

# Zeitschrift für angewandte Chemie

36. Jahrgang S. 113—116

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

21. Februar 1923, Nr. 15

## Über die Eisenlösung sauerstofffreier, natürlicher Wässer im Rohrnetz.

Von J. TILLMANS und B. KLARMANN.

(Schluß von Seite 112.)

### Schlußfolgerungen für die Praxis.

Die vorliegenden Untersuchungen sind geeignet, auf viele Dinge, welche täglich in der Wasserversorgungspraxis beobachtet werden, ein neues Licht zu werfen.

Zunächst ist die Tatsache interessant, daß die Berechnungen ergeben, daß es ein eisenunaggressives Trinkwasser überhaupt nicht geben kann. Bei der Wasserstoffionen-Konzentration des neutralen Wassers kann der Eisenangriff niemals aufhören. Er muß solange fortgehen, bis ganz unmögliche Eisengehalte, die etwa 15 Mole betragen, erreicht sind. Das wird erst anders, wenn die Wasserstoffionen-Konzentration von etwa  $1 \cdot 10^{-10}$  vorliegt. Da die Wasserstoffionen-Konzentration durch die Wasserkonstante mit der Hydroxylionen-Konzentration zusammenhängt, so läßt sich für jede Wasserstoffionen-Konzentration die zugehörige Hydroxylionen-Konzentration herleiten. Bei  $H^+ = 1 \cdot 10^{-10}$  beträgt  $OH^- = 1 \cdot 10^{-4}$ . Es handelt sich also um stark alkalische Wässer, die z. B. Phenolphthalein stark rot färben müssen. So stark alkalische Wässer sind nach den angegebenen Berechnungen also vollkommen eisenunaggressiv. Sie kommen aber in der Natur nicht vor, oder wenn infolge Anwesenheit von Soda einmal ein derartiges Wasser vorkommen sollte, so kann es nicht zur Trinkwasserversorgung benutzt werden, weil es abscheulich laugig schmecken müßte.

Interessant ist nun, daß dieses Resultat, wonach alkalische Wässer unaggressiv sind, der Praxis schon bekannt ist. Wässer, welche für Kesselspeizezwecke durch Permutit oder Kalk und Soda entwässert werden, enthalten oft einen Überschuß an Soda im Kesselwasser. Es ist nun eine den Praktikern lange bekannte Tatsache, daß solche alkalischen Wässer das Blech des Kessels vollkommen unangegriffen und blank lassen. In der vorliegenden Arbeit ist absichtlich zunächst nur der Vorgang der Eisenlösung studiert, während nicht auf die Fragen der Rostung eingegangen ist. Grundsätzlich unterscheidet sich die Rostung von den hier behandelten Fragen nur dadurch, daß durch die Gegenwart von Sauerstoff das gebildete Eisenbicarbonat immer wieder ausgefällt wird. Der Rostungsvorgang ist also offenbar ein zweiphasiger Vorgang, bei dem zuerst die Eisenlösung und dann die Eisenausfällung auftritt. Schon Heyn und Bauer<sup>32)</sup> haben in ihrer grundlegenden Arbeit gezeigt, daß der Rostungsvorgang aufhört, wenn das Wasser eine bestimmte Alkalität erreicht hat. Hierfür kann man auch noch ein ganz alltägliches Beispiel anführen. Ein Rasiermesser, welches mit der alkalisch reagierenden Seife stets in Berührung kommt und deshalb stets eine leise alkalisch reagierende Wasserschicht trägt, kann ruhig naß fortgelegt werden, es rostet nie. Wenn man ein Rasiermesser, welches mit Seife noch nicht in Berührung gekommen ist, mit demselben Wasser naß machen und dann weglegen würde, so wäre ohne Frage nach 24 Stunden das Messer deutlich angerostet. Das ist offenbar so zu erklären, daß der Sauerstoff den Rostungsvorgang nicht auszulösen vermag, wenn nicht vorher durch die in der vorliegenden Arbeit geschilderten Lösungsvorgänge Eisenionen in Lösung gegangen sind. Wir behalten uns vor, in diesem Zusammenhang auf die Rostungsfragen später zurückzukommen.

Nun widerspricht aber dieses Ergebnis, daß es nämlich in der Natur kein eisenunaggressives Trinkwasser geben soll, doch offenbar den Beobachtungen der Praxis. Es gibt doch viele eisenunaggressive Wässer; zum Glück, so kann man wohl sagen, ist doch der größte Teil der Leitungswässer, praktisch gesprochen, nicht aggressiv gegen Eisen. Wie erklärt sich dieser Widerspruch? Dieser Widerspruch klärt sich offenbar dahin auf, daß man den Vorgang der Eisenlösung nicht statisch, sondern kinetisch zu betrachten hat. Es kommt in der Praxis nur darauf an, in welcher Zeit das Eisen aufgelöst wird. Man muß dazu berücksichtigen, daß das heute von den Pumpen in das Rohrnetz geförderte Wasser spätestens morgen, also innerhalb 24 Stunden verbraucht ist. Wenn nun die Reaktionszeit, die notwendig ist, damit Spuren von Eisen gelöst werden, mehr als 24 Stunden bei einem Wasser beträgt, so wird eben von der tatsächlich vorhandenen Eisenlösung praktisch nichts gemerkt. Für die Praktiker ist ein derartiges Wasser unaggressiv.

Jetzt läßt sich auch der Zusammenhang mit der kalkaggressiven Kohlensäure erklären. In einer früheren Arbeit<sup>33)</sup> über die quantitative Bestimmung der Reaktion in natürlichen Wässern hat der erste von uns dargelegt, daß die Wässer, welche nach der Kurve von Tillmans und Heublein gerade im Kalkkohlensäuregleichgewicht sind, die niedrigste H-Ionenkonzentration aufweisen, welche natürliche Wässer mit der entsprechenden Carbonathärte überhaupt besitzen können. Die dort für alle Wässer der Kurve ausgerechneten H-Ionenkonzentrationen bewegten sich von etwa  $0,1 \cdot 10^{-7}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-7}$  oder  $H^+ = 0,1 - 1,5$ . Wenn man nun die Kurve von Tillmans und Heublein durch einen bei 100 mg gebundener Kohlensäure gezogenen senkrechten Strich in zwei Teile teilt, so stehen links von dem Strich diejenigen Wässer, wie man sie meistens für die Wasserversorgung verwendet. Die Wässer rechts vom Strich mit immer höher werdendem Gehalt an zugehöriger Kohlensäure werden verhältnismäßig viel seltener für die Wasserversorgung angewendet, schon einfach aus dem Grunde, weil man so harte Wässer nicht liebt, und wenn man nur eben ein anderes Wasser haben kann, ein weicheres Wasser vorzieht. Die Carbonathärte dieser Wässer, zu der gewöhnlich noch einige Grade von Mineralsäurehärte hinzukommen, bewegt sich in dem zweiten Teil der Kurve von etwa 12,7 bis zu 23,4 deutschen Graden. An dem Trennungsstrich beträgt die H-Ionenkonzentration erst  $H^+ = 0,375$ . Es ist nun nie etwas davon bekannt geworden und in den zahlreichen Wässern, die wir untersucht haben, ist das auch stets ebenso gefunden worden, daß Wässer, die im Kalkkohlensäuregleichgewicht sind und bis zu 100 mg gebundener Kohlensäure enthalten, in der Praxis durch ihre Eisenlösung Störungen verursachen. Sobald die Wasserstoffionen-Konzentration aber merklich höher ansteigt, ist offenbar die Reaktionszeit so weit verkürzt, daß nun die Eisenlösung in der in der Praxis in Frage kommenden Zeit unangenehm bemerkt wird. Das ergeben sowohl die Beobachtungen von Noll und Klut (a. a. O.), als auch unsere eigenen. Man tut deshalb gut, für die Wässer der Kurve etwa bei 100 mg gebundener Kohlensäure einstweilen die Grenze zu ziehen, und alles was unter 100 mg gebundener und der zugehörigen freien liegt, als Eisen nicht lösend zu betrachten. Von 100 mg an aufwärts kann aber Eisenlösung auftreten, und zwar um so eher, je höher die Wasserstoffionen-Konzentration ansteigt. Es ist sehr bemerkenswert, daß bei der Wasserstoffionen-Konzentration des reinen Wassers, dem Neutralpunkt, bei dem man gefühlsmäßig Unaggressivität erwartet, offenbar schon recht beträchtliche, praktisch bemerkenswerte Lösungsfähigkeit vorhanden ist. Sieht man von der Kurve ab und betrachtet jetzt ganz allgemein die natürlichen Wässer, so wird man dementsprechend sagen können, daß alle Wässer, welche eine Reaktion von  $H^+$  bis zu 0,3—0,4 zeigen, im allgemeinen nicht so stark Eisen lösen, daß diese Eigenschaft des Wassers praktisch Störungen veranlaßt. Steigt aber die H-Ionenkonzentration merklich höher, so wird die Geschwindigkeit der Eisenlösung so vermehrt, daß praktisch Störungen auftreten.

Hiernach ist es jetzt auch vollkommen klar, warum es richtig ist, wenn Scheelhaase, der Frankfurter Wasserwerkdirektor, für die Entsäuerung weicher Wässer immer sein Riesel durch Marmor in erster Linie empfohlen hat, dagegen die Lüftungen oder die Entfernung der Kohlensäure durch Vakuumrieselung für solche Wässer für erheblich weniger zweckmäßig erklärt. Ein weiches Wasser mit wenig Carbonathärte kann sehr hohe Wasserstoffionen-Konzentration haben. Damit muß die Geschwindigkeit der Eisenlösung sehr groß sein. Wir haben vorstehend schon festgestellt, Welch gewaltigen Sturz die Wasserstoffionen-Konzentration durch die Bicarbonate erfährt. Rieselt man aber durch Marmor, so verwandelt man einen Teil der freien Kohlensäure in Bicarbonat. Dann darf auch noch freie Kohlensäure zurückbleiben. Die Wasserstoffionen sind dann doch weit genug heruntergesetzt. Anders verhält es sich aber, wenn ein ganz weiches Wasser, welches kaum Bicarbonat enthält, grieselt wird. Nur wenige Milligramm Kohlensäure, welche im Wasser verbleiben, können hohe Wasserstoffionen-Konzentrationen, die beträchtlich über  $H^+ = 1$  liegen, bewirken. Wenn demnach auch die Geschwindigkeit der Eisenlösung durch eine derartige, durch Rieselung hervorgerufene Kohlensäurereduktion herabgesetzt ist, so bleibt sie immer noch beträchtlich genug, um in der Praxis in erheblichem Maße sich bemerkbar zu machen.

Wie oben schon auseinandergesetzt wurde, wirkt ein Wasser, welches Eisenlösungsvermögen besitzt, in zweifacher Richtung unan-

<sup>32)</sup> Mitteilungen aus dem königl. Mat.-Prüf.-Amt 1910.

Angew. Chemie. 1923. Nr. 15.

<sup>33)</sup> A. a. O.

genehm. Erstens muß auf die Dauer das Rohrnetz allmählich Schaden leiden, da ja fortgesetzte Eisengehängen weggelöst werden. Noch unangenehmer ist aber für die Wasserwerke der zweite Grund, welcher darin beruht, daß das in das Wasser übertretende Eisensalz die Wasserqualität ungeheuer verschlechtert, in dem das Wasser alle unangenehmen Eigenschaften eisenhaltigen Wassers annimmt. Bei den nachfolgenden Erörterungen wollen wir diese beiden Punkte klar aneinanderhalten.

Man ist im allgemeinen geneigt, ein Wasser nur dann für eisenlösend anzusehen, wenn der Eisengehalt sich in der Beschaffenheit des Wassers bemerkbar macht. Das ist nicht richtig, und es braucht ein Wasser keineswegs eisenhaltig zu werden, trotzdem es stark eisenlösend ist, wenn nämlich mit großer Geschwindigkeit große Wassermengen dauernd durch das Eisenrohr geschickt werden. In Fabrikbetrieben werden oft für Kühlzwecke gewaltige Wassermengen in schnellem Strom durch Eisenrohre hindurchgejagt. In diesem Falle wird man an der Wasserqualität nichts merken, da die gelösten Eisengemengen sich auf zu große Wassermengen verteilen. Trotzdem wäre es sehr unrichtig, das Wasser aus diesen Gründen für eisenunaggressiv zu halten. Es gehen innerhalb 24 Stunden mindestens dieselben Eisengemengen aus dem Rohr in Lösung, wie sie in Lösung gehen würden, wenn das Wasser still in dem betreffenden Rohr stände. In letzterem Falle würde man nach 24 Stunden das Eisen, je nach der Qualität des Wassers in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen im Wasser vorfinden, im ersten Falle nicht. Daß die Eisenlösung mindestens so groß sein muß in gleichen Zeiträumen, ob das Wasser stillsteht oder fließt, kann man auch jedem Laien in der Weise klarmachen, daß man sich etwa vorstellt, das Rohr bestehe nicht aus Eisen, sondern z. B. aus einer Zucker- oder Salzinasse. Hier wird es jedem geläufig sein, daß bei gleicher Berührungszeit mindestens dieselben Substanzmengen aus dem Rohr aufgelöst werden, ob das Wasser durchfließt oder stillsteht.

In der Praxis beobachtet man bei sauerstofffreien Wässern, welche eisenlösend sind, häufig die zunächst überraschende Tatsache, daß das Wasser in engen Rohren viel stärker eisenhaltig wird, als in weiteren. Wir fanden die Geschwindigkeit der Eisenlösung in jedem Augenblick der Berührungsfläche und der Wasserstoffionen-Konzentration des Wassers gerade proportional. Es zeigte sich ferner, daß nur diejenigen Wasserschichten, welche sich in nächster Nähe des Rohres befinden, an der Eisenlösung beteiligt sind. Hiernach klärt sich dieser scheinbare Widerspruch leicht auf. Betrachtet man beispielsweise ein 1 m langes Rohrstück und rechnet mit den bekannten Zylinderformeln für die Oberfläche und für den Inhalt

$$O = 2\pi \cdot r \cdot h \text{ und } J = r^2 \cdot \pi \cdot h$$

aus, welche Oberfläche dem angreifenden Wasser zur Verfügung steht und wie groß die in diesem 1 m langen Rohrstück stehende Wassermenge in Litern ist, wenn man annimmt, daß zwei Rohre, eins zu 50 cm und eins zu 5 cm Durchmesser vorlagen, so ergibt sich folgendes:

	Oberfläche in Quadratzentimetern	Inhalt in Litern
Rohr von 50 cm Durchmesser .	31 400	785
" " 5 " "	3 140	7,85

Die Oberfläche ist proportional dem Durchmesser. Sie muß also bei dem 50er Rohr zehnfach so groß sein als bei dem Rohr von 5 cm Durchmesser. Zweifellos ist es deshalb zunächst, daß bei der Berührung des Wassers mit dem Eisen von dem größeren Rohr absolut die zehnfache Eisengemenge gelöst wird als von dem kleineren Rohr. Wenn nun aber das Wasser, z. B. über Nacht, im Rohrnetz steht und die Wassermasse am Morgen wieder in Bewegung gerät, so wird die gelöste, im Wasser verbliebene Eisengemenge in einem Falle in 785 l Wassers aufgelöst, im andern Falle aber nur in einem Hundertstel der Menge, nämlich 7,85 l. Trotzdem also die absolut gelöste Menge an Eisen in dem großen Rohr zehnfach größer war, wird man in der Wasserbeschaffenheit das Umgekehrte bemerken. Aus dem engen Rohr muß das Wasser viel stärker eisenhaltig ausfließen als aus dem weiten. Ein Beispiel möge das noch näher erläutern. Nehmen wir einmal willkürlich an, aus dem großen Rohr wäre beim Stehen über Nacht 78,5 mg Eisen gelöst worden. Diese verteilen sich am Morgen auf 785 l Wasser. Das Wasser wird also einen Eisengehalt von 0,1 mg im Liter aufweisen, ein Gehalt, der im Wasser nicht bemerkt wird, jedenfalls das Wasser für alle häuslichen und gewerblichen Zwecke als vollkommen gutes und brauchbares Wasser erscheinen läßt. Da das kleine Rohr dem angreifenden Wasser nur ein Zehntel der Fläche bietet wie das große Rohr, so können also nicht 78,5, sondern nur 7,85 mg Eisen während derselben Zeit in dem kleinen Rohr in Lösung gegangen sein. Diese verteilen sich aber auch nur auf 7,85 l Wasser, welche in dem 1 m langen Rohrstück stehen. Das aus diesem Rohr austretende Wasser wird also einen Eisengehalt von 1 mg im Liter haben. Ein Wasser mit einem Eisengehalt von 1 mg im Liter ist aber schon ein

vollkommen unbrauchbares Trink- und häusliches Gebrauchswasser, und es bereitet auch schon die schwersten Störungen für die Verwendung zu vielen gewerblichen Zwecken.

Was läßt sich nun mit den auf Seite 104 angegebenen Formeln machen, um die Frage zu beantworten, welche Mengen von Eisen ein beliebiges Wasser mit einer bestimmten Wasserstoffionen-Konzentration in einer gewissen Zeit lösen wird? Dazu ist vor allem zunächst folgendes vorher zu bemerken. Die von uns ermittelten Eisenlösungs-konstanten beziehen sich auf eine ganz bestimmte Eisensorte, nämlich Klavierdraht, also fast chemisch reines Eisen. Diese Eisensorte findet naturgemäß in der Technik keine Verwendung. Das erste Erfordernis wäre also zunächst, die Konstanten für die verschiedensten Eisensorten zu ermitteln. Versuche in dieser Richtung sind aufgenommen. Wir haben ferner gesehen, daß die Konstanten abhängig sind sowohl von der Eisenoberfläche als auch von der Wassermenge, die mit dem Eisen in Berührung ist, im Sinne der vorstehenden Ausführungen. Am besten bezieht man deshalb die Konstanten auf 1 qcm Fläche pro Liter Wasser. Wie das gedacht ist, mag folgendes Beispiel erläutern.

In unseren Versuchen mit reinem Eisen war  $k$  im Mittel etwa  $= 7 \cdot 10^{-3}$ . Bei den Versuchen handelt es sich um eine Eisenoberfläche von 20 qcm auf ein Wasservolumen von etwa 285 ccm oder um eine Fläche von 70 qcm auf 1 Liter. Bezieht man deshalb die Konstante auf 1 qcm pro Liter, so wäre sie durch 70 zu dividieren. Sie erhielte also den Wert von  $1 \cdot 10^{-4}$ . Um nun die Vereisenung in einem Rohr zu erfahren, hätte man zunächst festzustellen, wie das Verhältnis von Oberfläche zu Wassermenge in dem betreffenden Rohr sich stellt. Bleiben wir bei den obengenannten Beispielen von einem 50-cm-Rohr und von einem 5-cm-Rohr, so haben wir im ersten Falle nach den vorstehenden Zahlen ein Verhältnis von  $31400 : 785 = 40$  qcm auf 1 Liter und im zweiten Falle ein Verhältnis von  $3140 : 7,85$ , also 400 qcm auf 1 Liter. Für die Vereisenung im ersten Rohr wäre deshalb die Konstante  $1 \cdot 10^{-4}$  mit 40, für die Vereisenung im zweiten Rohr mit 400 zu multiplizieren. Sie hätte also im ersten Fall den Wert von  $4 \cdot 10^{-3}$ , im zweiten Fall  $4 \cdot 10^{-2}$ .

Man müßte nun, um die obengestellten Fragen in beiden Fällen beantworten zu können, die Formel nach  $x$  auflösen können. Da indessen  $x$  unter dem Logarithmus steht, so ist die Auflösung sehr umständlich. Es ist deshalb zweckmäßiger, in anderer Weise zu verfahren.  $0,14 \text{ mg Eisen im Liter} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ Mole}$  sind wohl in jedem Falle in einem Wasser nicht zu beanstanden. Man setzt als  $x$  diesen Wert in die angeführte Gleichung auf Seite 104 ein. Die Konstante, welche natürlich zunächst erst einmal für die betreffende Eisensorte bekannt sein müßte, berechnet man in der Weise, daß man das Verhältnis von Oberfläche zu Wasser für das kleinste Rohr, welches in der betreffenden Wasserleitung vorhanden ist, zugrunde legt. Für  $a$  und  $b$  werden dann die Werte an freier und Bicarbonatkohlensäure eingesetzt und nun wird  $t$  ausgerechnet. Wenn man bedenkt, daß das Wasser höchstens 24 Stunden im Rohrnetz verbleibt, wenn man weiter erwägt, daß auch noch 0,3 mg Eisen im Liter für viele Zwecke der Praxis ein unbedenklicher Eisengehalt sind, so wird man das Wasser als eisenunaggressiv erklären dürfen, wenn sich für  $t$  etwa der Wert von 12 bei der Rechnung ergibt. Rechnet man sich aber erheblich kleinere Werte aus, oder, was dasselbe ist, ergibt sich erst bei Einsetzen von größeren Zahlen für  $x$  ein Wert von 12, so muß das Wasser als eisenlösend angesehen werden.

Wir bemerken aber, daß es noch nachgeprüft werden muß, ob diese Art der Rechnung praktisch angängig ist. Weitere Versuche hierüber behalten wir uns vor.

Ohne Zweifel kann man aber heute schon folgende, an den Sachverständigen häufig herantretende Frage mit Hilfe des jetzt vorliegenden Materials klar beantworten. Wenn in einem Wasserwerk Vereisenung des Wassers festgestellt ist, und es sich darum handelt, anzugeben, wie weit die Wasserstoffionen-Konzentration herabgesetzt werden muß oder die freie Kohlensäure beseitigt werden muß, ohne daß Sauerstoff in das Wasser gebracht werden soll, so kann man folgendermaßen verfahren: Man beobachtet zunächst, wie das Wasser in dem engsten Rohrstrang, den es in der betreffenden Stadt gibt, innerhalb 12 Stunden bei ruhigem Stehen, z. B. über Nacht, vereisent und bestimmt am andern Morgen in dem ablaufenden Wasser den Eisengehalt. In der Formel

$$k = \frac{1}{t} \left[ (a + b) \log \frac{a}{a - x} - 2,3026 - x \right]$$

setzt man als  $x$  diesen in Mole umgerechneten Eisenwert ein, für  $t$  setzt man den Wert 12 ein, für  $a$  und  $b$  sind die bei der Analyse gefundenen Werte an freier Kohlensäure und Bicarbonat einzusetzen. Dann wird der Wert von  $k$  ausgerechnet. Dieser so gefundene Wert von  $k$  ist nun zweifellos die richtige Konstante, in der alle die variablen Verhältnisse, die oben erwähnt wurden, einbezogen sind. Man

setzt nun verschiedene, stark reduzierte Werte für  $a$  ein, setzt für  $x$  etwa wieder den harmlosen Wert von  $0,14 \text{ mg Eisen} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$  Mole ein, löst nun die Gleichung nach  $t$  auf und berechnet den Wert für  $t$ . Sobald man für  $t$  annähernd 12 herausbringt, ist der hierbei eingesetzte Wert von  $a$  die Mindestgrenze, auf welche die freie Kohlensäure heruntergebracht werden muß.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die wichtigsten Ergebnisse unserer Arbeit fassen wir kurz in folgende Schlußsätze zusammen:

1. Theoretisch gibt es ein eisenunaggressives Trinkwasser überhaupt nicht. Bei der Wasserstoffionen-Konzentration des reinen Wassers hört der Eisenlösungsprozess erst auf bei praktisch ganz unmöglichen Eisengehalten. Wird die Wasserstoffionen-Konzentration auf etwa  $1 \cdot 10^{-10}$  herabgesetzt, so hört der Eisenlösungsprozess völlig auf. Solche Trinkwässer gibt es aber nicht. Sie reagieren kräftig alkalisch und würden Phenolphthalein stark röten, deshalb abscheulich laugig schmecken und daher für die Verwendung zu Trinkzwecken unbrauchbar sein.

2. Ob ein Wasser in der Praxis als eisenlösend anzusehen ist, dafür kommt es nur auf die Geschwindigkeit des Eisenlösungsprozesses an. Man hat also den Vorgang der Eisenlösung nicht statisch, sondern kinetisch zu betrachten. Wenn die Geschwindigkeit des Prozesses so gering ist, daß innerhalb 24 Stunden praktisch belanglose Eisenmengen gelöst werden, so ist das Wasser praktisch unaggressiv, weil es bis dahin verbraucht ist.

3. Das Studium der Geschwindigkeit des Eisenlösungsprozesses ergab, daß dieser in jedem Augenblick der Wasserstoffionen-Konzentration sowie der Größe der Berührungsfläche von Wasser und Eisen gerade proportional ist. Hieraus ergibt sich als Gesamtgesetz eine logarithmische Funktion. Die von uns ermittelten Konstanten zeigten eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Sie waren aber verschieden bei verschiedenem Eisenmaterial, woraus folgt, daß die Geschwindigkeit des Prozesses ferner in erheblichem Maße von der Art des Materials abhängt. Auch das Flüssigkeitsvolumen erwies sich insofern von Einfluß, als in der doppelten Flüssigkeitsmenge unter sonst gleichen Bedingungen nur die halbe Eisenmenge gelöst wurde als in der einfachen. Diese zunächst auffallende Erscheinung klärt sich dahin auf, daß an dem Lösungsprozess nur diejenigen Wasserschichten beteiligt sind, die sich in nächster Nähe des Eisens befinden. Das übrige Wasser dient nur zur Verdünnung des gelösten Eisens.

4. Die nach den vorliegenden Löslichkeitsverhältnissen von Eisen-carbonat erwartete begrenzte Löslichkeit oder während des Eisenlösungsprozesses erwartete Ausscheidung von Eisencarbonat trat nicht auf. Das Eisenhydrocarbonat neigt bei Gegenwart von metallischem Eisen zur Bildung sehr stark übersättigter Lösungen in bezug auf  $\text{FeCO}_3$ .

5. Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Fe}^{+2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = k$  wurde auf einem neuen Wege bestimmt und gefunden zu  $2,7 \cdot 10^{-10}$ .

6. Ganz entsprechend der Kalkkohlensäurekurve von Tillmans und Heublein konnten wir auch die Eisenkurve berechnen und zeichnen, d. h. diejenige Kurve, welche angibt, wieviel zugehörige Kohlensäure bei Eisencarbonat als Bodenkörper zu jedem Gehalt an Eisenhydrocarbonat gehört. Es zeigte sich, daß bei dieser Kurve die Gehalte an zugehöriger Kohlensäure viel größer sind als bei der Kalkkohlensäurekurve von Tillmans und Heublein.

7. Der Zusammenhang mit der kalkaggressiven Kohlensäure ist folgender: Die Wässer der Kurve von Tillmans und Heublein haben bis zu 100 mg gebundener Kohlensäure eine so niedrige Wasserstoffionen-Konzentration, daß die Eisenlösung praktisch nicht in Frage kommt. Erst bei hohen  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentrationen, also bei denjenigen Wässern der Kurve, die erheblich über 100 gebundene Kohlensäure hinausgehen, kann die Lösungsgeschwindigkeit Werte erreichen, die praktisch unangenehm werden können. Im übrigen hängt die Lösungsgeschwindigkeit nicht nur von der Wasserbeschaffenheit, sondern auch von der Art des Rohrnetzes in dem Sinne ab, daß bei Vorhandensein von viel Eisen auf verhältnismäßig wenig Wasser, praktisch also bei engem Rohrnetz, die Lösungsgeschwindigkeit eine immer größere wird. Ganz allgemein kann man sagen, daß bei normalen Rohrnetzverhältnissen ein Wasser mit einer  $h'$  von etwa 0,3–0,4, nicht eisenlösend ist. Bemerkenswert ist, daß bei der Neutralität des Wassers praktisch schon recht bemerkbare Geschwindigkeiten für die Eisenlösung vorhanden sind.

8. Es wird gezeigt, daß ein Wasser durchaus nicht selbst eisenhaltig zu werden braucht, um eisenlösend zu sein. Es kommt hierbei sehr auf die Geschwindigkeit des Wassers im Rohrnetz an. Der Eisengehalt des Wassers und die allmähliche Auflösung des Rohres sind Dinge, die klar unterschieden werden müssen.

9. Die bekannte Tatsache, daß ein Wasser in engen Rohren viel

stärker vereisent als in weiten, ist dadurch zu erklären, daß trotzdem im weiten Rohr absolut mehr Eisen gelöst wird, dieses gelöste Eisen sich in viel mehr Wasser verteilt als im engen Rohr. In letzterem Falle kann also die Wasserqualität leichter eine schlechtere werden, was an Beispielen ausführlich erläutert wird.

10. Es wird auseinandergesetzt, was mit den gewonnenen Formeln in der Praxis für die Beantwortung der Fragen erreicht werden kann, wann ein Wasser eisenlösend wird und wann nicht.

11. Schließlich wird noch darauf hingewiesen, daß man die gewonnenen Formeln benutzen kann, um festzustellen, in welcher Weise ein Wasser, bei dem Vereisung festgestellt ist, verbessert werden muß, damit die Eisenlösung aufhört. [A. 284].

## Messung von atmosphärischen Niederschlägen.

Von Dr. KUBIERSCHKY, Naila-Forschgrön.

(Eingeg. am 11.1. 1923.)

Soweit es sich um Messung der täglich anfallenden Regenmengen handelt, darf die wissenschaftliche Technik wohl als abgeschlossen gelten. Erhalten die allgemein bekannten und üblichen Regenmesser einen von wilden Luftströmungen möglichst freien Standort, d. h. nicht zu nahe von Gebäuden oder Bäumen, dann werden die Abweichungen von der Wirklichkeit ungünstigenfalls nur wenige Prozente betragen.

Schwieriger gestaltet sich die Messung der festen Niederschläge, des Schnees, des Hagels und der Graupeln. Früher hat man solche Niederschläge ebenso wie auch die Regenmengen nicht selten dadurch bestimmt, daß man sie in geeigneten Gefäßen mit bestimmtem Querschnitt aufgefangen und dann gewogen hat. Allgemein bringt man das Auffanggefäß, möglichst bedeckt, um Verdunstungsverluste zu vermeiden, in einen warmen Raum und läßt das Eis aufschmelzen, oder man gießt eine abgemessene Menge heißen Wassers hinzu, die nach der Messung abgezogen wird. Für diese Bestimmung sind die sonst für Regen üblichen Auffanggefäß mit 8–10 cm Durchmesser nicht ausreichend und müssen entsprechend vergrößert werden, nicht nur in ihrer Oberfläche, sondern auch ihrer Höhe nach, um die größte Tagesmenge von Schnee aufnehmen zu können. Trotzdem ist kaum zu vermeiden, daß der bekanntlich leicht bewegliche Schnee durch wirbelige Luftströmungen aus dem Auffanggefäß wieder herausgeblasen wird, und der Entgang an Winterniederschlägen kann so bis zu 40% betragen. Anderseits ist mit der Gefahr zu rechnen, daß sich die obere Öffnung des Auffanggefäßes mit Schnee zubaut und dann alle weiteren Aufnahmen illusorisch macht.

Die angewandte Chemie gibt ein sehr einfaches Mittel an die Hand, auch im Winter die atmosphärischen Niederschläge mit sehr weitgehender Zuverlässigkeit zu bestimmen, und zwar mit denselben Einrichtungen, die für die Regenmessung gebräuchlich sind. Füllt man nämlich den Auffangtrichter mit Steinsalzkörnern, etwa von der Größe reichlich groben Schrottes<sup>1)</sup>, dann schmilzt jede auffallende Schneeflocke sofort, um als Salzlösung in das darunter befindliche Meßgefäß abzutropfen. Hierbei ist es nicht nötig, die Auffangfläche größer zu wählen als sie sonst bei Regenmessern üblich ist, selbst Trichter von weniger als 8 cm Durchmesser arbeiten einwandfrei, so daß also jeder vorhandene Regenmesser ohne weiteres durch die Maßnahme für den Winter benutzbar gemacht werden kann.

Vorauszuschicken ist, daß die Methode nur bis zu einer Temperatur von 21° unter Null anwendbar bleibt, weil bei größeren Kälten Eis auf Steinsalz nicht mehr schmilzt. Im übrigen ist aber gerade Steinsalz für das angedeutete Verfahren hervorragend geeignet, weil es bei allen in Betracht kommenden Wärmegraden ziemlich gleichmäßig zusammengesetzte Lösungen gibt, wodurch die Umrechnung auf Wasser sehr erleichtert wird:

Temperatur	NaCl %	Litergewicht	$\text{H}_2\text{O}$ im Liter
— 21°	22,4	1171 g	909 g
— 14°	24,4	1187 g	898 g
— 6°	25,5	1196 g	891 g
0°	26,4	1204 g	886 g
10°	26,3	1204 g	886 g

Wie die kleine Tabelle lehrt, enthält die Salzlösung in allen Fällen angenähert 90 Vol.-Proz. Wasser, und man kann mit ausreichender Genauigkeit

<sup>1)</sup> Darauf zu achten ist, daß der Auffangtrichter randvoll mit Salz gefüllt und bei starkem Schneefall im Laufe der Meßperiode nachgefüllt wird, damit nicht etwa auf den vom Salz nicht bedeckten Rand Schnee sich anstaut. Sollte letzteres trotzdem einmal eintreten, so ist es leicht, am Ende der Meßperiode den Schnee abzustreifen und notfalls durch Nachfüllen von Salz zum Abschmelzen zu bringen.