

ten<sup>13)</sup> genau ein Verfahren, nach dem man Wolfram in der Wärme verarbeiten kann. Es heißt dort in der Einleitung (übersetzt):

„Wir haben gefunden, daß Wolfram, wenn es erhitzt wird, bemerkenswerte molekulare Veränderungen erfährt und so duktil wird, daß man es, wenn es warm ist, leicht bearbeiten kann. Wir wollen nicht versuchen, die molekularen Veränderungen zu erklären, welche diese bemerkenswerte Änderung der physikalischen Eigenschaften des Wolframs hervorrufen, wir beschreiben jedoch nachstehend, wie dieser Effekt erreicht werden, und wie diese neu entdeckte Eigenschaft praktisch verwertet werden kann.“

Das Metall wird so duktil, daß es zu Stäben gehämmert, zu Blech gewalzt oder durch Düsen zu Drähten gezogen werden kann, sehr ähnlich jenen Metallen, welche gewöhnlich auf diese Weise bei normaler Temperatur bearbeitet werden.“

Wenn man diese Zeilen liest, so wundert es einen sehr, wie es den Erfindern, die damit beschäftigt waren, entgehen konnte, daß das Wolfram durch solche Behandlung schließlich auch bei gewöhnlicher Temperatur duktil wird. Sie scheinen aber tatsächlich die Erscheinung übersehen zu haben, da sie in den Patenten Vorrichtungen erwähnen, die es ermöglichen, den Draht in warmem Zustande auf Lampengestelle aufzuwickeln. Merkwürdigerweise ließ sich der so hergestellte Draht laut Zeichnung und Beschreibung auf Spulen wickeln, was wieder zweifelsohne für seine Biegsamkeit in der Kälte und Duktilität spricht.

Die einzige Erklärung, die ich für diese Tatsachen finden kann, ist, daß damals die Versuche mit ungenügend reduziertem Wolfram ausgeführt wurden.

In Deutschland und Österreich konnte die G. E. C. damals scheinbar ähnliche Patente nicht erhalten, was auch leicht begreiflich ist, da das Verarbeiten von Wolfram in der Wärme durchaus nichts Neues, ja geradezu etwas Selbstverständliches war.

Nun hat die G. E. C., nachdem sie sich mit dem Ziehen von Wolfram in der Wärme hinreichend lange beschäftigt hat, endlich die Beobachtung gemacht, daß das Wolfram durch die Behandlung schließlich bei gewöhnlicher Temperatur duktil wird. Das hat die Firma veranlaßt, wieder neue Patente anzumelden, und zwar in England durch die Brit. Thomson Houston<sup>14)</sup>, in Deutschland durch die A. E. G.<sup>15)</sup>.

Sollten nun tatsächlich diese Patente zu Recht bestehen bleiben, so wird zum Schluß durch diese Patente verboten sein, Wolframdraht als Leuchtkörper zu benutzen, trotzdem die Warmbehandlung des Wolframs, welche doch notwendigerweise zur Duktilisierung dieses Metalles führt, jedermann zur Ausübung freisteht. Man mag nun über das Verdienst einer solchen Beobachtung, wie, daß das Wolfram infolge der mechanischen Behandlung in der Wärme schließlich auch bei gewöhnlicher Temperatur duktil wird, verschiedener Meinung sein, es ist aber sicher als keine Erfindung, höchstens als Entdeckung zu betrachten.

Ich habe schon früher darauf hingewiesen, daß in der Technik fast sämtliche Metalle in der Hitze mechanisch behandelt werden, und daß dies hauptsächlich aus dem Grunde geschieht, weil dadurch eine Veredelung der Struktur und Erhöhung der Duktilität resultiert. Somit ist die beim Wolfram beobachtete Erscheinung kein Ausnahmefall, sondern im Gegenteil nur die Bestätigung einer ganz allgemein gültigen Regel.

Außer diesen allgemeinen Beweisen bin ich in der Lage, über einen ganz speziellen Fall zu berichten, nach welchem in einer ganz identischen Weise wie das Wolfram, ein anderes, als spröde bekanntes Metall, das Iridium, duktilisiert wurde. Ich finde, daß schon im Jahre 1848 J. W. Staité (Br. Pat. 12 212) das Iridium duktilisiert hat. Er unterwirft dieses Metall einer längeren Bearbeitung in der Hitze,

walzt und hämmert es bei Weißglut so lange, bis das Metall durch die Behandlung hinreichend „annealed“, d. i. nachgelassen, also weich geworden ist für die nachfolgende Formgebung bei gewöhnlicher Temperatur.

Ich lasse hier die wortgetreue Übersetzung aus der englischen Patentschrift folgen. „... Ich schmelze Iridiumoxyd in einem Probiertiegel aus Beinasche unter dem voltatischen Bogen, wodurch dieses der höchsten uns bekannten Hitze ausgesetzt wird. Nachdem ich ein Werkstück des Metalles erhalten habe, setze ich dasselbe einer konstanten Wärmewirkung aus, um es auszuglühen, und zu diesem Zwecke benutze ich eine oder mehrere Knallgasgebläseflammen. Wenn das Werkstück weißglühend ist, walze oder hämmere ich dasselbe und wiederhole das Verfahren immer wieder, bis das Metall genügend geglüht ist (nachgelassen), um in die gewünschte Gestalt bearbeitet werden zu können.“

Zum Schluß sei bemerkt, daß diese Versuche des Erfinders zur Herstellung eines Iridiumglühkörpers für eine Iridiumglühlampe geführt haben.

Nach all den angeführten Tatsachen glaube ich nicht, daß die bereits erteilten und angemeldeten Patente der G. E. C. in England und Deutschland einer strengen Prüfung werden standhalten können.

Endlich will ich noch erwähnen, daß die Bemühungen der Chemiker, durch rein chemisch-physikalische Maßnahmen, das Wolfram in duktilen Zustand zu bringen, von Erfolg gekrönt wurden. Durch den Zusatz von 2–5% Thoriumdioxid in Form von Thoriumsalzen zur Wolframpaste und durch passende Formierung, d. h. Sinterung dieser Fäden, erhält man gleich biegsame weiche Wolframdrähte. Diese Wolframdrähte behalten auch ihre volle Duktilität in der Lampe, während man ähnliches von dem nach dem G. E. C.-Verfahren hergestellten Wolframdraht nicht ohne weiteres behaupten kann.

Die Wirkungsweise des Thoriumdioxidzusatzes auf die Duktilität des Wolframs ist noch nicht ganz klar. Ich glaube, daß hier außer der Krystallisationsbehinderung auch von einer Reduktionskatalyse die Rede sein könnte.

Es ist zu erwarten, daß durch weitere Erfindungen das Wolframmetall, welches viele vorzügliche Eigenschaften besitzt, immer leichter zugänglich gemacht wird. Man kann deshalb nicht oft genug auf die Zukunft und Bedeutung dieses Metalles hinweisen. Auch steht noch die Duktilisierung einer ganzen Reihe anderer Metalle bevor, wie Silicium, Zirkon, Titan, Chrom, Uran usw., von denen noch manche dann zu großer Bedeutung gelangen dürften.

[A. 107.]

## Die Korrosion des Bleis durch Kalkhydrat.

Von Dr. WILH. VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 4./7. 1918.)

Vor kurzem habe ich in einer Abhandlung<sup>1)</sup> in dieser Zeitschrift die Korrosion von Bleiröhren durch Kalkhydrat auf die Anwesenheit von Superoxyd im Kalkhydrat zurückgeführt. H. Ditz<sup>2)</sup> glaubte, den Nachweis liefern zu können, daß es sich dabei um die Anwesenheit von Nitrit oder Ferriverbindung handle. Ich habe an anderer Stelle<sup>3)</sup> diese Annahme als unrichtig nachgewiesen. Weiter aufgefundenen Material veranlaßt mich, die Sache nochmals zu besprechen.

Im Jahre 1893 hat Moritz Traube<sup>4)</sup> in einer Arbeit über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffsuperoxydmengen folgendes mitgeteilt: „Ich war bemüht, die Zerstörung des bei der Oxydation von Zink einmal gebildeten Wasserstoffsuperoxyds zu verhindern, indem ich es der reduzierenden Wirkung des

<sup>13)</sup> E. P. 21 513, 1906, und 16 530, 1907.

<sup>14)</sup> E. P. 23 499, 1909.

<sup>15)</sup> Patentanmeldung Nr. A. 19 519, welche Anmeldung allerdings noch nicht zur Erteilung geführt hat und wahrscheinlich kaum führen wird.

<sup>1)</sup> W. Vaubel, Angew. Chem. 25, 2300 (1912).

<sup>2)</sup> H. Ditz, J. prakt. Chem. 78, 208 (1913).

<sup>3)</sup> W. Vaubel, J. prakt. Chem. (2) 88, 61 (1913).

<sup>4)</sup> M. Traube, Ber. 26, 1472 (1893).

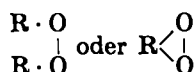
Zinks entzog. Dies gelingt, wenn der Prozeß in Gegenwart alkalischer Erden vor sich geht. Bei Anwesenheit von Kalk z. B. wird alles  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Moment des Entstehens sofort als unlösliches Calciumhydroperoxyd niedergeschlagen, auf welches Zinkamalgam nur wenig einwirkt. Bei den Versuchen ist die Anwesenheit von Kalihydrat durchaus erforderlich, weil es wahrscheinlich die Ausfällung des Wasserstoffsperoxyds durch den Kalk beschleunigt.

Dieser letztere Umstand scheint mir mehr durch die größere Energie des Kalihydrates gegenüber dem schwerer durchdringbare Schichten bildenden Kalk bedingt zu sein. Jedenfalls ist aber durch diesen Versuch erwiesen, daß Zink bei der Oxydation Wasserstoffsperoxyd bildet. Das gleiche gilt für Blei, wie schon Schönbein<sup>5)</sup> gefunden hat. Weiterhin ist nachgewiesen, daß das gebildete Wasserstoffsperoxyd sich leicht an Kalkhydrat anlagert und Calciumsperoxyd bildet.

Vergleicht man hiermit meine Beobachtungen, so fällt zunächst auf, daß ich in längere Zeit der Luft ausgesetztem Kalk regelmäßig Superoxyd nachweisen konnte. Die Superoxydreaktion war also schon positiv vor der Einwirkung auf Blei. Ich hatte dies vorhandene Superoxyd als beschleunigenden Faktor der Korrosion des Bleies angesehen. Ich glaube, dies auch angesichts des Umstandes tun zu sollen, daß immer neue Mengen Superoxyd sich bei der fortschreitenden Oxydation des Bleies bilden. Denn nach allen bisherigen Beobachtungen ist doch anzunehmen, daß ein Superoxyd energischer oxydierend wirkt als ein Hydroxylion in Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft.

Die Beobachtungen von Schönbein und Traube stehen also mit den meinigen durchaus nicht im Widerspruch. Jedenfalls ist aber die von Traube beobachtete leichte Bildung von Calciumsperoxyd der Auffassung von Ditz<sup>6)</sup> nicht günstig, daß Calciumsperoxyd sich nur unter erschwerenden Umständen bildet. Ditz glaubte, in dieser Annahme ein Argument gegen die von Tarugi<sup>7)</sup> angenommene intermediäre Bildung von Calciumsperoxyd bei der Entstehung von Chlorkalk gefunden zu haben, was aber den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht.

Nach der Bach-Englerschen Auffassung werden bei Autoxydationsprozessen nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen, indem unter Sprengung der doppelten Bindung des Moleküls sich zunächst Superoxydverbindungen von der Form



bilden. Diese Verbindungen können, wie das Wasserstoffsperoxyd, ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen abgeben, indem sie hierbei in normale einfache Oxyde übergehen. Der „aktivierte“ Sauerstoff ist also nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern er ist chemisch gebundener, aber leicht abspaltbarer Sauerstoff.

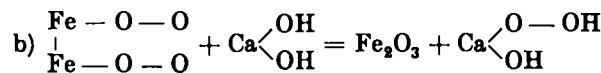
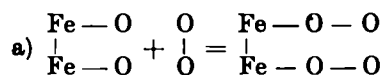
Im Lichte dieser Theorie wäre zunächst die Frage zu entscheiden, woher kommt die Superoxydbildung im Kalkhydrat und woher die in gleicher Weise sich auch im Aragonit findende, für den ich die Anwesenheit von geringer Menge Hydrat neben weitaus überwiegend Carbonat nachgewiesen habe<sup>8)</sup>. Ich habe schon früher vermutet, ohne es in meiner ersten Abhandlung auszusprechen, daß der Eisengehalt hierbei eine Rolle spielen könnte. Das Eisen ist im Kalkhydrat und auch im Aragonit ursprünglich als Ferroverbindung anzunehmen. Wir würden also folgende Vorgänge als wahrscheinlich eintretend anzusehen haben:

<sup>5)</sup> M. Traube, loco cit.

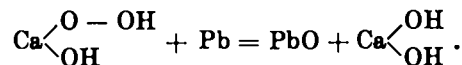
<sup>6)</sup> H. Ditz, Angew. Chem. 18, 1690 (1905).

<sup>7)</sup> N. Tarugi, Gaz. chim. 34, II, 254 (1905). Angew. Chem. 18, 104 (1905).

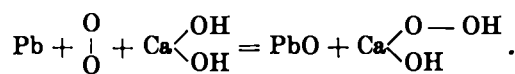
<sup>8)</sup> W. Vaubel, J. prakt. Chem. (2) 86, 366 (1913).



Das Calciumsperoxyd könnte nun auf Blei in folgender Weise wirken:



Außerdem würde bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff auf Blei folgender Vorgang eintreten:



Zur Prüfung der in den Gleichungen a) und b) gemachten Annahme wurden einige quantitative Versuche ausgeführt. Diese ergaben, daß etwa ein Drittel der Menge Eisen vorhanden war, als dem vorher für Superoxyd verbrauchten Permanganat entsprach, wobei jedoch zu bemerken ist, daß der Permanganatverbrauch für Superoxyd etwas höher war als der Verbrauch an Jodjodkalium.

Ob aber die Wirkung des Kalkhydrats auf Blei auf seiner durch das Vorhandensein von Superoxyd vergrößerten Oxydationswirkung beruht oder auch auf der durch seine Anwesenheit leichter ermöglichten Abgabe des zweiten Sauerstoffatoms an das aufnahmefähige Kalkhydrat, ist vorerst nicht zu entscheiden. Wahrscheinlich kommen beide Wirkungen in Betracht.

Im Jahre 1911 hat E. Heyn in Heft 8 der Berichte des deutschen Ausschusses für Eisenbeton die Ergebnisse seiner Versuche über das Verhalten von Kupfer, Zink und Blei gegenüber Zement, Beton und den damit in Berührung stehenden Flüssigkeiten niedergelegt. Soweit sie das Blei betreffen, ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die Reaktion in Lösungen von Kalkhydrat und Calciumcarbonat, sowie auch in Gipslösung eine sehr erhebliche ist. In etwas geringerer Menge findet der Angriff in Mischungen dieser drei Lösungen statt. Calciumbicarbonat wirkt erheblich geringer, ebenso stark kohlensäurehaltiges Wasser. Nachstehende Tabelle gibt einige dieser für Blei erhaltenen Resultate wieder.

Nach 30 Tagen sind gelöst durch:

Calciumhydroxyd . . . . .	0,2130 g
Calciumcarbonat . . . . .	0,2403 g
Gips . . . . .	0,2276 g
Gips und Calciumcarbonat . . . . .	0,2638 g
Gips und Calciumhydroxyd . . . . .	0,1772 g
Calciumhydroxyd und Carbonat . . . . .	0,1646 g
Blei.	

Die für Gips und Calciumcarbonat beobachteten starken Einwirkungen lassen sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß das Calciumion wenigstens intermediär auch in diesen Verbindungen leicht Superoxyd bildet, welches letzteres aber seinen Sauerstoff wieder rasch an weiteres Blei abgibt. Superoxydbildung konnte hierbei von mir bei Wiederholung der Versuche selbst bei 8 tägiger Dauer nicht beobachtet werden.

Die bekannte Erscheinung des Blankbleibens bzw. Entrostens des Eisens im Zement und Beton wird von Michaelis<sup>9)</sup> durch die Bildung von Calciumhydroferrit erklärt. Dieser Annahme stimmt auch Donath<sup>10)</sup> zu. Die oben angeführten Beobachtungen der Entstehung von Calciumsperoxyd lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß dieses die Bildung des Calciumhydroferrits begünstigt. [A. 137.]

<sup>9)</sup> G. Michaelis, Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel. Dresden 1909.

<sup>10)</sup> E. Donath, Angew. Chem. 24, 1398 (1911).