

der theoretisch möglichen Hexahydro-Toluidine und Hexahydro-Cresole lückenlos ergänzen. Es zeigte sich nun, daß die Differenz von Dichte und Brechungsindex zwischen den cis- und trans-1,2-substituierten Aminen bedeutend größer als bei den 1,4-substituierten Aminen ist, und da auch bei den Alkoholen dasselbe aufgefunden wurde,

	Sm	SP Benzoylv.	d_4^{20}	n_D^{20}
1 Amino 2 Methyl cis cyclohexan	153—154°	107°	0,877	1,486
	trans 149—150°	146°	0,860	1,465
			0,017	0,016
1 Amino 4 Methyl cis cyclohexan	152—153°	116—7°	0,858	1,457
	trans 151—152°	180°	0,847	1,451
			0,011	0,006

so kann man annehmen, daß das cis-Amin dasjenige ist, in welchem sich die NH₂-Gruppe in cis-Stellung mit der in 2 befindlichen Methylgruppe befindet. Infolgedessen wird man das cis-Amin als cis-1-Amino-cis-2-trans-4-Dimethylcyclohexan und das trans-Amin als cis-1-Amino trans-2-cis-4-Dimethylecyclohexan bezeichnen. Nach einer Rücksprache mit mehreren Fachkollegen ist diese Bezeichnung kürzer als 1^c-Amino-2^c, 4^t-Dimethylcyclohexan für cis-Amin oder 1^c-Amino-2^t, 4^c-Dimethylcyclohexan für trans-Amin auszu drücken, nach welcher Nomenklatur auch sehr komplizierte polycyclische und heterocyclische hydrierte Systeme einwandfrei bezeichnet werden können.

Interessant ist noch die Tatsache, daß man die Hydrierung von aromatischen Stoffen beliebig zu cis- und trans-Modifikationen leiten kann. Werden z. B. Acetyltoluidin in neutraler Lösung hydriert, so entstehen trans-Amine, führt man jedoch die katalytische Reduktion in saurer Lösung aus, so entstehen in der Hauptsache die cis-Formen der Hexahydro-Toluidine.

Zweck dieser Ausführung war es zu zeigen, daß es auf diese Weise gelingt, zu völliger Konfigurationsermittlung bei den Hexamethylenen zu kommen und damit Ordnung zu schaffen unter den bisher hergestellten zahlreichen, noch nicht definierten Isomeren und auch neue stereoisomere Substanzen im Reich der Baeyerschen cis-trans-Isomerie und vielleicht auch darüber hinaus darzustellen.

[A. 104.]

Über Rostbildung in Dampfkesseln.¹⁾

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.
(Eingeg. 9.5. 1921.)

Kürzlich hat E. Sauer²⁾ einen Fall erörtert, in welchem die Abführungsrohre einer Dampfheizung schneller Zerstörung durch Rosten unterlagen und als wahrscheinliche Ursache die freilich nur geringen Mengen von Kohlensäure im Dampf und Dampfwasser bezeichnet. Die Erscheinung hörte auf, nachdem durch sorgfältige Reinigung des Speisewassers mittels Kalk und Soda eine Entwicklung freier Kohlensäure im Dampfkessel unmöglich gemacht worden war.

Vielfache Erfahrungen ähnlicher Art sind seit Jahren in großen Werken gemacht worden, die ihre Kessel mit Kondenswasser speisen, um z. B. die Schaufeln der Dampfturbinen zu schonen. Zur Ausgleichung der unvermeidlichen Dampfverluste pflegt man dann Rohwasser in besonderen, verhältnismäßig kleinen „Evaporatoren“ zu verdampfen und den Dampf in die allgemeine Leitung einzuführen, um auf diese Weise die Menge des durch Kühlung zu gewinnenden Dampfwassers in der erforderlichen Weise zu vermehren. Diese z. B. in Elektrizitätswerken gewählte Anordnung hat nun vielfach zu schweren Beschädigungen der Dampfleitungen und manchmal auch der Kessel geführt, so daß man gerade das Gegenteil von dem erreichte, was man beabsichtigt hatte. Auch hier ist wohl der Kohlensäure im Dampf die Hauptschuld beizumessen, wie aus einem fachmännischen Gutachten, welches ich an anderer Stelle³⁾ veröffentlicht habe, deutlich hervorgeht. Ferner muß aber auch eine andere Säure, die bisher im Bereich dieser Frage kaum beachtet worden ist, in manchen Fällen zweifellos mit zur Verantwortung gezogen werden, nämlich die Salpetersäure. Vauzel hat schon 1913³⁾ auf die höchst gefährlichen Eigenschaften des Ammoniumnitrates hingewiesen, und eigene Erfahrungen an eisernen Brunnenwasserleitungen dienen mir als Bestätigung seiner Ansichten über die Reduktion der im Wasser enthaltenen Salpetersäure zu Ammoniak unter Rostbildung. Diese Einwirkung geht bei Luftwärme so schnell vor sich, daß in einer etwa 100 m langen Leitung aus neuen Rohren vorn nur Salpetersäure und hinten nur Ammoniak im Wasser nachgewiesen werden konnte.

Im folgenden möchte ich eine starke Rostbildung im Dampfkessel beschreiben, die auf den gemeinschaftlichen Angriff von Kohlensäure, Salpetersäure und Huminstoffen zurückzuführen sein dürfte.

Es handelte sich um einen Röhrenkessel, der mit moorigem Wasser gespeist wurde, welchem obendrein wahrscheinlich noch Abflüsse von Senkgruben, wenn auch natürlich nur in geringer Menge, sich be mischten. Das Wasser zeigte geringe Härte, daher hatte man von

einer Vorreinigung abgesehen, so daß es also in seinem natürlichen Zustande in den Kessel kam.

Obwohl dieses Speisewasser nur Spuren von Eisen enthielt, zeigte der aus dem Kessel abgelassene Schlamm schon nach kurzer Betriebszeit eine stark rote Färbung, als wenn er aus reinem Eisenoxyd bestände. In der Tat ergab die Untersuchung, daß er neben großen Mengen Eisenoxyd nur noch etwas Calciumsulfat enthielt.

Die Prüfung des Kessels zeigte, daß dessen Innenwand gleichmäßig rostrot aussah und der größte Teil der vom Wasser bespülten Fläche mit einem ebenfalls rostrot aussehenden, bis zu 2 mm dicken Kesselstein belegt war. Dieser war sehr spröde und daher an vielen Stellen von selbst abgesprungen, so daß sich die Scherben in den tiefste gelegenen Kesselteilen gleichzeitig mit einer großen Menge roten Schlammes angesammelt hatten. Der Kesselstein bestand ebenfalls zum größten Teil aus Eisenoxyd und enthielt nur erheblich mehr Calciumsulfat als der Schlamm. Andere Stoffe waren nur in Spuren darin enthalten.

Die Menge des Rostes war sehr erheblich, und demgegenüber konnte der Umstand, daß eine Anpressung der Kesselwände oder eine Narbenbildung nicht zu bemerken war, keineswegs durch den erwähnten geringen Eisengehalt des Speisewassers allein erklärt werden. Vielmehr mußte man annehmen, daß ein sehr gleichmäßiger Angriff auf die ganze Oberfläche, sogar oberhalb der Wasserlinie, stattgefunden hatte, und diese Gleichmäßigkeit im Verein mit der Stärke der Oxydation mußte auf den Gedanken führen, daß man es hier mit einem Stoff im Wasser und im Dampf zu tun hätte, der oxydierend auf das Eisen einzuwirken vermochte.

Die Untersuchung des Speisewassers, des Kesselwassers und des Dampfwassers ergab nun folgendes:

Das Speisewasser enthielt nur geringe Mengen von Bicarbonaten, dagegen einen kleinen Überschuß von freier Kohlensäure. Salpetersäure war in beträchtlicher Menge anwesend, salpetrige Säure ebenfalls vorhanden, Ammoniak dagegen fehlte gänzlich. Außerdem enthielt das Wasser, wie schon bemerkt, nach seiner bräunlichen Farbe und dem torfigen Boden, dem es entstammte, Huminstoffe. Auch der unscharfe Umschlag der gelben Farbe des Methyloxide in Rosenrot bei dem Zusatz verdünnter Salzsäure wies auf die Anwesenheit erheblicher Mengen schwacher Säure hin.

Das Kesselwasser zeigte keine Alkalität gegen Methyloxide, wenn auch die Rötung dieses Anzeigers sich nur allmählich auf Zusatz mehrerer Tropfen Zehntelnormal-Salzsäure verstärkte — also wiederum ein Zeichen der Anwesenheit schwacher Säuren. Mit Phenolphthalein trat dagegen dauernde Rötung erst ein, nachdem auf 100 ccm Wasser 1—1½ ccm 0,1n-Natronlauge hinzugefügt waren. Die Menge der Salpetersäure hatte gegenüber dem Rohwasser erheblich abgenommen, der Gehalt an salpetriger Säure dagegen war gestiegen, was besonders bemerkenswert ist. Im Liter waren etwa 25 mg Eisen in Auflösung, teilweise als Oxydul-, teilweise als Oxydsalz. Es zeigte sich jetzt auch ein erheblicher Gehalt des Wassers an Ammoniak, während das Speisewasser, wie bemerkt, frei davon war.

Das Dampfwasser war neutral gegen Methyloxide mit scharfem Umschlag der Färbung, sehr schwach sauer gegen Phenolphthalein mit ziemlich scharfem Umschlag (also wenig Kohlensäure); es zeigte aber sehr deutliche Bläbung mit Schwefelsäure und Jodkaliumstärke, die unmöglich auf einen spurenhaften Eisengehalt zurückgeführt werden konnte, weil das Eisen hier als Oxydsalz und nicht als Oxyd zugegen war, und weil die Blaufärbung ziemlich schnell eintrat und sich nach einer Viertelstunde nicht weiter verstärkte. Es mußte also auf salpetrige Säure auch hier geschlossen werden. Ammoniak konnte in Spuren mit Neßlerscher Lösung nachgewiesen werden.

Das Speisewasser war bräunlich, das Kesselwasser dagegen auf fallend hellfarbig, das Dampfwasser fast völlig farblos mit einem kaum bemerkbaren Stich ins gelbe.

Dieser Befund scheint mir die folgende Erklärung für die Vorgänge im Dampfkessel zu rechtfertigen:

Durch die Zerlegung der geringen Menge doppeltkohlensaurer Salze unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk und Freiwerden von Kohlensäure, welche die Hitze bewirkt, verschwand schnell die sogenannte „Alkalität“ des Wassers, die nur dadurch gefunden wird, daß Methyloxide auf halbgebundene Kohlensäure überhaupt nicht und auf freie Kohlensäure nur äußerst schwach anspricht. Phenolphthalein als säureempfindlicher Anzeiger deutet daher viel richtiger den wahren Tatbestand, das Vorhandensein erheblicher Mengen von Wasserstoffionen an.

Die durch Freiwerden von Kohlensäure entstandene, schwach saure Beschaffenheit des Kesselwassers muß nun genügt haben, um weitere chemische Vorgänge auszulösen. Einerseits konnte eine Veränderung der Huminstoffe eintreten, bei der das Freiwerden von Huminsäuren oder gar die Neubildung saurerer Huminstoffe aus neutralen angenommen werden darf. Ich erinnere hier an die Bildung von organischen Säuren aus Zucker im Dampfkessel unter dem zerstörenden Einfluß von Hitze, Druck und Wasser. Man spricht ja auch bei dieser Zuckerzerersetzung von der Bildung huminartiger Stoffe, aber mir scheint, daß zwischen den auf diese Weise entstehenden braunen Körpern und den richtigen Huminstoffen des Bodens (wie wir sie im Moorfaser anzunehmen haben) doch erhebliche Unterschiede bestehen; der Name „Humin“ ist eben bisher ein Sammelwort zur Bezeichnung aller dunkelgefärbten Körper gewesen, die für sich allein unlöslich, dagegen in Alkalien löslich sind. Doch dies tut hier nichts

¹⁾ Chem.-Ztg. 1921, S. 421.

²⁾ Chem.-Ztg.

³⁾ Chem.-Ztg.

zur Sache, jedenfalls haben die richtigen Huminsäuren auch die Fähigkeit, Metalle anzugreifen, besonders unter Druck und bei hoher Wärme. Sichtung hat gezeigt, daß Humusstoffe mit Zink Wasserstoff zu entwickeln vermögen, und so werden sie auch imstande sein, Eisen anzufressen, wie auch von Kesselingenieuren heute wohl allgemein angenommen wird.

Im vorliegenden Fall ist nun die Wirkung noch, und zwar nach meiner Ansicht in besonders verderblicher Weise, durch die Salpetersäure des Speisewassers verstärkt worden. Nach dem Gesetz der Massenwirkung müßten Kohlensäure und Huminsäuren eine gewisse, wenn auch kleine Menge von Salpetersäure in Freiheit setzen, und diese wurde nun offenbar durch das Eisen der Kesselwandung zu salpetriger Säure und sogar zu Ammoniak reduziert; denn während ihre eigene Menge sich verminderte, stieg die Menge der salpetrigen Säure im Kesselwasser, und Ammoniak wurde im Kessel überhaupt erst gebildet.

Man kann sich vorstellen, daß diese vereinigten Wirkungen geeignet waren, die gesamte Oberfläche des Eisens kräftig anzugreifen, so daß etwaige Strukturunterschiede gar keine Rolle mehr spielen. Die Armaturen dagegen hatten von diesem saueren Kesselwasser auffallend wenig gelitten, zum Unterschiede von zu stark alkalischen Kesselwässern, die das Eisen ziemlich verschonen, dagegen die kupfer-, zinn- und zinkhaltigen Metalle schnell zerstören.

Die Menge der entstandenen Säuren war groß genug, daß der im ersten Augenblick durch die Zersetzung des doppeltkohlensauren Kalks entstandene Niederschlag von Calciumcarbonat sich vollständig wieder auflösen konnte. Daher enthielt auch der Kesselstein keinen kohlensauren Kalk, wohl aber das Kesselwasser eine große Menge gelöster Kalksalze mit schwachen Säuren. Die ziemlich helle Färbung des Kesselwassers läßt hierbei noch darauf schließen, daß die Huminsäuren — wenn man daran festhalten will, daß diese oder ihre Kalksalze dunkelfarbig sind — durch weitere Zersetzung zu farblosen oder doch schwächer gefärbten Säuren umgewandelt worden waren.

Im Kesselstein fand sich nur schwefelsaurer Kalk, während im Kesselwasser fast gar keine Schwefelsäure anzutreffen war. Dies erklärt sich wieder aus der viel geringeren Löslichkeit des Calciumsulfates in Kalksalzlösungen und in der Hitze gegenüber reinem und kaltem Wasser.

Was nun das Dampfwasser betrifft, so nimmt es nicht wunder, daß Teile der flüchtigen salpetrigen Säure mit den Wasserdämpfen übergingen, so in die Rohrleitungen und in die mit Dampf beheizten Trockenwalzen gelangten und auch dort ihre rostbildende Wirkung ausübten. Die Umwandlung der salpetrigen Säure in Ammoniak durch das Eisen der Rohrleitungen usw. zeigt sich auch durch die Anwesenheit von Ammoniak im Dampfwasser. Es handelt sich nämlich meines Erachtens um eine Neubildung und nicht um ein Überdampfen von Ammoniak aus dem Kessel, denn erstens könnte aus einem Kesselwasser von schwach saurer Beschaffenheit Ammoniak nicht entweichen, es sei denn durch „Spucken“ des Kessels, was im vorliegenden Fall nicht eintrat, und zweitens würde wohl die gleichzeitige Anwesenheit von Ammoniak und salpetriger Säure im Dampf selbst bei starker Verdunstung zu einer gegenseitigen Zersetzung beider Stoffe unter Bildung von Stickstoff und Wasser (wie beim Kochen von Ammoniumnitritlösung) führen. Daß im Dampfwasser nur geringe Mengen von Ammoniak aufrührten, erklärt sich zwangsläufig aus der kurzen Zeit der Berührung der salpetrigen Säure mit dem Eisen. Aber schon diese geringen Mengen bilden eine kräftige Warnung für den Fabrikbesitzer!

Was nun die Abhilfe anbetrifft, so ist diese wohl in erster Linie auf dem Wege anzustreben, daß man ein so ungeeignetes Speisewasser nicht verwendet. Aber das ist zuweilen leichter gesagt als getan. In Moorgegenden wird man oft vergeblich nach huminfreien Wässern suchen. Da bleibt denn nichts anderes übrig, als einerseits die saure Beschaffenheit des Kesselwassers aufzuheben und andererseits das Kesselblech mit einer dünnen Schutzschicht zu überziehen. Also eine gute Gelegenheit für die Quacksalber mit Kesselsteinmitteln, um ihre fettigen oder teuren Schutzmittel anzupreisen! Ich glaube jedoch, daß man mit dem einfachen Zusatz von Kalkmilch zum Speisewasser die beiden angegebenen Zwecke vollkommen erreicht. Die Säuren werden dadurch abgestumpft, und eine Neubildung von Säuren, wenn auch nicht gänzlich vermieden, so doch unschädlich gemacht, solange nämlich der Kalk im Überschuß ist. Dann kann sich auch kohlensaurer Kalk als Kesselsteinschicht ablagern. Eine nur einige Zehntelmillimeter starke derartige Schicht schützt die Kesselwand vollständig vor dem Angriff des Wassers, während sie die Wärmeübertragung nicht erheblich verhindert. Man darf jedoch nicht schüchtern im Zusatz von Kalk zu dem Speisewasser sein; es muß so lange damit fortgefahrt werden, bis der Kesselinhalt Phenolphthalein deutlich rötet, und stets muß der Zusatz erneuert werden, wenn die Rotfärbung nachläßt oder gar verschwindet. Hierzu können ganz erhebliche Kalkmengen erforderlich sein, z. B. wenn das Wasser, wie im geschilderten Fall, sehr weich ist. Das schadet aber nicht, man braucht keine anderweitigen Nachteile zu fürchten, solange die Alkalität des Kesselwassers gegen Phenolphthalein nicht zu weit steigt. Daß man den Kessel in geeigneten Zeiträumen abblasen muß, um die Ablagerung von Kalksalzen in dem Wasser in mäßigen Grenzen zu halten, versteht sich von selbst.

[A. 89.]

Bücherbesprechungen.

Der Torf. Von Dr. Heinrich Puchner, Professor an der Landwirtschaftlichen Hochschule Weihenstephan. Mit 85 Textabbildungen. Stuttgart 1920. Ferdinand Enke. Preis geh. M 40,—

Als erster Band der von Prof. Vanino herausgegebenen „Bibliothek für Chemie und Technik unter Berücksichtigung der Volkswirtschaft“ erscheint das vorliegende Werk des Verfassers. Von den in den letzten Jahren erschienenen Werken und Aufsätzen über Torf weicht es wesentlich dadurch ab, daß die Verwertungsmöglichkeit des Torfes als Brennstoff erst in zweiter Linie berücksichtigt wird. Und das ist gut so. Betreffs der Kohlen ist die Frage, ob sie in erster Linie als Rohstoff schlechthin oder nur als Brennstoff angesprochen werden sollen, Gegenstand eines mitunter recht lebhaft geführten Meinungsaustausches. Bei Torf liegen die Verhältnisse so, daß heute seine Verwendung als Rohstoff für die verschiedensten technischen und landwirtschaftlichen Zwecke eine so große Rolle spielt, daß eine solche Frage nicht gut auftreten kann. Verfasser hat demnach auch nach eingehender Behandlung der naturwissenschaftlichen Grundlage der Torfkunde der Ausnutzung der Moore zur Gewinnung von Torfstreu und Torfmull, der Fasergewinnung aus Torf, der Verwendung des Torfes als Meliorations- und Düngemittel sowie zu medizinischen Zwecken seine besondere Aufmerksamkeit zugewandt, ohne die Verwertung des Torfes als Brennstoff außer acht zu lassen. Diese Einteilung des Stoffes macht das Buch zu einem äußerst empfehlenswerten technologischen Hilfsmittel. Die äußere Ausstattung des Buches ist sehr gut.

Fürth. [BB. 246.]

Aus anderen Vereinen und Versammlungen. Verein deutscher Ingenieure.

61. Hauptversammlung in Kassel vom 25.—28. Juni 1921.

Auszug aus dem Programm:

Sonnabend, 25. Juni, nachm. 6 Uhr, Stadthalle: Vortrag Dir. Hartmann, Kassel: „Hochdruckdampf bis zu 60 Atmosphären in der Kraft- und Wärmewirtschaft“.

Sonntag, 26. Juni, mittags 12 Uhr, Stadthalle: Vorträge: Prof. Kutzbach, Dresden: „Fortschritte und Probleme der mechan. Energieumformung“.

Prof. Dr.-Ing. Thoma, München: „Neue Entwicklung der Wasserturbinen“.

Montag, 27. Juni, vorm. 9 Uhr, Stadthalle (Gesellschaftssaal): Deutscher Ausschuß für techn. Schulwesen: Berichte.

— 9 Uhr (blauer Saal): Arbeitsgemeinschaft Deutscher Betriebsingenieure: Vorträge: Baurat Haier, Magdeburg: „Richtlinien für Verfassung und Arbeitsweise der Ortsgruppen.“

Dir. Basson, Köln-Kalk: „Güte und Kosten als Maßstäbe in der Fertigung“.

Dr. Zitzlaff, Berlin: „Grundlagen für die Organisation von Unternehmen.“

Dir. Litz, Berlin: „Unproduktive Arbeiten in der industriellen Facharbeit“.

— 9 Uhr (Probesaal): Ausschüsse für Technik in der Landwirtschaft: Vortrag: Dr.-Ing. Liebe, Dresden: „Ausnutzung der Windkraft zur Erzeugung elektr. Energie“.

Dienstag, 28. Juni, Besichtigung der Edertalsperre, Vortrag: Baurat Buchholz, Kassel: „Das Kraftwerk der Edertalsperre“.

Geschäftsstelle des V. d. I.: Berlin NW 7, Sommerstr. 4a. dn.

Am 27. April verschied nach schwerem Leiden
unser Chemiker

Herr Dr. phil.

Hermann Sigener.

Der Entschlafene war uns durch 11 Jahre ein treuer und arbeitsfreudiger Mitarbeiter, der uns wertvolle Dienste geleistet hat.

Wir beklagen seinen Verlust aufs schmerzlichste und sichern ihm ein ehrenvolles Andenken.

Höchst a. M., im Mai 1921.

**Farbwerke
vorm. Meister Lucius & Brüning.**