

XXXV. Blei-Korrosionen in der chemischen Industrie

von G. Oesterheld und A. Portmann.

(1. XI. 41.)

Unter den metallischen Konstruktionsmaterialien der chemischen Technik nimmt das Blei bis heute einen der wichtigsten Plätze ein. Dies ist weniger auf seine mechanisch günstigen Eigenschaften zurückzuführen, die ja bekanntlich für die wenigsten Verwendungszwecke besonders geeignet sind, es ist vielmehr seiner hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegenüber dem auflösenden Angriff der technisch wichtigsten Säuren, vor allem seiner Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure, zuzuschreiben.

Macht man z. B. die rein fiktive Annahme, der jährliche Bleibedarf einer mittleren chemischen Fabrik betrage etwa 100 000 kg (die wirklichen Zahlen liegen erheblich über diesen Werten), so ergibt die einfachste Überlegung, dass die Erhaltung der in diesen Bleimengen investierten Werte nicht nur interessante wissenschaftliche Probleme in sich birgt, sondern dass die möglichst langfristige Gebrauchsfähigkeit aller mit Blei ausgekleideten Apparaturen auch eine Frage von eminent wirtschaftlicher Bedeutung ist. Gelingt es, durch konsequente Überwachung aller zur Verwendung gelangenden Bleilieferungen schlechte Sorten auszuscheiden, oder anderseits für einen speziellen Verwendungszweck besonders geeignete Legierungen herauszufinden und so die Lebensdauer der Bleiauskleidungen auch nur zu verdoppeln, so ergibt sich ohne weiteres, dass bei den heutigen Preisen und den ständig wachsenden Schwierigkeiten in der Beschaffung aller Metalle, eine exakte analytische Kontrolle sich mehr als bezahlt macht.

Man ist nach jahrzehntelangen Erfahrungen allgemein zur Erkenntnis gelangt, dass die Verwendung von Bleisorten, die den höchsten technischen Reinheitsgrad besitzen, für die meisten Zwecke am empfehlenswertesten ist. Blei gehört zu den Metallen, die seit langem in ganz aussergewöhnlicher Reinheit erhältlich sind. So enthält das extra raffinierte spanische Peñarroya-Blei pro 1000 kg bloss noch 40 g Verunreinigungen, besitzt demnach den aussergewöhnlich hohen Reinheitsgrad von 99,996 % Pb. Dieser Reinheitsgrad entspricht etwa dem von Raffinal-Aluminium.

In den Jahren, die dem ersten Weltkrieg folgten, wurde vielfach die Beobachtung gemacht, dass die chemische Widerstandsfähigkeit vieler Bleilieferungen ganz beträchtlich zu wünschen übrig liess.

Der eine von uns wurde im Jahre 1920 mit der wissenschaftlichen Ergründung der dafür ausschlaggebenden Ursachen betraut. Aus der Analyse von vielen „guten“ und ebenso vielen „schlechten“ Bleisorten ergaben sich nach und nach Anhaltspunkte, die eine analytische Erfassung der schädlichen Verunreinigungen ermöglichten und zu raschen analytischen Kontrollmethoden führten, nach denen seither jede eingehende Bleisendung bei der Gesellschaft für chemische Industrie untersucht worden ist.

Es muss bemerkt werden, dass die klassischen Untersuchungsmethoden des Bleis, gerade infolge des aussergewöhnlich hohen Reinheitsgrades des Metalls, nicht gerade zu den „Blitz“-Analysen zählen. Man arbeitet mit Einwagen von 500 g oder mehr und scheidet nach Auflösung des Bleis in Salpetersäure nach allgemein üblichen Methoden die Hauptmenge des Bleis als Sulfat wieder aus. Darauf bestimmt man im eingeengten Filtrat die Hauptverunreinigungen wie Kupfer, Wismut, Antimon, Eisen, Silber etc. nach den überlieferten Methoden der analytischen Chemie. Aus vielen derartigen Bestimmungen seien hier je zwei von guten und zwei von schlechten Sorten angeführt:

Schlechte Bleisorten:

Nr. 1. Durchgefressenes Bleirohr

0,025 % Sb
0,039 % Sn
0,0009 % Cu
0,0031 % Bi
0,0025 % Fe + Al
0,0032 % Zn
0,00043 % Co + Ni

Nr. 2. Rohr aus schlechtem Blei

0,018 % Sb
0,0163 % Sn
0,006 % Cu
0,0019 % Bi
0,0033 % Fe + Al
% Ni + Co
0,00137 % Zn

Gute Bleisorten:

Nr. 3. Italienisches Walzblei

0,0048 % Sb
unter 0,0004 % Sn
0,016 % Cu
0,0059 % Bi
0,00227 % Fe + Al
0,0013 % Zn
0,00043 % Ni + Co

Nr. 4. Bleirohr gut

0,0012 % Sb
Spuren % Sn
0,00087 % Cu
0,0041 % Bi
0,0034 % Fe + Al
0,00044 % Zn
% Ni + Co

Überblickt man diese Zahlen, so fällt sofort auf, dass die beiden schlechten Bleisorten merkliche Mengen an Zinn aufweisen, während in den guten gar kein oder nur Spuren von Zinn zu finden sind. Die übrigen Verunreinigungen lassen in ihrer Verteilung auf beide Sorten nichts Markantes erkennen.

Dieser Befund traf zunächst nur auf beschränkte Gegenliebe, und zwar aus später angeführten, scheinbar durchaus triftigen

Gründen. Einige Jahre später gelangte *A. Westerkamp*¹⁾ zur gleichen Erkenntnis.

Als Schnellprüfung wandten wir folgende Methode an:

100 g (wenn nötig auch mehr) Blei werden in einem Liter-Kolben in einer Mischung von 170 cm³ Salpetersäure und 640 cm³ destilliertem Wasser kochend gelöst. Nach beendigter Auflösung resultiert entweder eine völlig klare Lösung, die auf eine gute, das heisst zinnfreie Bleisorte hinweist, oder aber die Lösung ist mehr oder weniger trübe und klärt sich erst nach mehreren Stunden. In diesem Falle liegt ein durch Zinn oder Antimon verunreinigtes Blei oder eine Hartbleilegierung aus Blei und Antimon vor. Der nach einiger Zeit ausgeflockte Niederschlag kann abfiltriert, bleifrei gewaschen und als Antimon- oder Zinnsäure identifiziert werden. Falls der Zinngehalt quantitativ bestimmt werden soll, kann er natürlich auch geglüht und gewogen werden.

Diese einfache, rasch und zur Erreichung eines guten Durchschnittes leicht mit beliebig grösseren Mengen auszuführende Methode hat sich bis heute als eine durchaus wirksame und in den meisten Fällen vollständig genügende Kontrolle erwiesen.

Bald nach diesem Befund häuften sich aber die Feststellungen, dass von uns als einwandfrei gut bezeichnete Sendungen sich bei der späteren Verwendung als hervorragend schlecht erwiesen. In fast allen Fällen handelte es sich um homogen verbleite Kessel oder sonstige Behälter, und es schien zunächst völlig rätselhaft, welche anderen Ursachen hier noch im Spiele lagen. Man dachte an mechanische Gründe. Neben der chemischen Prüfung wird von uns stets auch eine Biege- und Aufblätterungsprobe vorgenommen. Walzblei und gepresste Bleirohre zeigen dabei oft das von uns als „Blätterteig-Struktur“ bezeichnete Gefüge. Beim Biegen zeigt sich ein Aufblättern des Metalls in viele dünne Schichten, die mit der Zange leicht voneinander abgezogen werden können. Die Erklärung findet dieser metallische Blätterteig in eingewalzten Oxyd- und Schmutzschichten.

An den Bleiauskleidungen mancher Kessel zeigten sich auch gelegentlich zahllose über die ganze Bleifläche verteilte, parallel laufende Risse, welche dieser den Anblick eines frischgepflügten Ackers erteilten. Diese liessen sich zweifellos auf thermische Ursachen zurückführen. Ständige Ausdehnungen mit nachfolgenden Kontraktionen, wie sie beim Anheizen und dem nachfolgenden Abkühlen derartiger Kessel und auch bei sonstigen Temperaturschwankungen in vielfacher Wiederholung auftreten, führen das ursprünglich plastisch geschmeidige Blei zonenweise in einen überfestigten

¹⁾ Ch. Z. 49, 1056 (1925).

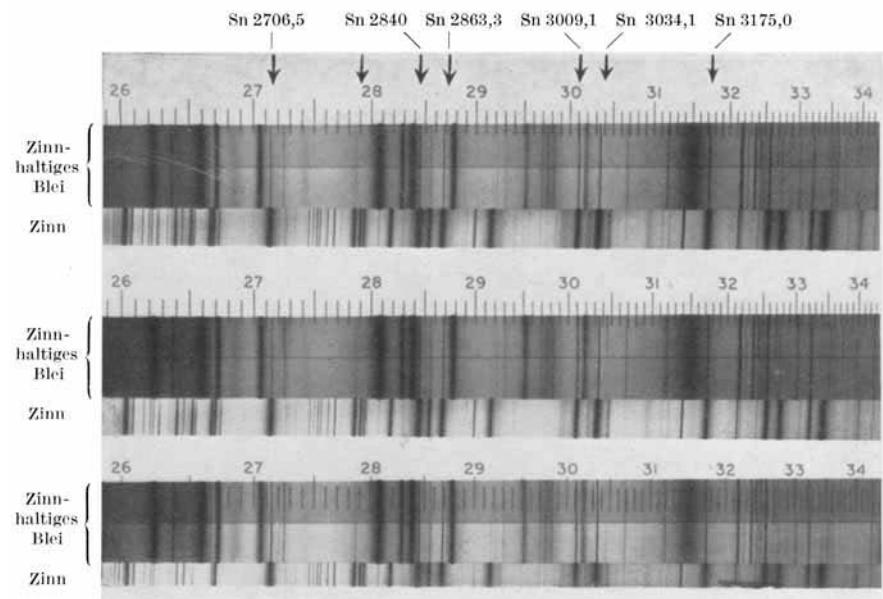


Fig. 1.

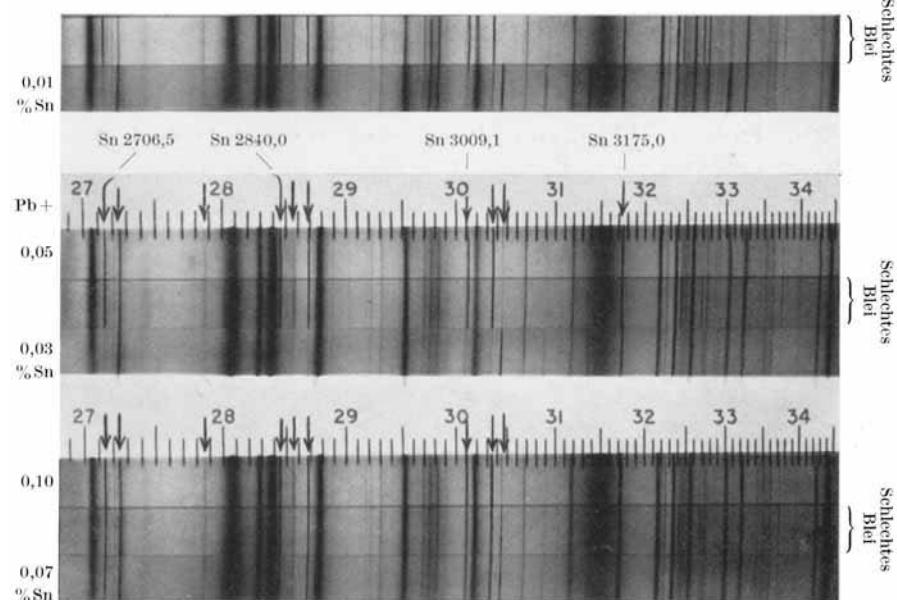


Fig. 1a.

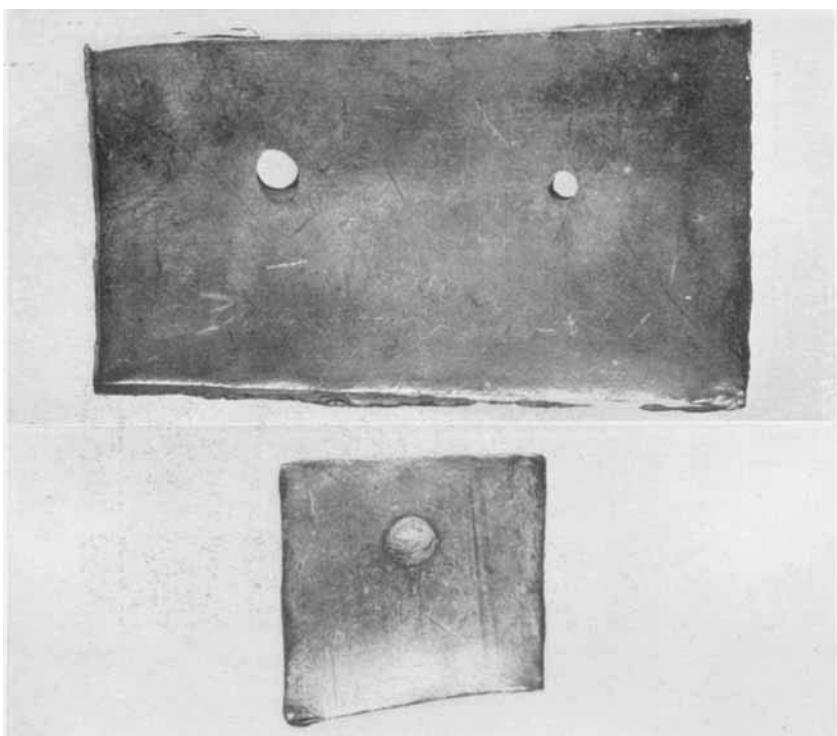


Fig. 4.

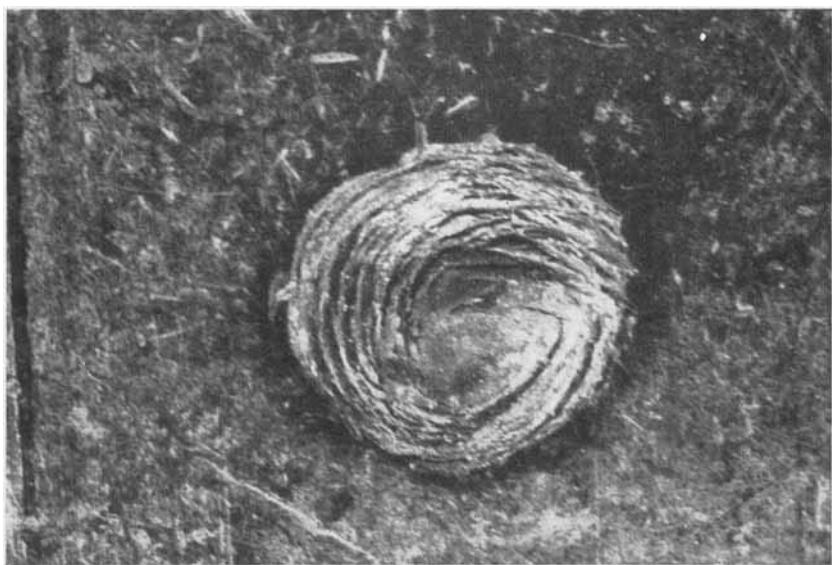


Fig. 5.

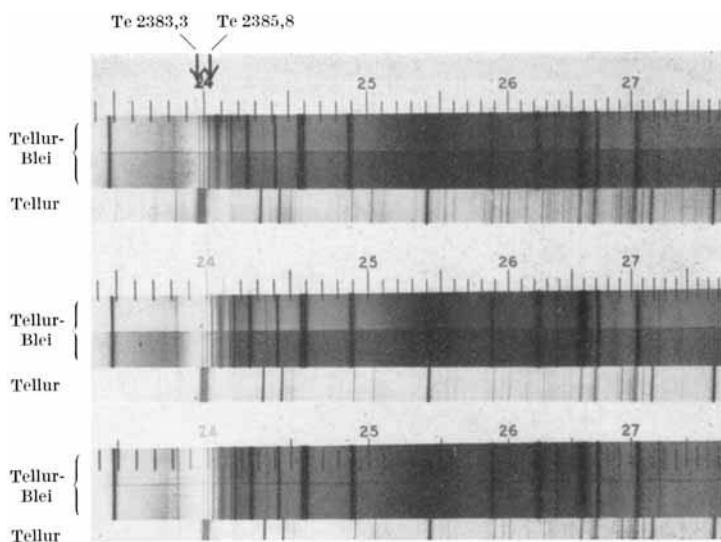


Fig. 3.



Fig. 6.



Fig. 7.



Fig. 8.

und nur noch mässig duktilen Zustand über. Schliesslich kann eine tiefgreifende Rissebildung auftreten, welche der ganzen Blei-Oberfläche das eigenartig zerfurchte Aussehen verleiht. Damit konnte in mehreren Fällen eine befriedigende Erklärung gefunden werden, aber trotzdem blieb immer noch eine stattliche Anzahl „Analytischer Versager“ übrig.

Die nochmalige analytische Untersuchung brachte in der Folge aber rasch eine Aufklärung. In allen diesen chemisch schlechten Schichten liessen sich ganz erhebliche Mengen von Zinn nachweisen. Alle Eisengefässse, die homogen verbleit werden sollen, müssen zuvor an der späteren Kontaktfläche Eisen-Blei einwandfrei verzинnt werden, damit die Bleiauskleidung auf dem Eisengefäß überhaupt haftet. Der damit beauftragte Arbeiter hat also zunächst eine dünne Zinnhaut auf die blankgemachte Innenseite des Kessels aufzutragen. Je besser er es meint, um so dicker macht er diese Zinnsehicht und um so heißer trägt er darauf die Bleiauskleidung auf. Dies ist zwar gut gemeint, aber grundfalsch, denn die dicke Zinnschicht diffundiert in das überhitzte Blei hinein. In allen von uns als ursprünglich gut befundenen und später im Betrieb als schlecht bewährten Sendungen liess sich ein erheblicher, durch das ganze Blei bis in die Oberflächenschicht hinein diffundierter Zinngehalt nachweisen. Damit wurden alle diese Versager zu einer glänzenden Bestätigung unserer Auffassung, dass selbst Gehalte von wenigen Hundertstel Prozenten an Zinn die chemische Widerstandsfähigkeit von Blei, gegenüber den Angriffen, denen es in der organischen chemischen Industrie ausgesetzt ist, ganz erheblich herabsetzen können.

Zur raschen Erfassung von zinnhaltigem Blei, die gleichzeitig auch ein leicht aufzubewahrendes und wenig Platz beanspruchendes, qualitativ einwandfreies und auch quantitativ für den vorliegenden Zweck genügend auswertbares Dokument liefert, haben wir später die spektrographische Aufnahme herangezogen. Zwischen den zu prüfenden Blei-Elektroden wurde ein kapazitiv verstärkter Funke überspringen gelassen. Zu dessen Erzeugung wurde nicht die *Feussner*-sche Apparatur, sondern ähnlich wie von *Scheibe*¹⁾ eine Resonanzschaltung verwendet.

Die überaus einfache und wirksame Anordnung besitzt einen kleinen Hochspannungs-Streutransformator, dessen Sekundärseite mit einem ziemlich grossen Platten-Kondensator auf Resonanz abgestimmt war. Im Hinblick auf die hier zur Verfügung stehende Seitenzahl muss es einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben, auf die physikalische Beschreibung im Detail einzutreten. Fig. 1²⁾ zeigt einen vergrösserten Ausschnitt einer mit einem *Hilger*-Quarz-

¹⁾ *G. Scheibe* und *A. Schöntag*, Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 533 (1934—35).

²⁾ Tafel I.

spektrographen¹⁾ hergestellten Aufnahme von schlechtem Blei und reinem Zinn. Die sich ins Spektrum des schlechten Bleis verlängernden und mit den empfindlichsten Zinnlinien koinzidierenden schwachen Linien sind deutlich zu sehen.

Darunter ist eine Gruppe von Aufnahmen zu sehen, die eine Serie von speziell zu diesem Zweck hergestellten Bleilegierungen zeigt, deren abgestufter Zinngehalt in der Größenordnung der hier in Frage kommenden Konzentrationen liegt. Aus der mit steigendem Zinngehalt immer stärker auftretenden Schwärzung dieser Linien lässt sich der Zinngehalt durch Photometrierung mit hinreichender Genauigkeit abschätzen (Fig. 1a²⁾).

In den Jahren, als in gewissen Ländern so vieles mit „gut“ und „edel“ bezeichnet wurde, erhielten wir auch ein Stück „Edel-Blei“ zur Eignungsprüfung zugesandt. Die spektrographische Prüfung ergab einwandfrei, dass es kleine Mengen von Nickel enthielt. Versuche haben wir damit keine gemacht. Das Gegengewicht zu diesem edlen Blei hatten die Engländer schon vorher im „chemical lead“, dessen verbesserte Widerstandsfähigkeit durch einen kleinen Kupfergehalt bewirkt wird, geschaffen.

Am besten hat sich von diesen besonders resistenten Blei-Sorten das „Tellur-Blei“ der „Société Minière et Métallurgique de Peñarroya“ bewährt. Es enthält einen Zusatz von 0,05 % Tellur und zeichnet sich

Chem. Verbindung: PbTe.

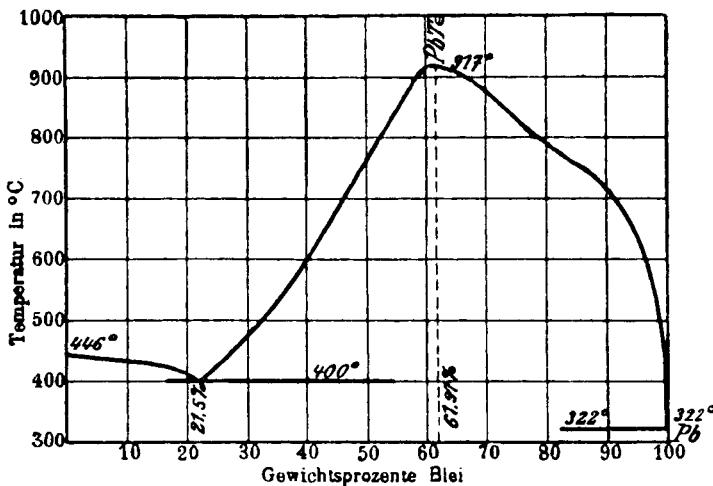


Fig. 2.
PbTe, Blei-Tellur.

Erstarrungskurve nach Fay u. Gillson, Trans. Am. Inst. Min. Eng. Nov. 1901.

¹⁾ Eigentum der Physikal. Anstalt der Universität in Basel.

²⁾ Tafel I.

durch eine besonders gute chemische Widerstandsfähigkeit, erhöhte Festigkeit und Härte, sowie durch eine erhebliche Kornfeinheit aus. Die Legierung wurde ebenfalls in England entwickelt.

Wie aus dem von *Fay* und *Gillson*¹⁾ erforschten Zustandsdiagramm Blei-Tellur der Figur 2 ersichtlich ist, bildet Blei mit Tellur eine bei ca. 917° schmelzende (Smp. des Bleis = 327,4°; Smp. des Tellurs = 446 oder 451°) Verbindung PbTe, die im erstarrten Zustande, nach dem obigen Diagramm zu schliessen, vollständig unlöslich sein sollte. Nach Schliffbildern zu urteilen, ist das bei diesen niedrigen Tellurgehalten aber keineswegs der Fall. Die bleireiche Seite des Diagramms bedarf also zweifellos einer Neubearbeitung.

Der Nachweis und die Bestimmung des Tellurs im Tellurblei lässt sich sehr einfach nach der nachfolgenden Vorschrift vornehmen.

Bestimmung von Tellur in Tellurblei.

100 g Tellurblei werden in verdünnter ca. 12-proz. Salpetersäure gelöst und ergeben eine klare Lösung. Diese Lösung wird mit verdünnter ca. 12-proz. Schwefelsäure versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Nachdem sich das Bleisulfat gesetzt hat, wird durch ein Faltenfilter filtriert und der Niederschlag einige Male mit Schwefelsäure-haltigem Wasser gewaschen. Falls sich im Filtrat auf weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure noch weiteres Bleisulfat abscheiden sollte, wird das Filtrat mit Niederschlag nochmals filtriert.

Das klare Filtrat wird eingeengt und entweder mit 50-proz. Zinn(II)-chloridlösung oder mit Hydrazinhydrochloridlösung zerstetzt, um das Tellur zu reduzieren und als Niederschlag abzuscheiden.

Die Reduktion kann auch nach folgender Vorschrift geschehen:

In die eingeengte Lösung gibt man 25 cm³ verdünnter ca. 10-proz. Salzsäure. Zu dieser Lösung fügt man 10 cm³ gesättigte schweflige Säure und 10 cm³ einer 15-proz. Lösung von Hydrazinhydrochlorid, dann 35 cm³ schweflige Säure, erhitzt in einer bedeckten Porzellanschale etwa 5 Minuten zum Sieden, filtriert das ausgeschiedene Tellur sofort durch einen Goochtiegel, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann einigemale mit Alkohol, trocknet bei 100—105° und wägt.

Beispiel: Die Bestimmung wurde in 200 g Tellurblei gemacht nach den Angaben wie oben.

Tellur-Bleirohr

In 200 g Einwage = **0,0938 g Tellur = 0,0469% Tellur**

Tellur-Walzblei

In 200 g Einwage = **0,1138 g Tellur = 0,0569% Tellur**

¹⁾ Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng., Nov. 1901.

Zum rein qualitativen Nachweis des Tellurs genügen bereits ganz kleine Einwagen von weniger als 0,5 g.

Über die spektroskopischen Nachweismöglichkeiten von niedrigen Gehalten an Beimengungen in Metallen bestehen vielfach ganz irrtümliche Auffassungen. So ist zum Beispiel der spektrographische Nachweis von Tellur in Blei nach unseren Erfahrungen durchaus nicht empfindlich, sondern zählt — soweit der kondensierte Funke in Betracht gezogen wird — zu den am wenigsten empfindlichen spektrographischen Methoden. Wie aus der Fig. 3¹⁾ zu ersehen ist, erscheinen einzig und allein die beiden intensivsten und empfindlichsten Tellurlinien $\lambda = 2383,3$ Å.E. und $\lambda = 2385,8$ Å.E. im Spektrum des Tellurbleis, und dazu bedarf es zudem noch abnormal langer Abfunkzeiten von bis zu 10 Minuten. Ob sich der Nachweis im Abreissbogen mit Hochfrequenzzündung nach *Pfeilsticker*²⁾ empfindlicher ausführen lässt, bedarf noch der Prüfung.

Zum Schluss sei noch eine merkwürdige Blei-Korrosion erwähnt, die uns nur ein einziges Mal, und zwar vor etwa 15 Jahren, begegnet ist. Beim Entfernen der hölzernen Verpackung einer aus Spanien übersandten Walzblei-Rolle bemerkten die Arbeiter an der Außenseite des Bleis ein kreisrundes Loch von ca. 7 mm Durchmesser. Man dachte an eine Beschädigung des Walzbleis durch versehentliches Anbohren mit einem Spiralbohrer, aber damit waren die haarscharfen nicht aufgewulsteten Ränder im Widerspruch. Beim Abwickeln der Rolle zeigten sich noch weitere Löcher in den darunterliegenden Stellen der nächsten Lage. Der Missetäter fand sich noch weiter innen in Gestalt einer toten Holzwespe, die von ihren „tiefschürfenden“ Anstrengungen erschöpft, im weggebohrten Bleistaub ein vorzeitiges, für uns allerdings nicht unerwünschtes Ende gefunden hatte. Mit der Lupe liessen sich die spiralartigen Frass-Spuren in der nicht mehr vollständig perforierten Anbohrung, in welcher der Kopf des Insektes steckte, sehr schön erkennen. Fig. 4³⁾ zeigt in natürlicher Grösse die zum Teil schräg verlaufenden und daher oval erscheinenden Löcher, Fig. 5³⁾ die vergrösserte Aufnahme des nicht mehr zum Durchschlag vollendeten Tunnel-Endes, an dem die spiraligen Frass-Spuren deutlich zu sehen sind.

In der Literatur sind derartige Kraftleistungen von Insekten mehrfach beschrieben worden. Allerdings liegen diese viele Jahre zurück. Im Krimkriege soll eine Kiste mit bleiernen Geschossen in ähnlicher Weise Schaden gelitten haben. In der Wiener Münzstätte wurde einmal ein grösserer Holzbottich, der mit Blei ausgekleidet war und eine Edelmetallsalzlösung enthielt, zum Auslaufen gebracht.

¹⁾ Tafel III.

²⁾ Z. El. Ch. 43, 719 (1937) und Z. Metallkunde 30, 211 (1938).

³⁾ Tafel II.

Eine Holzwespe hatte sich durch das Blei hinausgebohrt und das edle Nass zum Auslaufen gebracht. Dem Zoologen sind solche Schäden durch Holzwespen aus der Familie der Siriciden (die Fig. 6¹) stellt eine unserer grössten Arten (*Sirex gigas*) in natürlicher Grösse dar) eher bekannt als dem Chemiker; darum erscheint es uns von Interesse, hier auf die eigenartigen Umstände hinzuweisen, unter denen die Schädigung von weichen Metallen durch Insekten vorkommen kann.

Die Holzwespen leben nicht im Metall, sie gelangen nur dann dorthin, wenn Bleiplatten (es handelt sich fast immer um Blei) in Holz verpackt sind oder wenn sie in Apparaten in einer Holzverkleidung liegen, die dicht abschliesst. Die weibliche Holzwespe legt mit Hilfe eines starken Bohrapparates am Körperende (Fig. 7¹) ihre Eier in lebendes oder abgestorbene Holz, worin die ausschlüpfenden Larven sich Gänge bohren. Ihre Ernährung ist eine umstrittene Frage. Es lag nahe, einfach Holznahrung anzunehmen — doch hat man vor nicht sehr langer Zeit im Körper der Weibchen merkwürdige Blasen entdeckt, die mit Pilzkeimen gefüllt sind und aus denen solche Keime in grosser Zahl bei der Eiablage in die Holzgänge hinein abgegeben werden. Diese Impfung mit Pilzen macht es wahrscheinlich, dass in den Gängen, welche die Larve bohrt, solche Pilze zu wuchern beginnen und dass die Larve einen Teil dieser „Zuchten“ abernt kann. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Pilze durch Absonderung von Fermenten, über die das Tier nicht verfügt, an der besseren Erschliessung der Cellulose mitarbeiten. Die Ungleichheit der Pilzrationen, die sehr variablen Entwicklungsbedingungen, welche die Keime im Holze finden, machen auch die auffällige, lange bekannte Tatsache verständlich, dass die Holzwespen einer Art sehr verschiedene Grösse erreichen und zu ihrer Entwicklung sehr verschieden lange Zeit, oft mehrere Jahre brauchen. Die verschiedenen grossen Bohrlöcher auf Fig. 4²) stammen wahrscheinlich von Holzwespen einer Art!

Die Metallarbeit ist das Werk des fertig entwickelten Insektes, der Imago, nicht der Larve. Diese Letztere verpuppt sich im Holz, und das ausgeformte Insekt beginnt mit den sehr starken Chitinkiefern, die auf der Fig. 8³) dargestellt sind, sich den Weg ins Freie zu bahnen. Quer zur Gangrichtung nagen die Chitinwerkzeuge das Holz weg und langsam rückt die Wespe in kreisbogenförmiger Kurve vorwärts. Stösst sie auf dieser durch die relative Starre des Körpers vorgeschrivenen Bahn auf ein härteres Hindernis, so geht das Tier zugrunde. Ist dies Hindernis aber Blei, so sind die Meissel gerade noch kräftig genug, um weiter zu arbeiten, und die Bohrgänge setzen sich ins Blei hinein fort. Die Wänder der Bohrlöcher zeigen im Metall besonders drastisch die bereits erwähnten Spuren der

¹) Tafel III.

²) Tafel II.

³) Tafel IV.

Kiefertätigkeit. Da die Holzwespen ihre Eier ganz besonders in Nadelhölzer einbohren, so können die hier erwähnten Metallschäden durch Verschalung mit anderen Holzsorten weitgehend vermieden werden. Sie stellen jedenfalls die für den Chemiker unerwartete Variante der verschiedenen Bleischädigungen dar und liegen durchaus im Bereich der Möglichkeit. In mit Blei ausgekleideten Standen der Farbstoffbetriebe können sie z. B. ohne weiteres auftreten. Das Entzücken des Betriebsleiters über die auf den Boden gelaufene Operation dürfte eher negativ sein und die Ursache in den wenigen Fällen erkannt werden. Wir hielten aus diesen Gründen die Beschreibung der beobachteten Blei-Perforationen für aufschlussreich.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft
für Chemische Industrie in Basel, Analytische Abteilung,
und Zoologische Anstalt der Universität Basel.
