

Bestimmung zu erhöhen, damit die Grenzen der genauen Unterscheidungsmöglichkeit auch bei dunkleren Würzen erweitert werden.

Bei dünneren Farben der Würzen resp. Farblösungen — über 0,40—0,50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod — scheint es mir vorteilhafter, anstatt einer Menge von 10 ccm nur 5 ccm zu verwenden, und zur Kompensation des sich hier zeigenden unterschiedlichen Farbtönen, der ins Grünliche spielt, eine gleiche Einlage vor das Filter 3 A einzuschalten.

Fehler, die mit einer derart normierten Bestimmungsart der Farben gemacht werden können, sind sehr klein und unbedeutend.

Ich betrachte die Einführung der physikalisch einwandfreien Farbenbestimmungsmethode nach Ostwald als einen großen Fortschritt auf dem Wege der Bestimmung der Würzefarben, die, obwohl vollkommen verschieden von den bisherigen Arten colorimetrischer Bestimmungen, solche bei weitem überragt und von solchen, was Genauigkeit anbelangt, nie erreicht wird.

Ich bedauere es sehr, daß ich heute noch nicht in der Lage bin, meine nur theoretischen Erläuterungen durch einen Apparat jener Konstruktion, die ich auszuführen beabsichtige, unterstützen und so auch praktisch die Beweise vorführen zu können. Die Herstellung meines Apparates hat sich leider verzögert, doch hoffe ich, daß mir dies in kurzer Zeit gelingen wird.

Ich bin der Überzeugung, daß der von Bemann vorgeschlagene Weg, uns die wissenschaftlich exakte Methode der Farbenbestimmung nach der Theorie von Ostwald für Zwecke der Farbenbestimmung der Würzen dienstbar zu machen, zu einem befriedigenden Ziele führen wird.

[A. 162.]

Neuzeitliche Beurteilungsgrundsätze für Kesselspeisewasser.

Von Dr. A. SPLITTERGERBER, Wolfen.

Vorgetragen auf der Jahresversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel in der Fachgruppe für Wasserchemie.

(Eingeg. 5. Juni 1926.)

„Kein Tag ohne Prüfung des Kesselwassers!“ Dieses Wort könnte man in Anlehnung an den bekannten Spruch des Appelles¹), des Hofmalers Alexander des Großen, „nulla dies sine linea“ als Kennwort der heutigen Anschauungen über den Betrieb von Dampfkesselanlagen hinstellen. Man hat früher den Kesselwasserprüfungen in den Kraftwerken weniger Wert beigelegt und sich meist damit begnügt, von einem Heizer oft recht ungenaue Härtebestimmungen mit Seifenlösungen ausführen zu lassen. Heute aber wird aus den Kreisen der Ingenieure der größeren Kraftwerke aus der Erkenntnis heraus, daß eine gute Wasserbehandlung zu den hauptsächlichsten Grundlagen eines Dampfbetriebes gehört, immer wieder der Wunsch geäußert, exakte chemische Wasseranalysenmethoden zu besitzen, die so dargestellt werden können, daß man, ohne etwa in den großen Handbüchern der analytischen Chemie nachschlagen zu müssen, danach arbeiten und das Wasser in einwandfreier Weise untersuchen kann [vgl. B. Haak und A. Splittergerber²]. Um diesen Bedürfnissen entgegen-

¹⁾ Plinius, Natur hist. XXXV. 36, 12; nach G. Büchmann, „Geflügelte Worte“, Verlag Haude & Spener Berlin 1910. S. 461.

²⁾ B. Haak und A. Splittergerber. a) „Einfache, exakte Methoden zur Untersuchung von Roh-, Speise- und Kesselwässern in Dampfkesselbetrieben“, Mitteilungen der Vereinigung der Großkesselbesitzer Charlottenburg, 1925, Heft 9. S. 76—89. b) „Untersuchungsmethoden für Roh-,

zukommen, habe ich im Vorjahr im Verein mit Dr. Haak dem Betriebsleiter der Speisewasserenthärtungsanlage im Ammoniakwerk Merseburg-Leuna Richtlinien für ein einheitliches Vorgehen in den Deutschen Kraftwerksanlagen aufgestellt. Diese Richtlinien wurden von dem Arbeitsausschuß für Speisewasserpflege der Vereinigung der Großkesselbesitzer auf der Tagung vom 17.—19. September 1925 in Darmstadt eingehend durchgesprochen und für zweckentsprechend befunden²⁾.

Auf die Einheitsmethoden selbst soll hier nicht eingegangen werden.

Ein Hauptzweck, der durch die Festlegung besonderer Analysenmethoden miterreicht werden soll, ist der, daß die an verschiedenen Orten erhaltenen Untersuchungsergebnisse ohne weiteres miteinander vergleichbar sind. Dazu ist nötig, daß auch die Darstellungsweise derselben überall möglichst gleichartig erfolgt. Kommt man nämlich heute in die verschiedenen Kraftwerke, so findet man, daß z. B. die Härte bald in deutschen, bald in französischen Graden ausgedrückt ist, daß ferner die Alkalität, d. h. die Werte für Phenolphthalein und Methylorange, bald für 50, bald für 100, bald für 1000 ccm Wasser angegeben werden, auch Angaben nach dem Verbrauch der Anzahl Tropfen findet man u. dgl. Diese Ungleichheiten machen für Vergleiche umständliche Rechnungen nötig, und es ist daher dringend erforderlich, daß in der Ausführung und Darstellung der Analysen Gleichheit geschaffen wird. Wir haben daher im Anschluß an die Beschreibung der Einheitsmethoden auch für die Darstellungsweise der Analysenergebnisse selbst ein Schema aufgestellt, das aus nebenstehender Tabelle ersichtlich ist.

Das Tabellenschema zeigt zunächst, was überhaupt bei den verschiedenen Wässern zu bestimmen ist, wie es darzustellen ist (mg/l, d. °, ccm usw.), was aus diesen Zahlen möglichst immer bei größeren Analysen zu errechnen und was sonst noch mit den Analysenwerten zusammen anzugeben ist, um das Bild für ein gegebenes Wasser möglichst zu vervollständigen.

Die Großkesselvereinigung hat bei der Veröffentlichung dieses Schemas den Wunsch ausgesprochen, daß bei in Auftrag gegebenen Analysen auch die öffentlichen Untersuchungsämter veranlaßt würden, danach zu arbeiten. Wenn auf diese Weise ein leichtes, einwandfreies Vergleichen der Wässer in den verschiedenen Kraftwerken möglich ist, werden auch bezüglich der Speisewasserpflege und der Erforschung der Ursachen der Dampfkesselschäden in erhöhtem Maße die Vorteile eintreten, die stets eine Frucht gemeinsamer Arbeiten sind.

Eine quantitative Ermittlung der bei der Untersuchung des Rohwassers zu berücksichtigenden Einzelverbindungen ermöglicht einwandfrei die Beurteilung des Rohwassers und gestattet die Auswahl eines der Wasserzusammensetzung angepaßten Enthärtungsverfahrens.

In einem Vortrag auf der schon erwähnten Darmstädter Jahresversammlung der Vereinigung der Großkesselbesitzer hatte ich unter Berücksichtigung der bei der Aufbereitung des Wassers in Frage kommenden chemischen Umsetzungen nachstehende Winke für die Auswahl von Enthärtungsverfahren gegeben³⁾; auf die Einzelheiten kann hier nur hingewiesen werden.

Speise- und Kesselwässer in Dampfkesselbetrieben“. Vorträge und Verhandlungen auf der wissenschaftlichen Tagung des Ausschusses für Speisewasserpflege der Vereinigung der Großkesselbesitzer am 18. und 19. September 1925 in der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer Charlottenburg, 1926. Selbstverlag.

³⁾ A. Splittergerber, a) „Die Aufbereitung des Kesselspeisewassers bei Berücksichtigung der Eigenschaften des Rohwassers und der Betriebsverhältnisse, und die chemische

1. Das Kalksodaverfahren ist stets angebracht bei Wässern mit freier Kohlensäure, sowie solchen mit vorwiegend der bzw. beträchtlicher Carbonathärte. Für Wässer mit wenig freier Kohlensäure, mit geringer Carbonathärte und niedrigem Magnesiagehalt gegenüber verhältnismäßig viel Gipshärte ist ein Kalkzusatz im allgemeinen kaum erforderlich. Bei Wässern mit niedrigem Gehalt an freier Kohlensäure und an Carbonat-

Schema der Darstellung der Analysenergebnisse und nähere Angaben bei Wasseruntersuchungen.

	Rob- wasser	Kon- densat	Ent- härtert. Rob- wasser	Speise- wasser	Kessel- inhalt
a) Gefunden.					
Ges.-Härte (d. 0) nach (Wartha).	?	—	—	—	—
Nichtcarbonathärte (d. 0) (nach Wartha).	?	—	—	—	—
Carbonathärte (d. 0) nach (Wartha)	?	—	—	—	—
Ges.-Härte (d. 0) (nach Blacher).	?	?	?	?	?
CaO mg.I	?	?	?	?	?
MgO "	?	?	?	?	?
Cl "	?	?	?	?	?
SO ₃ "	?	?	?	?	?
SiO ₂ "	?	—	?	?	?
CO ₂ frei "	?	?	?	?	—
Abdampfrückstand "	?	?	?	?	?
Glührückstand "	?	?	?	?	?
Öl "	?	?	?	?	?
p*) "	?	?	?	?	?
m*) "	?	?	?	?	?
O ₂ "	?	?	?	?	—
KMnO ₄ -Verbrauch "	?	—	?	?	?
N ₂ O ₅ , N ₂ O ₃ , NH ₃ **) "	?	?	?	?	?
b) Berechnet (aus vorstehenden Werten):					
Ges.-Härte (d. 0) aus CaO + MgO.	?	?	?	?	?
NaOH	—	?	?	?	?
Na ₂ CO ₃	—	?	?	?	?
NaOH + Na ₂ CO ₃ als ges. Na ₂ CO ₃ .	—	—	—	?	?
Na ₂ SO ₄ aus dem gefundenen SO ₃	—	?	?	?	?
Ges. Na ₂ CO ₃ : Na ₂ SO ₄ = 1	—	—	—	?	?
c) Ferner anzugeben:					
Aussehen des Wassers	?	?	?	?	?
Art der Wasserreinigung	—	—	?	—	—
Temperatur im Reiniger	—	—	?	—	—
Wassermenge des ganzen Betriebes cbm/Std.	?	?	?	?	—
Desgleichen in Prozent	?	?	?	?	—
Kesseltypus, aus der die Kesseltwasserprobe entnommen wurde	—	—	—	—	?
Kesselbaujahr	—	—	—	—	?
Sind Nietlochrisse gefunden worden?	—	—	—	—	?
Sind Korrosionen im Kessel vorhanden?	—	—	—	—	?
Kesseldruck	—	—	—	—	?
Kesselleistung kgH ₂ O pro qm/std.	—	—	—	—	?
Kesselheizfläche qm	—	—	—	—	?
Wird ein Kesselanstrichmittel verwendet?	—	—	—	—	?
Wenn ja, welches?	—	—	—	—	?

Betriebsüberwachung in Großbetrieben". Vorträge und Verhandlungen auf der wissenschaftlichen Tagung des Ausschusses für Speisewasserpfliege der Vereinigung der Großkesselbesitzer am 18. und 19. September 1925 in der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer Charlottenburg 1926. Selbstverlag. — b) „Chemische Überwachung von Kesselwasserenthärtungsanlagen". Wasser und Gas 1924/25, 15, 1078—1106; ferner Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände 1925, 50, 142—177.

*) $\frac{p}{m}$ ccmⁿ HCl, die zur Titration von 100 ccm Wasser zuerst mit Phenolphthalein (p) bis zum Farbumschlag und dann mit diesem zusammen nach folgendem Zusatz von Methylorange (m) bis zum zweiten Farbumschlag verbraucht werden.

**) Nur bei besonderen Proben zu bestimmen.

härte, aber mit ziemlich hohem Gehalt an Magnesiasalzen wiederum ist das Kalksodaverfahren das zweckmäßiger, oder aber, anstatt dessen, eine Abart des Kalksodaverfahrens, nämlich

2. das Ätznatron-Sodaverfahren. Die hier eintretenden chemischen Umsetzungen sind prinzipiell die gleichen wie beim Kalksodaverfahren; ein Unterschied liegt jedoch darin, daß durch die Wechselwirkung zwischen der Natronlauge und dem Kalk- bzw. Magnesia-Bicarbonaten des Wassers nicht nur wasserunlöslicher kohlensaurer Kalk, sondern zum Teil auch Soda entsteht. Die bei dieser Umsetzung entstehende Soda reagiert wiederum mit den anderen Härtebildnern in gleicher Weise, wie das beim Kalksodaverfahren der Fall ist. Durch den Ersatz des Kalkes durch das allerdings teure Ätznatron wird, entsprechend den chemischen Formeln, die Menge des sich ausscheidenden Schlammes geringer. Abgesehen vom Kostenpunkt würde deshalb das Verfahren etwas vorteilhafter erscheinen. Für den Großbetrieb wird das Ätznatron-Sodaverfahren empfehlenswert in den Fällen, wo bei absolut hohen Härtegraden ein beträchtlicher Teil der Härte auf Magnesiasalze entfällt, und wo gleichzeitig die Schlammmenge möglichst niedrig gehalten werden soll.

3. Die Sodaenthärtung (Neckarreinigung). Die Sodareinigung hat sich im Laufe des letzten Jahrzehnts in der Praxis außerordentlich verbreitet, besonders in Verbindung mit der sogenannten Schlammrückführung. Obwohl man dem Rohwasser nur Soda zusetzt, wird bei diesem Verfahren in Wirklichkeit nicht mit Soda allein, sondern infolge der Soda-Spaltung bei höherem Kesseldruck mit Soda und Ätznatron enthärtert, wobei die Reaktion erst im Kessel selbst beendet wird. In den Fällen, wo infolge zu geringer Kesseldrücke die Spaltung der Soda nur gering ist, kann das Soda-Enthärtungsverfahren kaum angewandt werden. Man muß in solchen Fällen dem zu reinigenden Wasser außer der Soda auch noch Ätznatron zusetzen, oder aber zum Kalksodaverfahren greifen.

Durch Rückführung eines Teiles des konzentrierten, natronlaugehaltigen Kesselwassers mittels besonderer Leitung in den Reiniger kann die eben erwähnte Nachreaktion aus dem Kessel in den Reiniger verlegt werden.

Dieses Verfahren kommt insbesondere in Betracht für Wässer mit vorwiegender Nichtcarbonathärte bei gleichzeitiger Magnesiaarmut; ist das Wasser sehr reich an Magnesia, so muß die Natronlaugeerzeugung im Kessel und die Rückführung derartig hoch getrieben werden, daß man bei der Anwendung des Neckarverfahrens nur Nachteile findet; bei sehr harten Wässern ist außerdem der hohe Salzgehalt recht hinderlich.

4. Das Permutitenthärtungsverfahren scheint für Wässer, die reich sind an freier Kohlensäure und an Carbonathärte, weniger geeignet zu sein als für Wässer entgegengesetzter Zusammensetzung.

Eine besondere Bedeutung hat das Permutitverfahren für die Enthärtung von Wässern mit stark schwankender Zusammensetzung, wie zum Beispiel von Flusswässern, in welche stark wechselnde Mengen von salzhaltigen Abwässern eingeleitet werden. Gerade das Permutitverfahren vermag den Schwankungen des Härtegrades einigermaßen zu folgen. Jedoch zeigt sich beim Permutitverfahren unter Umständen bei der Verarbeitung von kochsalzhaltigem Wasser ein Nachteil; nach Frederking⁴⁾ gestaltet der hohe Salzgehalt eines mit Kaliabwässern versalzten Flusswassers sehr häufig die Permutierung rückläufig, analog dem Regenerationsprozeß des Permutits.

5. Das Kalk-Ätznatronverfahren ist bei der im Enthärter nur in verhältnismäßig geringen Mengen sich bildenden Soda nur anwendbar bei Wässern, deren Carbonathärte bedeutend höher ist als die Nichtcarbonathärte.

⁴⁾ Frederking, „Speisewasseraufbereitung in Zuckerfabriken und Kaliwerken“. Vorträge und Verhandlungen auf der wissenschaftlichen Tagung des Ausschusses für Speisewasserpfliege der Vereinigung der Großkesselbesitzer am 18. und 19. September 1925 in der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer Charlottenburg, 1926. Selbstverlag.

6. Das Barytverfahren kommt schon allein aus wirtschaftlichen Gründen nur als Lückenbüsser für wenige Ausnahmefälle in Frage; bei sehr sulfatreichen Wässern, z. B. bei Grubenwässern verhindert es eine zu hohe Anreicherung an Glaubersalz.

7. Verdampferanlagen. In letzter Zeit wird von verschiedenen Seiten der Gedanke besonders verfochten, das Zusatzwasser nicht mit den bisher behandelten chemischen Reinigungsverfahren zu entarten, sondern es durch Verdampfung zu destillieren, weil auch ein geringer Niederschlag von Stein oder Schlamm gescheut wird. Die Freunde solcher Destillieranlagen nehmen dabei sowohl die unverhältnismäßig hohen Anschaffungskosten als auch die nicht immer einfache Bedienung und Instandhaltung dieser Anlagen mit in Kauf.

Immerhin gibt es auch hier Grenzen der Wirtschaftlichkeit, die nicht überschritten werden dürfen. Für große Kesselanlagen, die viel Kochdampf abgeben müssen, und infolgedessen mit Zusatzspeisemengen von 50 % und mehr rechnen müssen, ist nicht allein aus wirtschaftlichen Gründen ein solches Aufbereitungsverfahren ausgeschlossen, sondern auch die zur Verdampfung des Rohwassers aufzuwendenden Frischdampfmengen geben Speisewassertemperaturen, die für normale Kesselanlagen mit Vorwärmern nicht mehr wirtschaftlich verwertbar sind. Höchstens für Kraftanlagen mit möglichst weitgehender Rückgewinnung des Dampfes als Kondensat und einem Zusatzwasserbedarf von 5 bis höchstens 10 % kann nach meiner Auffassung der Frage des Einbaues von Verdampferanlagen nähergetreten werden.

Von weiteren Einzelheiten der Speisewasseraufbereitung muß heute abgesehen werden.

Handelt es sich nun darum, die Wirkung einer einmal eingerichteten Enthärtungsanlage zu prüfen, so sind hierbei folgende Grundsätze zu beachten:

I. Chemische Zusammensetzung der gereinigten Wässer.

Der Reaktionsverlauf in der Praxis ist vielfach anders als die Theorie erwarten läßt; man muß also den praktischen Erfahrungen besondere Beachtung schenken.

Maßgebend für die Beurteilung des Endeffektes wird immer der Befund des Kesselinneren sein müssen. Von diesem Endeffekt leitet sich auch die Festlegung der meisten Grenzzahlen für die Mindest- oder Höchstgehalte des Kesselwassers an einzelnen Bestandteilen ab; die regelmäßige chemische Analyse hat also in der Hauptsache den sehr wichtigen Zweck, in kürzester Zeit ohne Unterbrechung des Betriebes erkennen zu lassen, ob Bedenken gegen die augenblickliche Betriebsweise zu erheben sind. Für die chemische Überwachung ist es daher von größter Bedeutung, solche Grenzwerte zu empfehlen, bei deren Einhaltung die Garantie vorhanden ist, daß im praktischen Kesselbetrieb Kesselstein und Anfressungen nach Möglichkeit verhütet werden.

Für die chemische Überwachung selbst wird die Beachtung nachstehender Ausführungen als grundlegend angesehen:

A. Kesselwasser (konzentrierter Kesselinhalt).

1. Zum Schutze der Kesselwandungen vor Korrosionen, die bei Gegenwart von Salzen, insbesondere von Nitraten, sonst sehr bald eintreten würden, soll der Alkaligehalt des Kesselinhals 0,4 g/l Natronlauge bzw. 1,85 g/l Soda nicht unterschreiten. (Schwellenwert der Alkalität.) Beide Alkalien können sich in dem Verhältnis 0,4 zu 1,85 oder rund 1:4,5 ersetzen, so daß z. B. auch eine Alkalität von 0,3 g/l Natronlauge + 0,45 g/l Soda ausreichen würde.

Die chemische Untersuchung des Kesselinhals muß sich daher auf die Feststellung beider Einzelwerte erstrecken. Die Ermittlung der Gesamtalkalität hat wenig

Wert, da das Maß der schon vorher erwähnten Spaltung der im Kesselinhalt befindlichen Soda in Ätznatron und Kohlensäure von den jeweiligen Betriebsverhältnissen stark abhängt, mit stöchiometrischen Regeln nicht erfaßt und daher aus der Gesamtalkalität auch nicht abgeleitet werden kann.

Eine Lösung von 0,4 g pro 1 Ätznatron, entsprechend einer $\frac{1}{100}$ normalen Natronlauge, hat bei 20° eine Wasserstoffionenkonzentration nach Sörensen von 12,1, bei 200° eine solche von 9,4. Diese Änderung der Wasserstoffionenkonzentration mit steigender Temperatur ist außerordentlich beachtenswert; sie bedeutet nämlich eine Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration nach der sauren Seite hin. Von Tillmans und Klarman ist nun nachgewiesen worden, daß Eisen von Wasser nicht mehr angegriffen wird, sobald die Wasserstoffionenkonzentration des Wassers etwa bei 10 und darüber liegt, während destilliertes Wasser mit der normalen Wasserstoffionenkonzentration 7 auf Eisen angreifend wirkt. Bei einem nicht angreifenden Wasser handelt es sich also um ein verhältnismäßig stark alkalisches Wasser, das Phenolphthalein stark rot färbt; die Wasserstoffionenkonzentration eines Wassers mit 0,4 g/l Natronlauge aber liegt selbst bei einer Temperatur von 200° mit 9,4 noch praktisch an der untersten Schutzenze 10.

Will man aus irgendwelchen Gründen den Alkaligehalt des Kesselinhals nicht bis zur Schwellenkonzentration steigern, so muß man für einen anderen Schutz der Kesselwandungen sorgen. Hierzu werden in letzter Zeit in steigendem Maße elektrische Verfahren eingeführt. Von einer näheren Besprechung soll hier Abstand genommen werden.

2. Der Kesselinhalt darf aber auch nicht allzu stark mit Natronlauge oder Soda angereichert werden. Wenn auch alle Salze das Spucken oder Wassermütreissen in gewissem Grade begünstigen, so wird im allgemeinen in erster Linie gerade den alkalischen Verbindungen Soda und Ätznatron sowie organischen Substanzen die Hauptschuld am Auftreten des Spuckens zugeschrieben. Die mit Rücksicht hierauf zu wählenden Höchstgrenzen für den Alkaligehalt richten sich ganz nach dem Kesselsystem. Nach Mitteilung aus der Praxis können vertragen:

Steinmüller- u. Babcock-Schrägrohrkessel eine Alkalität von 10—20 g/l Soda,

Babcock-Steilrohrkessel eine Alkalität von 6—7 g/l Soda,

Hanomag-Steilrohrkessel eine Alkalität von höchstens 3 g/l Soda,

Steinmüller- u. Dürkessel stehen zwischen den beiden letzgenannten.

Ich empfehle, für den praktischen Betrieb die Höchstgrenze für Soda auf 3 g/l, für Ätznatron auf 2 g/l festzusetzen.

Die natürlich zu erwartenden, angreifenden Wirkungen der alkalischen Lösungen auf zinkhaltige Kesselarmaturen lassen sich durch Verwendung von Eisen- oder Stahlarmaturen leicht vermeiden.

Erst bei einer viel höheren Alkalität, als sie im Kesselwasser praktisch erreicht wird, nämlich bei mehr als 40 g/l Natronlauge, beginnt eine Eisenlösung durch Natronlauge, sonderbarerweise nicht durch Kalilauge. Unter dieser Erscheinung haben die chemischen Fabriken, welche Natronlauge herstellen, vielfach zu leiden.

Solche Zerstörungen treten aber nur an solchen Ätznatron-eindampfkesseln auf, wo das Material überanstrengt, kalt bearbeitet oder auf andere Weise unter Spannung gesetzt, nachher erwärmt und dauernd beansprucht worden ist. Fehlt die vorangegangene Kaltreißung, so wirkt die Natronlauge auch in konzentrierten Zuständen nicht angreifend, erzeugt insbesondere auch keine Risse.

Ähnliche Rißbildungen hat man auch an den Nietnähten von Dampfkesseln gefunden. Nun ist es theoretisch ja durchaus denkbar, daß an den in Betracht kommenden Nietstellen eine für solche Zerstörungen notwendige Ätznatronkonzentration dadurch entsteht, daß der Kesselinhalt zwischen die Bleche tritt und von außen her erwärmt wird, wodurch wohl Dampf entweicht, neues Wasser aber nicht zufließen kann. Die Frage, ob die Menge von Ätznatron, die auf solche Weise verfügbar wird, ausreicht, um den bezeichneten Schaden auszubüren, ist nun von Prof. Thiel, Marburg⁵⁾ zum Gegenstand eingehender Überlegungen gemacht worden. Aus seinen Darlegungen geht hervor, daß bei Annahme einer Kesselinnentemperatur von 200° in undichten Nietnähten unter besonders ungünstigen Verhältnissen und unter der Voraussetzung, daß es sich um eine durchgehende, von der Außenluft, nicht von Flammgasen umspülte Nietnaht handelt, eine Ätznatronkonzentration von 78—100% NaOH je nach dem Wasserdampfpartialdruck eintreten kann; die sonst noch vorhandenen Salzbestandteile (Glaubersalz, Kochsalz, Soda) werden unter den gegebenen Verhältnissen sämtlich staubtrocken und sind dann unschädlich.

Ob solche hohen Alkalikonzentrationen in Nietnähten aber auch wirklich auftreten, hängt von dem im Einzelfalle vorhandenen Verhältnis des Zuflusses von Kesselwasser aus dem Innenraume zu der Verdampfung an der Außenseite der Undichtigkeit ab.

Läßt man die Voraussetzung, daß die undichte Nietnaht außen an freie Luft grenzt, fallen und macht die andere Voraussetzung, daß sie von außen von Flammgasen umspült wird, geltend, so werden sich die Verhältnisse folgendermaßen ändern: Temperaturerhöhung wird die Konzentrationsgrenze nach oben, Vermehrung des Wasserdampfpartialdrucks sie nach unten verschieben. Es ist aber bei Temperaturen über 318° für Natriumhydroxyd und über 360° für Kaliumhydroxyd unabhängig vom Wasserdampfgehalte der Umgebung (wenn nur unter 1 Atm.) eine Konzentrierung bis zur wasserfreien Base zu erwarten.

Zu diesen mehr theoretischen Erwägungen von Thiel hat nun ganz kürzlich auf der letzten Tagung des Speisewasserausschusses der Großkesselvereinigung in Rothenburg o. d. T. Prof. Dr. Baumann von der Technischen Hochschule Stuttgart die Ergebnisse praktischer Versuche bekanntgegeben. Zur zahlenmäßigen Ermittlung der in der Praxis auftretenden Konzentrationen wurden in kleinen Versuchskesseln die Verhältnisse nachgeahmt, wie sie sich in einer Nietnaht einstellen, die außen dicht ist, von innen her aber dem Wasser Zutritt gewährt. Der andere Fall, daß die Nietnaht bis nach außen hin durchgeht, kommt für den praktischen Kesselbetrieb nicht in Frage, weil von jedem ordnungsgemäß instandgehaltenen Kessel verlangt werden muß, daß er dicht ist, weil sonst alle möglichen Schädigungen auftreten können (rasche Abkühlung der Bleche, Durchfeuchtung des Mauerwerks, ungleichförmiger Wärmezustand desselben, Rosten usw.), die einen Kesselbetrieb in der Praxis unmöglich machen. Der Kesselinhalt dieser Versuchskessel hatte eine Konzentration von 1% Ätznatrongehalt, also einen Ätznatrongehalt, wie er im praktischen Kesselbetrieb schon nicht mehr gehalten werden soll.

Das Ergebnis der umfangreichen Versuche, auf die im einzelnen natürlich hier nicht eingegangen werden kann, läßt sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

Hohe Konzentrationen, die schädigend auf das Eisen wirken könnten, können sich bei ordnungsgemäß hergestellten Kesseln in den Nieten selbst und in Nietlochrisse überhaupt nicht ausbilden, solange der Kesselinhalt nicht einen ganz unzulässig hohen Salzgehalt aufweist.

Dieses Ergebnis stimmt durchaus mit der Praxis überein. Ebenso wie bei den Ätznatronindampfgefäßen treten bei

⁵⁾ A. Thiel, „Die Grenzen der Konzentrierung von Kesselspeisewasser in undichten Nietnähten“. Vorträge und Verhandlungen auf der wissenschaftlichen Tagung des Ausschusses für Speisewasserpflege der Vereinigung der Großkesselbesitzer am 18. und 19. September in der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer Charlottenburg, 1926. Selbstverlag.

Dampfkesseln Zerstörungen nach unseren bisherigen Kenntnissen nur dann auf, wenn die Kesselbleche bei der Herstellung der Nietlöcher und bei der Nietung selbst überanstrengt, kalt bearbeitet oder auf andere Weise unter Spannung gesetzt werden. Bei der Kesselherstellung ist aber durchaus die Möglichkeit gegeben, diese schädigende Behandlungsweise zu unterlassen bzw. sie durch andere Maßnahmen zu ersetzen oder auszugleichen.

Selbstverständlich kann die oben geschilderte Möglichkeit keinen Einfluß ausüben auf die Festlegung der vorher behandelten schützenden Alkalitätsgrenzzahlen für den eigentlichen Kesselbetrieb, denn jedes alkalische Kesselwasser, ganz gleich, ob sein Ätznatrongehalt 0,4 g/l oder aber nur den 100. Teil davon beträgt, kann sich beim Eindringen in undichte Nietnähte in dem eben geschilderten Maße anreichern. Das wichtigste ist also möglichst Vermeidung von Nietnähten unter Kaltbearbeitung.

In den Vereinigten Staaten von Amerika, wo sich in den Regeln für den Betrieb von Wasserreinigern die Vorschrift findet, daß Kesselwasser bis zu 0,2 g/l Ätznatron alkalisch gehalten werden soll, will man ein besonderes Mittel gefunden haben, um in genieteten Kesseln das Auftreten solcher Nietnahtrisse zu verhindern. Nach den Mitteilungen von Prof. Parr zeigen sich Anfressungen und Risse in der Nähe der Nietnähte, also an den durch Kaltbearbeitung schon im Gefüge veränderten Stellen der Kesselbleche, nicht bei Beachtung folgender Faustregel:

Berechnet man die Gesamtalkalität des Kesselwassers auf Soda, die Gesamt-Sulfatmenge auf Glaubersalz, so soll das Verhältnis gelten $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 =$

- a) bei Dampfdruck bis zu 10,5 Atm. = 1 : 1
- b) " " von 10,5—17,5 " = 1 : 2
- c) " " von mehr als 17,5 " = 1 : 3

Sehr unklar ist hierbei noch die Frage, weshalb denn bei Innehaltung des genannten Verhältnisses die Anreicherung des Ätznatrons in den Nietnähten weniger schädlich sein soll als bei Nichtinnehaltung des Verhältnisses, denn in jedem Falle werden, ganz gleich, welche und wie viele Salze neben Ätznatron gleichzeitig zugegen sind, beim Eindampfen zuerst alle anderen Verbindungen auskristallisieren, ehe das am leichtesten lösliche Ätznatron fest wird. Im übrigen bemerken die Amerikaner hierzu auch selbst: „ob die Prüfung des Natriumsulfat-Carbonatverhältnisses die gewünschten Ergebnisse zeigen wird, ist eine Sache, die uns nur eine Erfahrung über eine beträchtliche Zeitspanne beantworten kann“.

Die Deutsche Vereinigung der Großkesselbesitzer hat sofort nach Bekanntwerden der amerikanischen Mitteilungen ihr Augenmerk auf die Feststellung dieses Soda-Glaubersalzverhältnisses in den Deutschen Kraftwerken gerichtet. Jedoch kann ich abschließende Ergebnisse noch nicht bekanntgeben. Bei den unter meiner Kontrolle stehenden Kesselanlagen mit 15 Atm. haben wir im Mittel das Verhältnis 1 : 2,6 mit starken Schwankungen zwischen 1 : 1 und 1 : 5. Es wäre wünschenswert, wenn möglichst zahlreiche Feststellungen dieser Art bekannt gegeben würden.

3. Der Gesamtgehalt an gelösten Salzen darf nach meinen Erfahrungen bei fast allen Kesselsystemen unbedenklich mit 20 g/l, entsprechend 2° Bé, festgelegt werden, ohne daß Schäumen und Spucken eintritt, wenn das Wasser nicht einen besonders hohen Gehalt an organischen Substanzen aufweist.

Für den Praktiker würde es natürlich zu weit führen, jedesmal die Abdampfrückstände zu bestimmen; er kann aber mit durchaus befriedigender Sicherheit den Gesamtgehalt an gelösten Stoffen mit der sonst schon in Acht und Bann getanen Bé-Spindel erkennen. 10 g/l Abdampfrückstand entsprechen einem Grad Bé, gemessen in dem auf 15—20° abgekühlten Kesselwasser.

Je höher der Gehalt an organischen Substanzen ist, desto eher neigt, unter sonst gleichen Verhältnissen, das Wasser zum Spucken. Vorsicht ist also besonders angebracht in Betrieben,

die ein an organischen Substanzen reiches Betriebswasser verarbeiten müssen, oder die das enthärzte Wasser anstatt durch Kiesfilter, durch Holzwollfilter geben. In solchen Fällen empfiehlt sich die Wahl einer niedrigeren Grenze für die $B\acute{e}^0$, etwa $1,5^0$, sowie das Auskochen der Holzwolle vor dem Einsetzen in die Filter mit einer etwa 3%igen Natronlauge.

Leider haben wir kein richtiges Maß zur Ermittlung der organischen Substanzen und sind zur Zeit noch angewiesen auf die Bestimmung der Oxydierbarkeit durch Ermittlung des Kaliumpermanganatverbrauchs. Bei entsprechender Niedrighaltung der $B\acute{e}^0$ kann man im allgemeinen von einer Bestimmung der organischen Substanz im laufenden Betrieb abssehen. Will man sie trotzdem ausführen, so möchte ich von einem Verbrauch von $1,5^0$ g/l Permanganat ab zur Vorsicht raten und 2 g/l als Höchstgrenze ansehen.

Zu berücksichtigen ist hierbei noch die Eigentümlichkeit, daß einzelne organische Substanzen bei der Oxydation mit Permanganat sehr abweichende Werte liefern, beispielsweise sind zur Oxydation von 1 g Fett ganz andere Mengen Permanganat nötig als für 1 g Zucker.

4. Die Härte (sogenannte Resthärte) des Kesselinhalts soll unter 2^0 liegen. Eine viel tiefere Grenze kann nicht verlangt werden, da von dem bei der Enthärtung entstehenden kohlensäuren Kalk je nach den äußeren Umständen bis zu $36 \text{ mg/l} = 1,9^0$ Härte in Lösung bleiben können; dabei ist allerdings zu beachten, daß mit steigendem Alkalitätsgrad, also mit steigendem Überschuß an Fällungsmitteln und mit wachsender Temperatur die Resthärte jeweils etwas geringer wird.

B. Kontrolle des Reinigerbetriebes.

Bei der Kontrolle der Reinigerbetriebe ist zu unterscheiden zwischen dem Kalksodaverfahren und den sonstigen Verfahren.

Beim Kalk-Sodaverfahren soll kein überschüssiger Ätzkalk vorhanden sein, weil dies ein Anzeichen für unrichtige Dosierung ist; sobald noch Ätzkalk gefunden wird, kann die Soda, die wegen der Umkehrbarkeit der Enthärtungsformel unbedingt im Überschuß (etwa 0,1 g/l) vorhanden sein muß, nicht in dem erforderlichen Maße zugegen sein. Anderseits war der Kalkzusatz ausreichend gewesen, wenn außer Soda auch noch das aus dem Kalk durch chemische Umsetzung entstandene Ätnatron im gereinigten Wasser gefunden wird.

Arbeitet man mit Rückführung und hohem Kesseldruck, so kann man beim Kalk-Sodaverfahren den Ätzkalkzusatz merklich unter die berechnete Menge verringern, da man ja aus den Kesseln eine gewisse Menge der durch Sodaspaltung entstandenen Natronlauge heraus holt und in den Reiniger hineinbringt, wo die Natronlauge prinzipiell die Wirkung von Ätzkalk auf die Härtebildner ausübt.

Bei der Sodareinigung ohne Rückführung kann im gereinigten Wasser außer überschüssiger Soda, die unbedingt vorhanden sein soll (etwa 0,1 g/l), auch noch Natriumbicarbonat gefunden werden.

Bei der Neckarreinigung mit Rückführung soll auf jeden Fall soviel Ätnatron aus den Kesseln zurückgeführt werden, daß nach der Umsetzung der Magnesiumsalze noch ein Überschuß an Ätnatron im Reiniger festzustellen ist. Entsprechend der Zersetzung der Soda in den Kesseln kann ein solcher Überschuß nur dann vorhanden sein, wenn dem zu enthärtenden Wasser eine genügende Menge Soda gegeben worden ist.

Obige Forderung bedingt, daß auch bei der chemischen Überwachung des Reinigerwassers die Ermittlung der Gesamtalkalität keinen Wert hat und sich auf die Trennung der Alkalität in Soda und Ätnatron erstrecken muß.

Eingangs war schon erwähnt worden, daß die Neckarenthärtung nur für magnesiaarme Wässer geeignet ist. Bei magnesiareichen Wässern ist es chemisch einfach unabwendbar, daß die Rückführung des ätnatronhaltigen Kesselwassers stärker sein muß, als bei einem magnesiaarmen Wasser. Will man diese übermäßige Rückführung vermeiden, aber das Rückführungsverfahren als solches behalten, so bleibt nur noch die Möglichkeit, dem zu reinigenden Wasser auch noch Ätnatron oder Ätzkalk gesondert zuzusetzen.

II. Gelöste Gase und ihre Entfernung.

Die bisherigen Darlegungen haben zunächst die Voraussetzung gehabt, daß gasfreies Wasser vorliegt. In der Mehrzahl der Fälle ist aber diese Annahme nicht ganz richtig. Wir wenden uns daher jetzt zu den wasser gelösten Gasen, als welche hauptsächlich Sauerstoff und Kohlensäure in Betracht kommen.

Sauerstoff allein bei Abwesenheit von Kohlensäure wirkt im allgemeinen weniger schädlich als vielfach geglaubt wird.

Gelöster Sauerstoff ohne gleichzeitige Anwesenheit von größeren Mengen Kohlensäure findet sich in gewissen Grenzen bei Kesselwasser, das nach dem Kalk-Sodaverfahren enthärtet worden ist.

Die Löslichkeit des Sauerstoffs bei höheren Temperaturen und gewöhnlichem Druck wird aus folgender Aufstellung ersichtlich:

Grad	In gewöhnlichem Wasser		In alkalischem, enthärtetem Kesselspeisewasser	
	ccm/l	mg/l	mg/l	mg/l
100	0	0	0	0
95	0,6	0,9	0,75	1,1
90	1,1	1,6	1,3	1,9
85	1,6	2,2	1,9	2,7
80	2,0	2,8	2,4	3,4
75	2,3	3,3	2,8	4,0
70	2,7	3,8	3,2	4,6
65	3,0	4,3	3,4	4,9
60	3,3	4,7	3,6	5,2

Für höhere Temperaturen und höheren Druck gilt folgende Tabelle⁶⁾:

Absorptions-temperatur (0)	1 l Wasser löst mg Sauerstoff (O_2) bei rund				
	1,4 Atm.	2,8 Atm.	4,2 Atm.	5,6 Atm.	7,0 Atm.
0	34,7	54,7	74,7	94,7	114,7
5	30,2	47,7	65,1	82,5	99,9
10	26,7	42,2	57,5	73,0	88,1
15	23,9	37,8	51,6	64,5	79,0
20	21,7	34,2	46,8	59,2	71,7
25	19,7	31,1	42,4	53,8	65,1
30	17,9	28,3	38,6	48,9	59,2
35	16,3	25,7	35,1	44,4	53,8
40	14,6	23,1	31,4	39,8	48,2
45	13,0	20,5	27,9	35,5	42,8
50	11,4	17,9	24,5	31,1	37,6
55	9,9	15,6	21,3	26,9	32,6
60	8,4	13,3	18,1	22,9	27,7
65	7,1	11,2	15,3	19,3	23,4
70	5,9	9,3	12,7	16,1	19,5
75	4,8	7,6	10,4	13,2	16,0
80	3,9	6,2	8,4	10,7	12,9
85	3,1	4,8	6,6	8,4	10,1
90	2,2	3,5	4,8	6,1	7,4

Wie rasch ein sauerstofffreies Wasser den Sauerstoff wieder anziehen kann, das zeigt folgende Übersicht:

⁶⁾ H. Stooff, „Über den Sauerstoffgehalt des Wassers“. Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereins für Wasser- und Abwasserbeseitigung. Herausgegeben von der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene zu Berlin-Dahlem. 1926. 2, 15.

ccm/l	1,2	2,4	2,8	3,2	3,6	4,0
mg/l	1,7	3,4	4,0	4,6	5,2	5,7
Beim Umrühren (Min.)	1	2	3	4	5	90
Bei ruhig. Stehen (Min.)	3	15	30	60	135	Viele Stunden

Daher ist auch die quantitative Ermittlung der gelösten Gase im Speisewasser sowie im Dampf sehr angebracht. Entsprechend praktischen Erfahrungen wird man bei Gegenwart von mehr als 5 mg/l oder 3,5 ccm/l Sauerstoff im alkalischen Kesselspeisewasser zur künstlichen Entfernung des Gases schreiten. Von einer Erwähnung der in der Praxis hierzu benutzten, zum großen Teil auch zweckentsprechenden Methoden muß hier abgesehen werden.

Was die gasförmige Kohlensäure angeht, so soll zur Vermeidung von Anfressungen der Gehalt an Kohlensäure im Dampf 0,002%, entsprechend etwa 35 mg/l des zu Wasser kondensierten Dampfes nicht übersteigen.

Zweifellos am wenigsten freie Kohlensäure, und zwar stets unter der als bedenklich angegebenen Grenze von 30—35 mg/l enthält der kondensierte Dampf beim Kalk-Sodaverfahren, weil durch die Verwendung von Kalk die freie und die Bicarbonat-Kohlensäure des Wassers gebunden wird. Die in den Dampf hineingekommene freie Kohlensäure stammt aus der hydrolytischen Zersetzung des Sodaüberschusses im Kessel.

Daß der Kohlensäuregehalt des Dampfes beim Neckarverfahren schon höher sein muß, kann aus den Enthärtungsformeln leicht abgeleitet werden.

Ähnliche Überlegungen unter Benutzung der Enthärtungsformeln erlauben die Folgerung, daß der Kohlensäuregehalt des Dampfes beim Permutitverfahren ganz besonders hoch sein muß, sobald ein an Carbonathärte reiches Wasser nach dem Permutitverfahren enthärtet wird. In solchen Fällen ist eine Entgasung vorzusehen.

III. Kondenswasser.

In größeren Betrieben, insbesondere da, wo wenig Kochdampf benötigt wird, macht das zurückgewonnene Kondenswasser den Hauptteil des Kesselspeisewassers aus. In anderen Betrieben, die sehr viel Dampf ohne Rückgewinnungsmöglichkeit abgeben, gewinnt man unter Umständen nur 20—30% Kondenswasser zurück.

Außer den in Wasser löslichen Gasen Sauerstoff und Kohlensäure enthält nun das technische Kondensat in den allermeisten Fällen auch einen geringen Gehalt an Salzen, wie Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, Gips, Eisenoxyd, Soda, Natronlauge, unter Umständen auch Natriumbicarbonat. Das Kondenswasser nimmt diese Salze auf durch Mitreißen von Wassertropfen während des Verdampfens oder auch infolge der niemals völlig zu vermeidenden Undichtigkeiten der Kondensatoren durch Aufnahme von geringen Mengen Kühlwassers (also im allgemeinen härteren Wassers). Durch die genannten Beimengungen wird praktisch das Kondensat bzw. Destillat mit einer geringen Menge von Salzen angereichert; immerhin wird aber die Wasserstoffionenkonzentration nicht merklich geändert, so daß man sie als zwischen 7—7,5 liegend, bezogen auf 20°, annehmen kann.

Berücksichtigt man nun noch, daß die eisenlösende Wirkung des Wassers mit der Zeitdauer der Berührung wächst, daß ferner erfahrungsgemäß die Wassergeschwindigkeit nicht an allen Kesselstellen gleich groß ist, und daß schließlich mit steigendem Kesseldruck der Wasserantrieb und infolgedessen auch der durch den Antrieb erzwungene Wasserumlauf immer geringer wird, so liegt die auch durch die Praxis gestützte Folgerung nahe, daß an Stellen geringster Wasserbewegung eine Eisenkorro-

sion am leichtesten eintritt. Eine Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration des Destillats nach der alkalischen Seite hin wird demnach bei einer Verlangsamung der Wassergeschwindigkeit die Erhöhung der angreifenden Wirkung ausgleichen können.

Als eine dringende Aufgabe der wissenschaftlichen Forschung erscheint mir in diesem Zusammenhang die genaue Ermittlung der zu jeder Wasserstoffionenkonzentration gehörigen Angriffszeit.

Mit vorliegenden Darlegungen hoffe ich Anhaltpunkte gegeben zu haben, mit deren Hilfe es möglich ist, sachgemäße, den heutigen Forderungen Rechnung tragende Gutachten für die Einrichtung und den Betrieb von Kesselwasserenthärtungsanlagen abgeben zu können. Wenn meine Ausführungen auch hauptsächlich die Bedürfnisse des Großbetriebes im Auge hatten, so gelten sie in ihren Grundzügen doch auch für jeden Kleinbetrieb.

[A. 150.]

Entwässerungsversuche an Metallsalzhydraten.

I. Mitteilung.

Entwässerungsversuche am Borax, Soda und Glaubersalz.

Von M. A. RAKUSIN und D. A. BRODSKI.

(Mitget. in d. Sitz. d. Abt. f. Chem. d. Ges. f. Naturf., Antropol. u. Ethnogr. in Moskau am 10. April 1926.)

(Eingeg. 1. Juni 1926.)

I. Einleitung.

Vor etwa 3 Jahren haben Rakusin und Nesmeyanow¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß Borax schon beim Erwärmen im Luftschränk in Monohydrat verwandelt wird. Späterhin stellte es sich heraus, daß diese Tatsache bereits bekannt war²⁾, und daß die genannten Forscher nur das Temperaturintervall dieser partiellen Entwässerung feststellten, und zwar entweichen die ersten 5 Mol Wasser bis 100°, während das entstandene Pentahydrat zwischen 100 und 200° noch 4 Mol Wasser abgibt. Doch entschlossen wir uns, unsere Entwässerungsversuche am Borax und anderen Metallsalzhydraten fortzusetzen, und zwar im Hinblick auf die Erforschung dieser Prozesse bei möglichst niedrigen Temperaturen. Dies schien uns um so mehr zeit- und sachgemäß, als gerade während des Krieges Jakowkin und Grjan³⁾ sich ein Verfahren zur Entwässerung des Glaubersalzes mittels Alkohols patentieren ließen. Während der Ausführung dieser Versuche fanden wir übrigens bei Mendelejew⁴⁾ eine ähnliche Angabe, namentlich daß das Tetrahydraz des Mangansulfats bei der Behandlung mit Alkohol in das Dihydrat übergeht.

II. Verhalten des Borax gegen Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Von der Einwirkung heißen Alkohols auf Borax und andere Kristallhydrate sahen wir absichtlich ab, da die Wärme ein selbständiger Entwässerungsfaktor ist. Wir arbeiteten also bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. nach der Aufgabe method (Stehenlassen auf 24 Std.), unter Ausschluß von mechanischem Umrühren usw.

¹⁾ Mitteil. üb. d. wiss.-techn. Arb. in d. Republ. 1924, Lief. XII, 52.

²⁾ Ullmann, Enzykl. d. tech. Chem. 2, 741 [1915].

³⁾ Nachr. d. russ. Instit. f. angew. Chem., Lief. I, S. 7—18; Journ. f. angew. Chem. (russ.), Lief. I—II, 51—55; D. R. P. 331 489 (1921; während d. Krieg. auf d. Namen Hoffmann als einer neutralen Person genommen).

⁴⁾ Mendelejew, Grundl. d. Chem. 4, 1031 [1882].