac{1}{2}$  Jahre nach Verlegung des Rohres entdeckt.

Es lag somit die Vermutung nahe, daß die in letzter Zeit in Frankfurt aufgetretenen Rohrbrüche, bei welchen jene eigenartigen Veränderungen des Eisens konstatiert wurden, der Wirkung vagabundierender Ströme vom Trambahnbetriebe zuzuschreiben sind.

Als ich über diesen Gegenstand gelegentlich mit Herr Geh. Rat Prof. Bunte Rücksprache nahm, teilte mir derselbe mit, daß schon vor etwa 25 Jahren ihm ein Fall von derartiger Zerstörung bekannt geworden sei\*. Damit würde die oben ausgesprochene Vermutung hinfällig werden. Man könnte alsdann die Annahme machen, daß Lokalströme, wie sie durch Berührung der Graphitteilchen mit dem Eisen unter Mitwirkung des feuchten Erdreiches zustande kommen können, die allmähliche Metamorphose in jene graphitartige Masse bewirkt haben. Dafür spricht auch der Umstand, daß — wie mir von dem hiesigen Tiefbauamte mitgeteilt und gezeigt wurde — derartige Umwandlungen auch an der Innenwandung von Röhren zuweilen beobachtet worden sind, während die Außenseite sich intakt erwies.

Da solche Zerstörungen gewiß schon häufig anderwärts aufgetreten sind, so wären Mitteilungen darüber erwünscht, damit durch die Diskussion Klarheit über die Ursache geschaffen werden kann.

\*) Vergl. auch J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1879, Birnbaum S. 773.