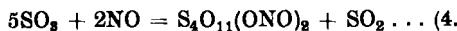


mensetzung wie das Nitryltetrasulfat von Pictet und Karl (C. r. 145, 238 [1907]) besitzt, dem die Formel  $4\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  zukommt. Gleichzeitig wird  $\text{SO}_2$  gebildet, so daß der Prozeß der gegenseitigen Einwirkung von  $\text{SO}_3$  und NO zu formulieren ist:



Der Reaktion zwischen  $\text{SO}_3$  und NO, welche der Formulierung von Wentzki jede Stütze nimmt, ist es zuzuschreiben, daß die Nitrometerbestimmung bei höheren Konzentrationen der Schwefelsäure als 97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu niedrigen, falschen Werten führt, und dies um so mehr, je stärker an  $\text{SO}_3$  die verwendete Säure ist. Da nach Gleichung 4) 2 Vol. NO verschwinden, und an deren Stelle nur 1 Vol.  $\text{SO}_2$  tritt, das zum großen Teile in der Säure gelöst bleibt, und da ferner diese Reaktion vom Gehalte der verwendeten Säure an freiem  $\text{SO}_3$  abhängig ist, so scheint somit die schon von Lunge (Chem. Techn. Untersuchungs-Methoden 6. Aufl. I., 160) gegebene analytische Vorschrift, bei der Nitrometerbestimmung nie höhere Säurestärken als höchstens 97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu verwenden, ihre wissenschaftliche Erklärung gefunden zu haben.

Die von Rose und Brüning beschriebene Dinitrosylpyroschwefelsäure läßt sich auf einem anderen Wege leicht und chemisch rein darstellen. Nach dem Verfahren von Helbig (Atti Acad. dei Lincei 11, II, 311 [1902] und 12, I, 211 [1903]) kann Salpetersäureanhydrid,  $\text{N}_2\text{O}_5$  leicht durch Ozonisieren von flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  erhalten werden. Wir haben uns eines Apparates bedient, dessen genaue Beschreibung in der Dissertation von Jurrissen zu finden ist, und der erlaubt, ausgehend von der bekannten Reaktion zwischen Natriumnitrit und saurer Ferrosalzlösung, genau geregelte Mengen von NO zu erzeugen, diese mit Luft zu  $\text{NO}_2$  und dieses mit Ozon zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu oxydieren. Werden die schwach gelblichen Krystalle von  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit flüssigem  $\text{SO}_2$  in ein sorgfältig getrocknetes Glasrohr eingeschlossen, so löst sich das Salpetersäureanhydrid klar auf. Nach wenigen Tagen beginnt die Krystallisation von weichen, weißen Nadeln, welche äußerst hygroskopisch sind, an der Luft wenig rauchen, mit Wasser stürmisch nitrose Gase entwickeln, in konz. Schwefelsäure unzerstetzt löslich sind und in dieser Lösung mit Kupferpulver eine intensiv blaue Farbe geben.

#### Analyse:

0,0573 g : 10,58 ccm NO (reduz.)

0,1656 g : 0,3237 g  $\text{BaSO}_4$

0,1446 g : 0,2824 g  $\text{BaSO}_4$

Berechnet für  $\text{S}_2\text{O}_5(\text{ONO})_2 = 2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ :

32,19%  $\text{N}_2\text{O}_3$ ; 67,81%  $\text{SO}_3$

Gefunden: 31,34%  $\text{N}_2\text{O}_3$ ; 67,02 u. 66,99%  $\text{SO}_3$ .

Die Reaktion, welche auf diesem Wege in einfacher Weise zum Anhydrid der Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfinsäure) führt, ist demnach zu formulieren:  $2\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5 = \text{S}_2\text{O}_5(\text{ONO})_2$ .

Zürich. Technisch-Chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnikums.

[A. 221.]

## Die Darstellung von Bleiweiß nach dem Wultzeschen Verfahren.

(Vortrag gehalten im Frankfurter Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.)

Von O. Wentzki, Frankfurt a. M.

(Eingeg. den 2/11. 1910.)

In den letzten Jahren ist aus hygienischen Gründen ein sehr energetischer Kampf gegen das Bleiweiß geführt und ihm in Fabriken und Malerwerkstätten mit bundesratlichen Verordnungen arg auf den Leib gerückt worden. Es ist aber ein großer Irrtum, wenn man glaubt, die Verwendung von Bleiweiß sei eine abgetane Sache. Eine Zeitlang wuchsen Ersatzfarben wie Pilze aus dem Boden, und der Konsum von Bleiweiß ging zurück. Aber selbst im Jahre 1908 — seitdem hat der Verbrauch wieder zugenommen — wurden noch rund 100 Mill. Kilo in Deutschland konsumiert, und gerade die Einführung zu vieler Ersatzmittel zeigte deutlich, daß ein wirklicher Ersatz nicht gefunden wurde. Zinkweiß ist nicht so haltbar und besonders wesentlich teurer, als Bleiweiß, und Lithopone —  $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$ , das sich ein nicht unbedeutendes Feld erobert hat, kommt, abgesehen von seiner geringeren Haltbarkeit, für Außenanstrich nicht in Frage, da es die unangenehme Eigenschaft hat, am Sonnenlicht grau zu werden. Die unübertroffene Wetterfestigkeit und Haltbarkeit des Bleiweißanstriches ist hauptsächlich darin zu suchen, daß das Bleiweiß sich mit dem Leinöl zu einer Bleiseife vereinigt, während das Bariumsulfat ohne Einfluß auf das Öl bleibt. So kann man bei fast allen weißen Schildern, die Sprünge zeigen und abblättern, auf das Nichtvorhandensein von Bleiweiß schließen, und unsere preußischen Eisenbahnen sind nach eingehendsten jahrelangen Versuchen voll und ganz zum Bleiweiß wegen seiner Haltbarkeit zurückgekehrt.

Die 100 Mill. Kilo, die 1908 in Deutschland produziert wurden, repräsentieren etwa einen Wert von 50 Mill. Mark und verteilen sich auf etwa 35 Fabriken. 20 Fabriken liegen im Rheingebiet, etwa zwischen Frankfurt a. M. und Duisburg a. Rh., 8 im Thüringerlande, 4 im Harz, 1 in Schlesien, 1 in Sachsen und 1 in Württemberg.

Die Bedeutung des Bleiweißes erhellt aus einer zuverlässigen Mitteilung einer der ersten Metallfirmen. Demgemäß werden heute noch 20% der Bleiproduktion der Welt auf Bleiweiß verarbeitet. Trotzdem das Bleiweiß einen der ältesten Farbstoffe darstellt, ist seine Fabrikation noch nicht so ausgearbeitet, daß sie keine Probleme mehr bietet. Ein Durchblättern der diesbezüglichen deutschen Patentliteratur (ca. 125 Patente), die jährlich answillt, zeigt, daß noch immer eine nicht unbedeutende Lebenskraft im alten Bleiweiß besteht. Wie überall, so haben auch hier die meisten Patente ihren Höhepunkt mit der Drucklegung und Veröffentlichung erreicht, und nur wenige der patentierten Verfahren sind dazu berufen, in die industrielle Praxis mit Erfolg einzudringen. Zu diesen wenigen gehört auch das Verfahren von D. Wultze (D. R. P. Nr. 173 521, Nr. 181 399 und Nr. 173 105), welches seit seinem Erscheinen (1907) vier Fabriken

ins Leben gerufen hat. Zum besseren Verständnis der Fortschritte, die diese Wultzeschen Patente gebracht haben, ist ein kurzer Überblick über die heute bestehenden und speziell in Deutschland und Nachbarländern ausgeübten Verfahren notwendig.

Das älteste uns bekannte Verfahren, das heute noch in Holland in einigen Fabriken bei Rotterdam ausgeübt wird, und auch das holländische Verfahren genannt wird, ist sehr primitiv. In Tontöpfen von 1—1,5 l Inhalt wird etwas Essigsäure gegossen und das Blei in Form von dünnen, spiralförmig gebogenen Platten darüber gestellt, der Topf mit einem Blei- oder Steingutdeckel geschlossen und dann vollkommen in Mist oder gärungsfähigen Substanzen z. B. Lohe, vergraben. Der Mist fängt unter Erwärmung an zu gären, und die verdampfende Essigsäure greift zuerst das Blei an unter Bildung von essigsaurem Blei. Dieses hat die Eigenschaft, bei weiterer Einwirkung auf Blei eine basische Verbindung zu bilden. Die Kohlensäure, die aus der gärenden Umgebung in den Topf dringt, bildet nun basisch kohlensaures Blei, und die freigewordene Essigsäure greift von neuem Blei an. Der Prozeß endet erst mit dem Verbrauch des Bleies oder der Essigsäure, die schließlich durch Verdampfen verschwindet. Nach ungefähr 4—5 Monaten gräbt man die Töpfe aus und trennt dann durch Klopfen und Schaben das Bleiweiß von den Bleirückständen. Letztere werden eingeschmolzen und zur neuen Beschickung der Töpfe verwendet, das Bleiweiß wird naß gemahlen, geschlämmt, getrocknet und nach Trockenmahlung mit Öl angerieben.

Dieses Verfahren hängt sehr von nasser und kalter Witterung ab, da mit Unterbrechung der Gärung auch der ganze Prozeß zum Stillstand kommt. Man hat deshalb als ersten Fortschritt diese Mistbeete durch Überdachung vor dem äußeren Einfluß der Witterung geschützt und dann in weiterer Ausbildung die Töpfe in Kammern, sog. Loogen, gestellt und statt mit Mist — von Fleischfressern ist er wegen  $H_2S$  unverwendbar — mit Lohe umgeben. Eine Looge faßt ca. 8000 Töpfe. Jeder Topf muß einzeln mit Essigsäure und Blei beschickt und sorgfältig mit Lohe umgeben werden. Die Kammern können geheizt werden, so daß eine Regelung des Gärprozesses ermöglicht wird; trotzdem erfordert eine einigermaßen gleichmäßige Ausbeute, die selten über 65% kommt, eine große Erfahrung und glückliche Hand. Hiernach arbeiten noch einige Fabriken, so in Thüringen, die Thüringer Bleiweißfabriken A.-G. vorm. Ant. Greiner Wwe. und M. Buchholz.

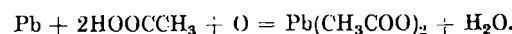
1756 befreite sich „Michael Ritter von Herbert in Klagenfurt“ von den Töpfen und hing die Bleiplatten direkt in der Kammer auf, aber von der sog. „Natürlichkeit“ der Gärungskohlensäure wagte er noch nicht abzugehen. In Holzkufen wurden zuckerhaltige Weintreber geschüttet, und die Gärung erzeugte durch Zucker, Alkohol: Essigsäure und Kohlensäure. Nur zur Einleitung des Prozesses wurde etwas Essigsäure zugegeben. Dieses Verfahren wird mit wenig Abänderung noch heute bei der Bleiberger Union in Kärnten ausgeübt und ist unter dem Namen Klagenfurter Verfahren bekannt.

Dietel in Eisenach ging nun noch einen Schritt weiter, indem er Essigsäure und Kohlen-

säure als fertige Produkte, außerhalb der Kammer hergestellt, in die Kammer einleitete und durch direkte Heizung die zum Prozeß nötige Wärme hervorrief. Dieses sog. Deutsche Kammerverfahren wird vorzugsweise in deutschen Fabriken ausgeübt. Es wird hierbei hauptsächlich darauf Wert gelegt, daß zuerst sich basisch essigsaurer Blei bildet. In einem kupfernen oder gußeisernen Kessel wird ca. 5%ige wässrige Essigsäure verdampft und 3—4 Tage in die geschlossene und geheizte Kammer eingeleitet, alsdann werden durch Probellocher in der Nähe der Tür Proben entnommen und erst, wenn festgestellt ist, daß sich basisch essigsaurer Blei gebildet hat, wird die Kohlensäure, die durch Verbrennung von Koks in einem einfachen Windofen vor der Kammer erzeugt wird, eingeleitet. Die Regelung dieses Prozesses geschieht durch zeitweise Probeentnahmen, und man muß die Essigsäuredämpfe bzw. Kohlensäuregase dann derart einführen, daß immer genügende Feuchtigkeit und Essigsäure in der Kammer vorherrscht, damit nicht Bleicarbonat gebildet wird. Nach 7—9 Wochen ist der Prozeß beendet, das Bleiweiß liegt in dicker Schicht am Boden der Kammer, vermisch mit den zerfressenen, herabgefallenen Bleiresten. Die Ausbeute an Bleiweiß beträgt ca. zwei Drittel auf das eingebrachte Blei gerechnet. Arbeiter dringen nach Abkühlung in die Kammer ein und schaffen den Bleischlamm in Eimern heraus. Diese Arbeit gilt als sehr ungesund, es wird den Arbeitern nach zweistündiger Arbeitszeit jeweils eine längere Pause an frischer Luft gegeben. Das Bleiweiß wird in Sortiertrommeln von den Bleiresten getrennt, alsdann in ähnlicher Weise wie oben geschildert weiter verarbeitet. Im Bleiweiß befinden sich nach dem Ausbringen aus der Kammer natürlich auch mehr oder weniger lösliche Bleisalze aus neutralem oder basisch essigsaurem Blei bestehend. Die Waschläugen werden deshalb in Überlaufgruben mit Soda oder Kreide versetzt; man erhält auf diese Weise noch etwas Bleicarbonat und entgiftet die Abwässer. Das Kammerverfahren verkürzt den Bleiweißprozeß also wesentlich und stellt gegenüber den Loogen erst eine eigentliche Fabrikation dar, ist aber, mit modernem Maße gemessen, doch ein ziemlich rückständiges altes Fabrikationsverfahren.

Tienard ging 1801 in Clichy bei Paris zuerst zur Trennung von Fällung und Lösung bei Einrichtung einer Fabrik im Großen vor. Daß sein Verfahren, welches unter dem Namen „Französisches Verfahren“ sich in den romanischen Ländern und auch in den Vereinigten Staaten einer großen Anwendung erfreut, in Deutschland nur wenig Anklang gefunden hat, liegt in der Hauptsache daran, daß dem französischen Bleiweiß mindergute Eigenschaften hauptsächlich in der Deckkraft nachgesagt werden, die man einerseits der kristallinischen Be- schaffenheit gegenüber der amorphen des Kammerbleiweiß, dem geringeren spez. Gew. und dem großen Gehalt an neutralem Bleicarbonat zuschreibt.

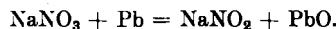
Um Blei in Essigsäure zu lösen, müssen wir, wie wir aus der Formel ersehen, Sauerstoff hinzuführen



Man hat zur Lösung dieser Aufgabe verschiedene Wege eingeschlagen.

In Anlehnung an die Oxydation von Kupfer zu Kupfervitriol hat man Haufen granulierten Bleies mit verd. Essigsäure übergossen, die Essigsäure wieder abfließen lassen und den so benetzten Haufen der Einwirkung der Luft überlassen. Es tritt lebhafte Oxydation ein unter derartiger Erwärmung, daß der Haufen in kürzester Zeit dampft. Man läßt die Essigsäure wieder zutreten, die nun das gebildete Bleioxyd leichter löst. Durch wechselndes Zu- und Ablassen wird auf diese Weise die gewünschte Konzentration einer basisch essigsauren Bleilösung erzielt. Dies Verfahren ist aber in Anbetracht der großen Flüssigkeitsmengen, die in Frage kommen, ziemlich umständlich und hat sich auch trotz verschiedener patentierter Verbesserungen — Mischen der Essigsäure mit dem granulierten Blei in rotierenden Fässern — nur in wenigen Fabriken bis heute erhalten. Im allgemeinen geht man bei der Lösung lieber vom Bleioxyd aus, das sich in heißer Essigsäure, unter Rühren portionsweise eingetragen, löst, oder man löste das Bleioxyd an Stelle in Essig gleich in kochender Bleizuckerlauge. In einem besonderen Gefäß wird dann das Bleiweiß durch Einleiten von Kohlensäure aus der basischen Bleizuckerlauge gefällt. Die Kohlensäure greift bei dieser Fällung zuerst nur das Bleioxyd an und erst, wenn dieses in Form von basisch kohlensaurem Blei ausgefällt ist, zerstellt sie das Bleiacetat. Hierbei wird Essigsäure frei, und die Rötung von Lackmuspapier kündet an, daß nun kein basisch essigsaurer Blei mehr vorhanden, demnach kein basisch kohlensaures Blei mehr gebildet wird, und bei fernerer Einwirkung von Kohlensäure lediglich neutrales Bleicarbonat entsteht, die Zuführung von Kohlensäure deshalb zweckmäßig zu unterbrechen ist. Das Bleiweiß wird durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt, und letztere zur erneuten Auflösung von Bleioxyd verwendet.

Dieses Verfahren, das früher in mehreren deutschen Fabriken, z. B. erfreute sich Magdeburger Bleiweiß eines guten Rufes — zuletzt, wie uns bekannt, in einer der größten Bleiweißfabriken Gebrüder Rhodius in Burgbrohl, ausgeübt wurde, hat nun von einer dem Bleiweiß sonst fern stehenden Seite einen empfindlichen Schlag erhalten. Das Ausgangsmaterial Bleioxyd wurde bisher billig als Nebenprodukt bei der Nitritfabrikation gewonnen.



Nachdem nun jetzt Nitrit direkt aus dem Luftstickstoff gewonnen und zu einem Preise von ca. 20 M auf den Markt gebracht wird, ist die Zeit für die alte Nitritfabrikation, die mit ca. 45 M Gestehungskosten rechnen muß, vorbei. Nach der Farbenzeitung 1909, 14, 1793, hat infolgedessen die rheinische Fabrik den Betrieb ihrer Bleiweißfabrik, die nach dem Niederschlagsverfahren aus Nitritglätte arbeitete, ganz eingestellt.

Das neue von Wultze ausgearbeitete Verfahren, das das Niederschlagsverfahren in jeder Beziehung vervollkommen, springt in diesem Falle hilfreich ein. Es beseitigt mit einem Schlag die Schwierigkeiten der Bleilösung bzw. Anwendung

von Bleioxyd und stellt ein Bleiweiß dar, das sowohl nach seiner Analyse, als seiner Amorphität und seinem spezifischen Gewichte, dem Kammerbleiweiß identisch ist und auch nach sachlich praktischer Prüfung von seiten Königlicher Behörden, Untersuchungsämtern und Malerinnungen als durchaus gleichwertig dem zum Vergleich herangezogenen Kammerbleiweiß angesprochen ist.

Das Blei wird in fein verteilter Form mit verd. Essigsäure in geschlossenem Apparat übergossen und dann unter erheblichem Druck Luft durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet. Hierdurch wird eine äußerst lebhafte Oxydation hervorgerufen, die Flüssigkeit wird durch die blasende Luft in lebhafter Bewegung gehalten und das Blei spielend gelöst. Die Bleilösung wird in anderer geschlossener Apparatur mit Kohlensäure ebenfalls unter Druck behandelt und hierdurch eine äußerst beschleunigte Fällung und ein amorphes, spezifisch schweres Bleiweiß erhalten. Man erhält so in kürzester Zeit mit einfacher Apparatur direkt aus Rohblei ein einwandfreies Bleiweiß.

In der Fabrik spielt sich der Vorgang etwa folgendermaßen ab:

Das Blei fließt aus dem Schmelzkessel durch ein Sieb in Fadenform in einen Wasserkasten und wird durch ein Band ohne Ende hieraus zur Einwurfsstelle an den Lösebottich transportiert. Der Bottich wird durch eine Art Mannloch mit diesem lockeren Blei beschickt, geschlossen, dann durch Rohrleitung mit Essigsäure bzw. in fortlaufender Fabrikation mit Bleizuckerlauge gefüllt, und hierauf wird von unten Luft unter einem Druck von mehreren Atmosphären eingeleitet. In ca. 4 bis 5 Stunden sind dann bei einer Apparatur von ca. 20 cbm Inhalt 12 cbm neutrale Bleiacetatlösung von mittlerer Konzentration durch Aufnahme von Bleioxyd gesättigt, d. h. ca. 1200 kg Blei gelöst. Die Reaktion geht so stürmisch vor sich, daß nur ein Teil des Bottichs gefüllt werden darf, und sie durch zweckmäßige Kühlung auf die durch Versuche ermittelte günstigste Temperatur gebremst werden muß. Durch einen Probierhahn wird von Zeit zu Zeit Flüssigkeit entnommen und gespindelt, bis nach gewünschter Sättigung die Luft abgestellt werden kann. — Der Lösebottich wird stets bis zu einer bestimmten Marke gefüllt; die neutrale Lauge vor dem Einblasen aräometrisch bestimmt, so daß die Zunahme an Beaumégraden genau tabellarisch der Zunahme an Bleioxyd, s. Chem.-Kandler No. 147, Bleiessig, entspricht.

Die aus dem Lösebottich durch ein Sicherheitsventil entweichende Luft enthält noch so viel Sauerstoff, daß sie noch in einem zweiten dahintergeschalteten Lösebottich in wenig längerer Zeit eine zweite Lösung ausführen kann, dann wird ihre Kraft noch zu anderen Arbeiten, wozu Druckluft zu verwenden ist, als Fortbewegen von Flüssigkeiten, Filterpresse, Wasserpumpen usw. benutzt.

Die gesättigte Bleilauge wird durch Rohrleitung in einen anderen geschlossenen Apparat gedrückt, der mit Rührwerk versehen ist. Die Kohlensäure, in einem Generator erzeugt, — man benutzt in einer Fabrik auch die Auspuffgase eines Sauggasmotors — wird nach Skruberreinigung zuerst in einen größeren Behälter unter mehrere Atmosphären Druck gesetzt und tritt dann von hier

aus, bei Beginn des Einleitens in den Fäßbottich gleich mit erheblichem Überdruck in die Flüssigkeit ein, und dieser Druck wird während der ganzen Fällung aufrecht erhalten. In ca. 2—3 Std. ist die Fällung von 1500 kg Bleiweiß beendigt. —

Die Fällung wird unterbrochen, wenn ein Tropfen aus dem Probierhahn anfängt, Lackmuspapier zu röten. Eine filtrierte Probe zeigt dann bei der Spindelung die gleiche Beaumézahl, wie sie vor Beginn der Lösung festgestellt wurde. — Es ist also genau entsprechend der aufgenommenen Bleioxydmengen Bleiweiß gebildet.

Das Bleiweiß wird von der Mutterlauge zuerst möglichst durch Dekantieren getrennt und dann in der Filterpresse völlig ausgewaschen. Die Mutterlaugen und ev. durch Eindampfen etwas konz. Waschlaugen werden dem Lösebottich wieder zugeführt. Die wesentlichen Vorteile dieser Fabrikation ersicht man erst recht bei Gegenüberstellung der älteren Verfahren. — Ein moderner Betrieb nach holländischen Verfahren liefert nach „Gentele“ (Buntrock) 3. Aufl., 1909, in einer Looge von ca. 8000 Töpfen und 120 cbm Inhalt mit 12 000 kg Blei beschickt, 10 000 kg Bleiweiß, während 4000 kg Blei unverändert bleiben. Die Prozeßdauer beläuft sich auf ca. 9 Wochen. Um täglich 5000 kg Bleiweiß herzustellen, müssen demnach  $9 \times 6$  Arbeitstage = 27 Loogen in Tätigkeit sein.

Eine bekannte Kammerbleiweißfabrik beschickt eine Kammer von  $(10 \times 10 \times 4 \text{ m}) = 400 \text{ cbm}$  mit 40 000 kg Blei, erhält ca. 32 000 kg Bleiweiß und 13 000 kg Bleirückstände. Die Kammer

ist fertig nach ca. 7 Wochen; demnach sind 7 Kammern für 5000 kg Bleiweiß täglich im Betrieb. —

Eine Fabrik nach Wultze hat für die gleiche Fabrikation einen Lösebottich von 7 m Höhe und 3 qm Boden und einen Fäßbottich von 5 m Höhe und 3 qm Boden nötig.

Vergleichszahlen hieraus: Kubikinhalt, Bodenfläche bei 7 m Höhe (Bottich bei Wultze) in der Fabrikation befindliches Blei, Bleirückstände, Zeit,

cbm	qm	Blei	Bleirückstand	Zeit	Bleiweiß
				Tage	täglich kg
3240	463	324 000	108 000	63	ca. 5000
2800	400	280 000	91 000	49	„ 5000
	40	24 000	—	1	„ 5000

Zum Vergleich des Arbeitsaufwandes auf eine Woche gerechnet, diene folgendes:

3 Mann schmelzen mit Gießmaschine 12 000 kg in 10 Stunden für Kammerverfahren, 2 Mann schmelzen mit Gießmaschine 15 000 kg in 10 Stunden für Wultzeverfahren, Blei 40 000 kg Einbringen in die Kammer beschäftigt 4 Mann 10 Tage, Blei 24 000 kg Einbringen in den Bottich beschäftigt 3 Mann  $1\frac{1}{2}$  Tag, Ausbringen aus der Kammer beschäftigt 2 Mann 4 Tage, Ausbringen aus dem Bottich geschieht mechanisch.

Weitere Verarbeitung bei der Kammer erfordert ungefähr 1 Mann 4 Tage an der Waschtrommel und 3 Mann am Schlämmbottich und Naßmühlen, die Arbeit zusammengezogen = 2 Tage. Bei Wultze 1 Mann 6 Tage Ventilbedienung.

Für tägliche 5000 kg Bleiweißproduktion sind erforderlich für eine Woche:

Arbeitsstunden		
Wultze	32	
Kammer	100	
Wultze	54	400 (Kammer)
"	—	80 "
"	60	100 "
Wultze: 146 680 (Kammer)		

Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß bei den Kammerarbeitsstunden allein 480 auf die speziell ungesunde Arbeit in der Kammer fallen, während beim Wultzeschen Verfahren eine ähnliche Arbeit ganz fortfällt.

Essigsäure wird in fortlaufender Fabrikation beim Wultzeschen Verfahren nur in geringer Weise benötigt, weil sich naturgemäß auch bei sorgfältigsten Arbeiten kleine Betriebsverluste nicht vermeiden lassen; ein Verlust infolge der Fabrikation tritt nicht auf, während beim Kammerverfahren die in die Kammer eingebrachte Essigsäure völlig in der Fabrikation verschwindet. —

Eine Vergrößerung der Fabrikation kann leicht geschehen, wie schon vorstehend angedeutet, durch Hintereinanderschaltung eines zweiten und dritten Lösebottichs. — Die hygienischen Vorteile liegen klar auf der Hand, wenn man bedenkt, daß vom Bleieinwurf, der nicht, wie bei der Kammer, von der Hand, sondern mit einer Schaufel geschieht, bis zum fertigen Bleiweiß, das die Filterpresse verläßt, der Arbeiter das Blei bzw. das Bleiweiß nicht zu Gesicht bekommt, geschweige denn in die Fabrikationsapparatur (wie bei der Kammer) hinein muß.

#### Schmelzen

24 000 kg Blei = 30 000 kg Bleiweiß

40 000 " " = 30 000 " "

#### Einbringen

#### Ausbringen

#### Weiterverarbeitung

Das Wultzesche Löseverfahren ist auch besonders zur Bleizuckerfabrikation geeignet. Man kann im Lösebottich eine konz. basische Bleiacetatlösung herstellen. Diese wird zur Bleizuckerfabrikation in eine kupferne Pfanne gedrückt bis ca.  $100^\circ$  erhitzt und mit konz. Essigsäure neutralisiert. In Krystallisiergefäßen kristallisiert dann ein großer Teil des Bleizuckers aus. Die Mutterlauge wird dem Lösebottich wieder zugeführt. Da man die Lauge nach dem Wultzeschen Verfahren äußerst konzentriert herstellen kann, so ist kein Eindampfen nötig und somit kein merkbarer Verlust an Essigsäure zu verzeichnen. — Wie das neue Bleiweißverfahren, so ist auch dieses Bleizucker-verfahren zweifellos von allen bekannten das schnellste und am wenigsten gesundheitsschädlich.

Von anderen Bleiweißverfahren, nach denen noch in Fabriken gearbeitet wird, die aber keine allgemeine Bedeutung erlangt haben, seien folgende erwähnt:

1. Das alte englische Verfahren, noch in zwei Fabriken in England ausgeübt, besteht darin, daß Bleioxyd mit 1% Bleiacetat zum Brei verrührt der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird. —

2. Das Bischof'sche Verfahren (Bischof 1903 gestorben als Professor der Andersonhochschule in Glasgow) in einer Mondschen Fabrik in Brimsdown ausgeführt, ist ein etwas umständlicher Prozeß, der keine weitere Verbreitung gefunden hat. — Blei wird in Treiböfen zu Bleiglätte oxydiert, in Retorten in Mondgas zu Bleisuboxyd reduziert, als dann mit Wasser hydriert und schließlich mit Kohlensäure carbonisiert.

3. Das bzw. die vielversprechenden elektroche-

mischen Verfahren unterschiedlich nur durch den Elektrolyten; z. B. Blei als Anode, Natriumnitrat als Elektrolyt, die getrennt gehaltenen Lösungen von Bleinitrat und Natronlauge werden gemischt und das Bleioxydhydrat mit Kohlensäure behandelt. Eine deutsche Fabrik, die elektrolytisches Bleiweiß herstellte, hat das Verfahren nach einiger Zeit wieder aufgegeben wegen unrentabler Fabrikation und schlechter Eigenschaften des Bleiweißes.

[A. 233.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Verein Staaten.** Von Holzstoff wurden im Fiskaljahr 1909/10 (bis 30./6) eingeführt (Mengen und Werte in 1000 Pfd. bzw. 1000 Doll.): mechanisch vermahlerer 319 348 Pfd. = 2542 Doll.; chemisch behandelter, ungebleicht 374 577 Pfd. = 5831 Doll.; chemisch behandelter, gebleicht 153 516 Pfd. = 3394 Doll. Die ganze Einfuhr betrug hiernach 847 441 Pfd. = 11 768 Doll. gegenüber 614 245 Pfd. = 8629 Doll. bzw. 532 031 Pfd. = 7313 Doll. in den beiden Vorjahren. Deutschland hat sich an der Gesamteinfuhr des letzten Jahres mit 153 414 Pfd. = 2769 Doll. beteiligt gegenüber 98 472 Pfd. = 1817 Doll. und 77 750 Pfd. = 1518 Doll. Nach Canada ist es das bedeutendste Einfuhrland.

D. [K. 1205.]

**Kleinasien.** Die Einfuhr des Hafens von Beirut i. J. 1909 wies nach einem Bericht des dortigen Kaiserl. Konsulates einen Gesamtwert von 72 814 365 M auf, wovon 9 060 300 auf Deutschland kommen; hierbei ist allerdings der Ursprung der Waren nach der Flagge des sie führenden Schiffes angenommen, was gerade für deutsche Waren einen viel zu niedrigen Wert ergibt. Folgende Mengen (in 1000 kg) einiger der Hauptimporte waren sind zu nennen: Zucker 10 676,0 (1908: 8908,0), Lichte 181,7 (157,4) Bier in Flaschen 447,6 (357,3), Wein, Spirituosen 100,0 (—), Drogen, Chemikalien 473,0 (281,6), Soda, Natron 292,4 (223,7), Kohlen 19 996,3 (14 095,2), Briketts 34 485,5 (26 557,4), Kupfer 287,0 (286,8), Zinkweiß 159,3 (165,5), Zement 1890,5 (2448,6), hydraulischer Kalk 4845,2 (5600,5), Eisen in Stangen, Ketten, Platten und Blechen 4440,0 (—), Stahl 101,4 (41,7), Petroleum 11 199,6 (7978,9), Packpapier 345,2 (417,3), feines Papier 174,9 (152,9), Pappe, Karton 278,8 (192,4), Streichhölzer 292,2 (336,9), Fensterglas 782,7 (—), Porzellane, Fayencen 171,5 (391,1), Alkohol 878,8 (637,3).

—l. [K. 1190.]

**Kongo.** Nach der vom belgischen Kolonialminister unlängst veröffentlichten Statistik weist der Außenhandel der Kongokolonie i. J. 1909 im Vergleiche zum Jahre 1908 dem Werte nach eine Steigerung auf. Diese ist größtenteils auf das Steigen der Kautschukpreise zurückzuführen, die von durchschnittlich 675 auf 1135 Frs. für 100 kg gestiegen sind. Bei den meisten Ausfuhrzeugnissen ist ein Rückgang zu verzeichnen, so namentlich bei Kautschuk, weißem Kopal, Palm-

nüssen, Palmöl, Kupfererzen, Kaffee und Erdnüssen. Dagegen ist u. a. die Ausfuhr von Gold gestiegen. Die Einfuhr nach der Kolonie ist i. J. 1909 um fast 4 1/2 Mill. Frs. gegen das Vorjahr zurückgeblieben. Hierzu ist u. a. namentlich die Einfuhr von Maschinen, Metallwaren, Nahrungsmitteln, Papier, Glaswaren betroffen worden. Andererseits ist u. a. die Einfuhr von Metallen, Getränken, Drogen, Farben gestiegen. An Alkohol sind 1909: 238 708 l i. W. von 135 130 Frs. (1908: 187 659 l i. W. von 91 454 Frs.) eingeführt worden. — Der Wert der Gesamtausfuhr, einschließlich des Durchgangshandels betrug 78 014 360 Frs.; an Erzeugnissen der Kolonie allein wurde für 56 167 224 Frs. ausgeführt. Der Wert der nach Deutschland ausführten Gegenstände stellte sich auf 117 183 Frs., nach Deutschostafrika auf 33 856 Frs. Die Ausfuhr nach deutschen Gebieten bestand hauptsächlich aus Kautschuk, Palmöl, Elfenbein, Palmnüssen. — Die Gesamteinfuhr bewertete sich auf 28 482 241 (1908: 32 270 835) Frs., die Spezialeinuhr auf 22 126 994 Frs. Unter den Einfuhrländern steht Deutschland mit 744 974 Frs. an vierter Stelle (hinter Belgien, England und Frankreich). Es führt besonders u. a. Metallwaren, Bier und andere alkoholische Getränke, Petroleum, Schießbedarf, chemische, pharmazeutische und Drogeriewaren, Baumaterial, Maschinen und Zündhölzer ein.

—l. [K. 1158.]

### Kurze Nachrichten über Handel und Industrie.

**Canada.** Durch ein Gesetz vom 4./5. 1910 (The Petroleum Bounty Act, 1909) wird der Gouverneur ermächtigt, für alles Rohpetroleum von einem spezifischen Gewicht von mindestens 0,8235 bei 60° F., das aus kanadischen Quellen oder aus in Canada gefördertem Kohlenschiefen oder sonstigen Stoffen des kanadischen Bergbaues gewonnen wird, von dem Tage des Inkrafttretens dieses Gesetzes ab eine Vergütung von 1 1/2 Cent für die Imperialgallone zu zahlen. —l. [K. 1312.]

Die kanadischen Pulvergesellschaften sind zu der British-Canadian Explosives, Ltd., vereinigt worden. Das Kapital beträgt 2 Mill. Pfd. Sterl. Es gehören dazu: Hamilton Powder mit Fabriken im östlichen Canada und 1 Fabrik in Nanaimo, Britischcolumbia; Western Explosives, Ltd., mit 1 Fabrik in Bowen Island bei Vancouver; Ontario Powder Co. und Standard