

In dem „Chemical Reviews“⁵⁾ verweisen zwei vereinigte Autoren auf die obigen Kommentare im „Nature“ und erklären, daß eine Anzahl Widersprüche in unseren Behauptungen vorhanden sind. Es ist klar, daß manche unserer Behauptungen vieles zu wünschen übrig ließen, aber das kann von manchen der Abhandlungen auf diesem Gebiete gesagt werden, die seit unserer ersten Veröffentlichung erschienen sind. Diese Widersprüche sind teilweise dadurch entstanden, daß die physikalische Seite von der chemischen Seite des Problems getrennt gehalten wurde. Es schien uns, als ob wir eine ganze Menge von „75“ - wenigstens bei ein oder zwei Versuchen - erhalten hatten; mit dem Wunsche, die chemischen Befunde nicht zu beeinträchtigen, ließen wir sie gelten, auch ohne genügende Bestätigung von der physikalischen oder röntgenspektrographischen Seite.

Es war notwendig, die Annahme zu machen, daß eine 75-Verbindung möglicherweise flüchtig sein könnte und sich nicht genügend lange auf der Antikathode der Röntgenröhre aufhalten würde, um Linien zu registrieren, um damit eine Beeinträchtigung des chemischen Teils durch röntgenspektrographische Befunde negativer Art zu vermeiden.

Nach kürzlich unternommenen unveröffentlichten Untersuchungen mit gewöhnlichen flüchtigen Substanzen auf der Antikathode, wird dieses Fehlen der Linien, bedingt durch die Schwäche der Strahlung, experimentell als möglich erwiesen. Daraufhin glauben wir, daß flüchtige Verbindungen vorhanden waren.

Ob irgendwelche von den in Frage kommenden Elementen in der Röntgenröhre⁶⁾ bearbeitet werden können, ist noch unsicher, aber Untersuchungen sind im Gange, mit dem Ziele, diese Möglichkeit zu prüfen. Manche Resultate wurden erhalten, welche klar einen Prozeß der Elementbildung andeuten, genau wie angegeben⁶⁾, aber bis zur Veröffentlichung aller Einzelheiten sollte diese Behauptung als bedeutungslos behandelt werden.

Wir schätzen und respektieren die Arbeit, die von anderen auf demselben Gebiet geleistet worden ist, und hoffen, daß diese Erklärungen in dem gleichen freundlichen Geiste aufgenommen werden, in dem sie gegeben worden sind, da das Problem der Isolierung der fehlenden Elemente ein schwieriges ist, und es nicht wundernimm, daß unsere Abhandlungen in manchen Einzelheiten nicht klar verstanden worden sind. [A. 313.]

Die Entgasung von Kesselspeisewasser.

Vortrag in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel 1926, Fachgruppe für Wasserchemie

von W. TÖLLER, Düsseldorf.

(Eingeg. 21. Sept. 1926.)

Um die geeigneten Mittel zur Beseitigung der Korrosionen in Dampfkesseln zu finden, muß man sich zuerst Klarheit darüber verschaffen, auf welche Bestandteile des zur Speisung der Kessel verwendeten Wassers die Anfrassungen in den Kesseln zurückzuführen sind. Während man zunächst vermeinte, den gelösten mineralischen Bestandteilen, vor allem den Chlorverbindungen, z. B. dem Magnesiumchlorid, die Schuld zuschieben zu müssen, fand man recht bald, daß die Hauptursache für die Korrosionen in den im Speisewasser ge-

lösten Gasen zu suchen ist. Bestätigt wird diese Auffassung noch dadurch, daß die gefürchteten Korrosionen auch dann auftreten, wenn nur Destillat oder Kondensat zur Speisung gelangt, das außer den Gasen keine weiteren Bestandteile gelöst enthält oder diese doch in nur äußerst geringer, praktisch nicht mehr in Frage kommender Menge aufweist.

Infolge dieser Erkenntnis entstand alsbald ein heftiger Streit zwischen zwei Anschauungen, der einen, welche die gelöste Kohlensäure, der anderen, die den gelösten Sauerstoff für die Korrosionen verantwortlich macht. Eine endgültige Klärung dieser Frage ist bis heute noch nicht erfolgt und dürfte sich auch infolge der Fragestellung nicht ermöglichen lassen. Unsere heutige Auffassung geht dahin, daß fast immer, infolge der Säurewirkung des Wassers - entsprechend der Wasserstoffionenkonzentration, die bei wachsender Temperatur und steigendem Druck bedeutend zunimmt und bei den Verhältnissen, bei denen die Dampfkessel arbeiten, schon beträchtliche Werte annehmen kann - eine Auslösung von Eisen aus den Kesselwandungen, wenn auch nur in geringem Maße, stattfindet, und zwar bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, der durch die jeweilige Wasserstoffionenkonzentration des betreffenden Wassers bedingt ist.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß durch die Lösung von Kohlensäure im Wasser die Wasserstoffionenkonzentration und damit seine eisenlösenden Eigenschaften, die sich bei hohen Gehalten an freier Kohlensäure zu einer direkten Säurewirkung ausbilden können, zunehmen. Im Wasser gelöster Sauerstoff wirkt nun als Depolarisator und stört das entstandene Gleichgewicht, indem er das in Lösung befindliche zweiwertige Eisen oxydiert und ausfällt. Hierdurch wird weiteres Eisen zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes in Lösung genommen. Es findet also solange eine weitere Eisenlösung (Korrosion) statt, als Sauerstoff dem System zugeführt wird. Begünstigt wird noch der oben angegebene Vorgang durch Auftreten von Potentialdifferenzen, die durch uneinheitliche Gefügekonstruktionen der Kesselbleche an verschiedenen Stellen der Kesselwandungen bedingt sind.

Auf Grund dieser Auffassung über den Korrosionsvorgang ergeben sich die verschiedenen Wege zu seiner Bekämpfung. Zunächst kommen hier die Vorschläge in Betracht, den Inhalt der Kessel auf einem gewissen Grad der Alkalität zu erhalten, der über der sogenannten Schwellenkonzentration liegt. Durch dieses Vorgehen wird die Säurewirkung des Wassers bedeutend herabgesetzt, und dadurch die grundlegende Bedingung für das Auftreten von Korrosionen in ihrer Wirksamkeit weitgehend eingeschränkt. Sodann hat man gefunden, daß es möglich ist, durch Zusatz gewisser Salze zum Kesselwasser eine Verminderung des Rostangriffes herbeizuführen; als solche kommen hauptsächlich Sauerstoffträger und unter diesen vor allem die Chromsalze in Frage. Der hohe Preis sowie schwierige Dosierung dieser Mittel verhindern ihre weitgehende Verwendung. Hingegen wird es immer zu empfehlen sein, den Grad der Alkalität des Kesselwassers über der Schwellenkonzentration zu halten.

Als weiteres Mittel zur Verhütung von Rostangriffen kämen Schutzüberzüge in Betracht. Schutzanstriche aus organischen oder anderen Stoffen behindern indes stark den Wärmeübergang und bergen in sich die Gefahr von Wärmestauungen samt deren Folgen. Sie sind daher für Dampfkessel nicht geeignet. Überzüge

⁵⁾ T. J. Patton und L. J. Waldbauer, Chem. Rev. 3, 81 - siehe 89-90 [1926].

⁶⁾ Loring, Chem. News 132, 311 [1926].

metallischer Art erfordern eine völlig dichte und porenfreie Auftragung, da sonst die Bildung von Lokalelementen in verstärktem Maße auftritt. Es kommt dann nämlich eine Potentialdifferenz zwischen Eisen und einem in den meisten Fällen elektrochemisch hiervon wesentlich verschiedenem Metall zustande, die natürlich bedeutend größer ist als diejenige, welche zwischen zwei verschiedenen Eisenarten hervorgerufen wird. Durch Bildung solcher Lokalelemente wird nach meinen obenstehenden Ausführungen über die Entstehung von Korrosionen gerade das Gegenteil einer Schutzwirkung erreicht. Die erforderliche porenfreie Auftragung von Überzügen ist aber nach unseren heutigen Erfahrungen und mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln kaum zu erreichen. Hinzu kommt noch, daß Schutzüberzüge in den Dampfkesseln an sich zu verwerfen sind, da es nicht möglich ist, das Verhalten der Überzüge unter der Einwirkung der beim Dampfkessel in Frage kommenden Temperaturen und Drucke nachzuprüfen.

Da, wie bereits auseinandergesetzt, elektrochemische Vorgänge — das Auftreten von Potentialdifferenzen — einen wesentlichen Anteil am Zustandekommen von Korrosionen haben, lag der Gedanke nahe, durch die Gegenschaltung eines elektrischen Stromes den Lokalelementen und sonstigen Potentialdifferenzen ihre schädliche Wirkung zu nehmen. Dies kann sowohl durch Einbringung eines unedleren Metalles (Zink) wie auch durch Anlegen einer Gleich- oder Wechselstromquelle erreicht werden. Die praktische Ausführung brachte jedoch bisher nur Teilerfolge, was sich leicht aus der Tatsache erklärt, daß Korrosionen nicht allein von Potentialdifferenzen herrühren, diese vielmehr immer nur einen Teil der Gesamtursachen bilden.

So bleibt nur noch die Entgasung des Kesselspeisewassers vor der Speisung in die Kessel als wirklich erfolgversprechendes Verfahren, um die Dampfkessel vor An- und Durchrostungen zu schützen. Um die Entgasung des Wassers zu erreichen, sind die verschiedensten Wege eingeschlagen worden. Man unterscheidet am zweckmäßigsten zwischen mechanischer und chemischer Entgasung des Wassers. Die am meisten in Anwendung befindliche Entgasung dürfte wohl die mechanische sein. Sie wird in den verschiedensten Formen ausgeführt, entweder durch Rieselung über große Flächen mit oder ohne Anwendung von Vakuum, oder durch Anwendung von Wärme, indem die durch Kochen hervorgerufene mechanische Wirkung im Verein mit der Temperaturerhöhung eine fast vollkommene Entgasung bewerkstelligt. Zu dieser Art von Entgasung gehört auch das Durchblasen von Stickstoff durch das vom Sauerstoff zu befreiende Wasser. In den seltensten Fällen wird jedoch der zur Anwendung dieses Verfahrens benötigte Stickstoff zur Verfügung stehen.

Diese letzteren Verfahren erzielen, wenn sie richtig angewandt werden, eine praktisch vollkommene Entgasung, leiden aber alle unter zwei Übelständen. Zum ersten ist es sehr schwierig, das einmal entgaste Wasser daran zu hindern, wieder Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, bevor es zur Speisung gelangt. Man bedarf also zur Aufbewahrung des entgasten Wassers einer besonderen Vorrichtung, die in den seltensten Fällen zu einer einwandfreien Wirkungsweise gebracht werden kann. In diesem Zusammenhange möchte ich über Versuche berichten, gasfreies, heißes, destilliertes Wasser durch Übersättigung von Paraffinöl an der Wiederaufnahme von Sauerstoff aus der Luft zu hindern. Es ergab sich jedoch, daß selbst bei weitgehender Verkleinerung der

Wasseroberfläche und Vergrößerung der Paraffinölschicht bis auf 100 mm, in verhältnismäßig kurzer Zeit — im günstigsten Falle 30 Minuten — das Wasser 50% des der Temperatur entsprechenden Sättigungswertes an Sauerstoff durch das Paraffinöl hindurch wieder aufgenommen hatte. Der zweite Übelstand ist darin zu erblicken, daß das entgaste Wasser mittels Pumpen in die Kessel gedrückt werden muß. Hierbei wird in jedem Falle durch die Pumpen Luft eingeführt, selbst bei sorgfältigster Behandlung der Pumpendichtungen. Dieser Umstand macht die vorhergegangene Entgasung zum Teil nutzlos.

Ein weiteres Mittel zur Verhütung der Korrosionen stellt die Entgasung auf chemischem Wege dar. Auch hier können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Zunächst ist das Eisenspanfilter zu erwähnen, das früher viel verwendet wurde und zu Anfang auch in der Regel eine sehr gute Wirkung aufzuweisen pflegte. Diese ließ jedoch bald nach, weil die meistens angewandten Eisenfeil- oder Drehspäne schnell zu Klumpen zusammenrosteten und so dem Wasser eine zu geringe Angriffsfläche boten, als daß es diesem noch möglich gewesen wäre, den in ihm gelösten Sauerstoff abzugeben. Diesem Übelstande suchte man dadurch abzuweichen, daß man Hobelspäne oder Sägemehl mit den Eisenspänen mischte. Hierdurch hörte zwar das Zusammenbacken der Eisenteilchen auf, aber es wurde fast unmöglich, den Rost zu beseitigen. Es ist nun gelungen, in einem fein zerspannten Stahl ein brauchbares Material zur Füllung solcher Filter zu finden, da durch die Zerspannung eine sehr große Oberfläche erhalten, und durch die Sperrigkeit des Materials das Zusammenbacken vermieden wird.

Vielfach findet man, auch in der Literatur, die Meinung verbreitet, daß die Rostbildung auf dem Eisen die Bindungsfähigkeit von Sauerstoff beeinträchtigt. Ich habe jedoch bei meinen eigenen Versuchen die Erfahrung gemacht, daß gerade das Gegenteil der Fall ist. Die auf dem Eisen sich bildende festhaftende Rostschicht wirkt wie eine Saugvorrichtung auf den im Wasser vorhandenen Sauerstoff und führt ihn zum Eisen, das er oxydiert. Die allmählich durch fortschreitende Oxydation der niedrigeren Oxydationsstufe sich bildenden losen Rostflocken behindern jedoch die weitere Bindung des Sauerstoffs, indem sie die Poren des festhaftenden Rostes verschließen. Sie lassen sich aber andererseits leicht durch Spülung entfernen. Dies beweist unter anderem auch die Betriebserfahrung, daß mit frischem Material gefüllte Filter erst einige Zeit in Betrieb sein müssen, ehe sie das Maximum ihrer Wirkung erreichen, worauf nach einiger Konstanz ein allmähliches Abfallen der Wirksamkeit eintritt. Mittels Spülen der Filter im Gegenstrom kann indes die größte Wirksamkeit wieder hergestellt werden. Die Eisenspanfilter haben den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß sie in die Druckleitung der Kesselspeisung eingeschaltet werden können, also auch die durch Pumpen eingeschnüffelte Luft mit erfassen.

Den gleichen Vorteil weisen auch die zur Beseitigung des Sauerstoffes des Speisewassers vorgeschlagenen Holzkohlefilter auf. Sie wirken durch die bekannte große Aufnahmefähigkeit frisch gegläuter Holzkohle für Gase und würden ideale Entgasungsfilter vorstellen, wenn sie nach Erschöpfung leichter zu regenerieren wären. Sie können jedoch wirksam nur durch Ausglühen regeneriert werden, was für den praktischen Gebrauch eine große Behinderung bedeutet.

Zu erwähnen wäre schließlich die Beseitigung des

Sauerstoffs aus dem Wasser durch Zusatz von Natriumsulfit, das hierbei zu Sulfat oxydiert wird. Bei dem stets schwankenden Gehalt des Speisewassers an Sauerstoff ist aber die Dosierung des Zusatzes schwer durchzuführen, auch vermehren solche Zusätze den Gehalt an im Kesselspeisewasser unerwünschten gelösten Salzen, was zum mindesten beim Großkesselbetrieb nicht anständig erscheint. [A. 265.]

Studien über Beiz- und Färbvorgänge. V

von E. ELÖD, L. TEICHMANN und E. PIEPER, Karlsruhe.

Vortrag in der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel.

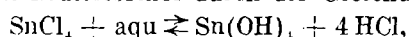
(Eingeg. 8. Okt. 1926.)

Das Studium der Beiz-, Färb- und Gerbvorgänge ist in letzter Zeit von verschiedenen Autoren eifrig betrieben worden. Das Bestreben, hierbei auf leichtzugängliche und wohldefinierbare Modellversuche zurückzugreifen, ist ebenso berechtigt, wie die experimentelle Verfolgung der genannten Vorgänge bei solchen Stoffen, welche wie die Naturseidenfaser in physikalischer bzw. mechanischer Beziehung weitgehend, in der Frage des chemischen Aufbaues genügend definiert sind.

Obne Zweifel muß man nach den vielen recht spekulativ anmutenden Anwendungen jeder neuen, jeweils aktuellen Theorie heute bestrebt sein, neben den präparativ und rein analytisch erreichbaren Ergebnissen auch diejenigen der physikalisch-chemischen, phasentheoretischen, röntgenographischen usw. Forschung mit den Vorgängen in Einklang zu bringen. Die Erforschung der Zinnbeschwerung der Naturseide ist, abgesehen von ihrer technischen und wirtschaftlichen Wichtigkeit, wegen ihren vielfach analogen Beziehungen zu der Mineralgerbung von Interesse ¹⁾.

Der eine von uns ²⁾ hat vor einiger Zeit auf Grund von Experimentaluntersuchungen den Verlauf der Zinnbeschwerung der Naturseide folgenderweise geschildert:

Die zur Beschwerung verwendete Zinntetrachloridlösung befindet sich in einem hydrolytischen Gleichgewicht, deren Bruttoformel durch die Gleichung



wiedergegeben werden kann. Die hydrolytisch freigesetzte Salzsäure wirkt chemisch auf die Proteine der Seide ein unter Bildung von Proteinchloriden, die dann zum Teil wieder hydrolytisch gespalten werden.

Im Verlaufe dieser Vorgänge binden die Proteine Säure und verschieben dadurch das obige hydrolytische Gleichgewicht der Zinntetrachloridlösung zugunsten der Bildung von basischen Spaltungsprodukten kolloider Natur, deren Endprodukt in der Zinnsäure vor uns liegt. Diese so innerhalb der Faser gebildeten kolloiden Spaltungsprodukte des Zinntetrachlorids können infolge ihrer Teilchengröße nicht mehr aus der Seidenfaser in die Lösung hindusdiffundieren und lagern sich rein mechanisch innerhalb der Seidenfaser ab. Der weitaus größte Teil der Zinnsäure wird erst im Verlaufe des sogenannten Waschprozesses durch Einwirkung von viel Wasser auf die mit den Zinnsalzen getränkte Faser und durch die hierdurch bewirkte weitere Hydrolyse der Zinnverbindungen innerhalb der Faser zur Ausscheidung kommen. Daß die Seidensubstanz bei diesen geschilderten Vorgängen — bzw. nach der Phosphat- sowie Tonerde- und Silicatbehandlung — in der Haupt-

sache nur sozusagen als Träger dieser Vorgänge eine Rolle spielt, konnten in jüngster Zeit R. O. Herzog und H. W. Gonnell ³⁾ auf röntgenographischem Wege bestätigen.

Ob nun die Zinnsäure selbst eine, wenn auch nur labile Verbindung mit den Proteinen bildet und erst bei der nachträglichen Behandlung der Seide mit der Natriumphosphatlösung freigemacht bzw. durch Wechselwirkung mit dieser Lösung in Zinnphosphate umgesetzt wird, ist noch nicht untersucht worden und geht auch aus den röntgenographischen Untersuchungen von Herzog und Gonnell nicht hervor. Wir selbst haben röntgenographische Arbeiten in dieser Richtung in Gang ⁴⁾ gebracht.

Die sichere Entscheidung dieser Frage, also der Ursache der unauswaschbaren Fixierung der Metallhydroxyde innerhalb tierischer Faserstoffe, dürfte von prinzipieller Bedeutung auch für andere analoge Fragen der Beiz- und auch der Gerbevorgänge sein und ist gerade beim Studium des Beschwerungsvorganges der Naturseide gut zugänglich.

Auf Grund der Herzogschen Röntgenogramme kann angenommen werden, daß die Kristallitsubstanz der Seide ⁵⁾ gegen chemische Einwirkungen wahrscheinlich weniger empfindlich ist, und daß die vorhin erwähnte und experimentell bewiesene Bindung der Säure und der teilweise Abbau der Seidensubstanz ⁶⁾ durch die Säurewirkung im Verlaufe des Beschwerungsvorganges wahrscheinlich in der sogenannten Intramizellarsubstanz vor sich gehen.

Für jede Seidensorte ist die Lage des isoelektrischen Punktes charakteristisch, ebenso wie für die einzelnen Wollsorten ⁷⁾. Der isoelektrische Punkt der Seide wird bei dem chemisch zweifellos recht komplizierten Aufbau der Seidensubstanz durch den Durchschnittswert der isoelektrischen Punkte der einzelnen, die Seidensubstanz aufbauenden Proteine gegeben sein. Eine von uns untersuchte Japan-Trame ergab nach dem Entbasten und sorgfältigen langen Auswaschen mit Leitfähigkeitswasser einen Wert für den isoelektrischen Punkt von $p_H = 5,1$.

Wird nun eine derartige Seide technisch oder im Laboratorium mit Zinnphosphatsilicat in normaler Weise beschwert, so ergeben sowohl die technischen wie die Laboratoriumsprodukte denselben Wert für den isoelektrischen Punkt von $p_H = 4,1$. Mit anderen Worten zeigt diese Zahl, daß im Verlaufe der Beschwerung die stärker basischen Proteinsubstanzen verändert wurden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß der isoelektrische Punkt der unbeschwerten Seide sich im gleichen Sinne und in gleicher Größenordnung auch bei der alleinigen abwechselnden Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge in Konzentrationen, die den technischen Gebrauchsbädern äquipotentiell sind, verschiebt, also auch bei Abwesenheit von Zinnverbindungen.

Es muß hierbei in Betracht gezogen werden, daß im technischen Betriebe die Einzeloperationen längere Zeit beanspruchen; auch die Zeitdauer zwischen den Einzeloperationen ist schwankend. Infolgedessen können die chemischen Vorgänge mit der Seidensubstanz (Salzbildung und Abbau; die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktionen scheint nicht groß zu sein) in verschiedenem

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 380 [1926].

²⁾ Wird demnächst a. a. O. veröffentlicht.

³⁾ Vgl. Herzog.

⁴⁾ E. Elöd, Kolloidchem. Beihefte 19, 298 ff. [1924].

⁵⁾ E. Elöd, Vortrag in Nürnberg, Z. ang. Ch. 38, 837 u. 1112 [1925].

⁶⁾ (Hierüber a. a. O.)

⁷⁾ E. Elöd, Kolloidchem. Beihefte 9, 298 ff. [1924].