

ausprobiert, mit deren Hilfe es gelingt, Tränkflüssigkeiten unter einem Druck von 2–4 Atm. durch das Holz zu pressen. Die Tränkzeiten lassen sich durch diese Maßnahme außerordentlich stark abkürzen. Man kann einen 5–6 m langen Stamm in 8 Stunden, einen 12–14 m langen Stamm in höchstens 30 Stunden durchtränken. Die Tränkzeiten wechseln je nach der Menge der Äste und der Menge des Splintes. Je größer die Splintfläche an der Hirnseite, um so rascher begreiflicherweise die Durchtränkung. Bei diesen Arbeiten haben sich sehr interessante Daten bezüglich der Verteilung der Tränkmittel, meist wurde Fluornatrium angewendet, ergeben. Die wissenschaftlichen Ergebnisse werden noch in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden. Es sei nun noch die Frage beantwortet, inwiefern derartige Studien für die Forstwirtschaft Interesse haben. Wenn konserviertes Holz längere Dauer hat, so muß ja der Verbrauch an Holz bei allgemeiner Anwendung der Konservierung zurückgehen, was nicht im Sinne des Holzerzeugers liegt. Abgesehen davon, daß hier volkswirtschaftliche Momente von großer Bedeutung zu berücksichtigen sind, hat aber doch eine Schnellimprägnierung, die man im Walde an den frisch gefällten Stämmen durchführen kann, ein erhebliches Interesse für die Forstverwaltung. Bäume, krank durch Pilz- und

Insektenfraß, können nutzbar gemacht werden, wenn man sie fällt und konserviert. Sie würden im nicht-konservierten Zustande sehr rasch durch Pilz- und Insektenfraß vernichtet werden. In den letzten Jahren sind außerordentlich schwere Schädigungen der Forsten durch den Fraß der Raupen, der Forleule und der Nonne entstanden. Die großen Mengen Holz, die eingeschlagen werden mußten, haben zum Teil durch die sogenannte Blaufäule und sich anschließende Pilzkrankheiten eine erhebliche Wertminderung erfahren. Zum anderen ist diese Wertminderung durch das Überangebot an Holz auf dem Holzmarkt eingetreten. Durch die Imprägnierung eines Teiles der guten Nutzhölzer hätte man die Verluste durch Blaufäule und die Wertminderung durch übermäßige Überlastung des Holzmarktes vermeiden können. Die Folgen einer Schädlingskatastrophe lassen sich daher aller Voraussicht nach herabmindern durch die Konservierung im Walde.

So erweist sich also die angewandte Chemie nicht nur in den Industrien, welche das Holz mit Hilfe chemischer Mittel verarbeiten, sondern auch für die Forstnutzung bedeutungsvoll. Die vorstehenden Ausführungen haben hoffentlich gezeigt, daß die forstchemische Technologie ein wichtiger Faktor bei den Bestrebungen zur Ausnutzung der Forsten ist. [A.66.]

## Über die Anwendung von Kolloiden zur Kesselsteinverhütung.

Von E. SAUER und F. FISCHLER.

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 28. März 1927.)

### I. Einleitung.

Um die natürlich vorkommenden Wässer zur Speisung von Dampfkesseln geeignet zu machen, ist eine Entfernung der festen und gelösten Fremdstoffe notwendig. Diesem Zweck dienen eine ganze Reihe wohlbekannter Verfahren, die zur Beseitigung der Härtebildner teils chemische Umsetzungen, teils Zufuhr von Wärme anwenden.

Als weitere Gruppe von Enthärtungsverfahren wären noch die sogenannten Kesselsteingegenmittel zu erwähnen; sie spielen allerdings eine recht unrühmliche Rolle, denn hier ist dem Geheimmittelunfug Tür und Tor geöffnet. Wir haben uns die Mühe genommen, die Angaben über solche Mittel aus der Literatur der letzten 50 Jahre zu sammeln; eine Aufführung im einzelnen ist unmöglich, denn ihre Zahl beträgt mehrere hundert; eine ganze Reihe davon wurden sogar zum Patent angemeldet<sup>1)</sup>. Meist handelt es sich um feste oder flüssige Gemische verschiedener Stoffe, die dem Kessel Speisewasser in bestimmter Menge zugesetzt werden.

Nimmt man nach der chemischen Zusammensetzung dieser Produkte eine Sichtung vor, so kann man zunächst zwei große Gruppen unterscheiden.

Gruppe I besteht aus wertlosen, wenn nicht gar schädlichen Stoffen und umfaßt etwa  $\frac{1}{4}$  der aufgeführten Kesselsteinmittel. Man muß nur staunen, was hier einem geduldigen Dampfkessel zugemutet wird, und noch mehr überrascht ist man, daß sich anscheinend immer wieder Abnehmer für solche Erzeugnisse finden.

Die zweite größere Gruppe besteht entweder aus Alkalien oder aus Gemischen von Alkalien mit organischen Substanzen, und zwar sind vertreten:

1. Alkalien.
2. Alkalien und Gerbstoffe.
3. Alkalien und Kohlehydrate oder Stickstoffverbindungen.

<sup>1)</sup> Literatur: G. Eckerman, Berichte über Geheimmittel, welche zur Verhütung und Beseitigung von Kesselstein

Ein gewisses Prinzip ist also unverkennbar; die Alkalien dienen zur Ausfällung von Bikarbonaten und Sulfaten usw., wozu aber die organischen Stoffe?

Die mit der Aufsicht über die Dampfkessel betrauten Behörden warnen immer wieder vor dem Gebrauch solcher Mittel; in älteren Berichten von Revisionsvereinen findet sich etwa folgender Standpunkt vertreten: der wirksame Bestandteil dieser Gemische beruht auf einem Gehalt an Alkali, eine Beimengung von organischen Stoffen dient offenbar zur Verdeckung der anorganischen Zusätze und hat eine Verschmutzung des Kesselwassers zur Folge. Mit käuflicher Soda ist der gleiche Effekt besser und billiger erreichbar...

Mit andern Worten: es handelt sich mehr oder weniger um bewußten Betrug.

So einfach dürfte jedoch die Sache nicht liegen. Die Tatsache, daß gewisse organische Stoffe für den gedachten Zweck immer wieder herangezogen werden, muß doch seine bestimmte Bedeutung haben.

In ein neues Stadium trat die Angelegenheit, als das Brunsche<sup>2)</sup> Enthärtungsverfahren auf dem Plan erschien. Dieses Verfahren bezweckt durch Speisung von Leinsamenabsud in die Dampfkessel die Steinbildung zu verhindern. Die Apparatur besteht aus einem Gefäß mit eingebauten Sieben als Trennungswänden, den nötigen Rohrverbindungen für die Zufuhr von Frischwasser und Dampf zum Gefäß und einer Verbindung zum Saugstutzen der Speiseleitung des Kessels. Nach Vorschrift des Herstellers werden 10–20 g Leinsamen pro 1 qm Kesselfläche täglich in den Apparat eingebracht, und der hier hergestellte Auszug nach und

dienen sollen. Hamburg 1905. — Ztschr. d. bayer. Dampfkesselrevisionsvereins 1897–1925. — Jahresbericht des schweizerischen Vereins von Dampfkesselbesitzern. — Chem. Ztrbl. 1880–1925.

<sup>2)</sup> Jahresbericht des schweizerischen Vereins von Dampfkesselbesitzern 1909, S. 49, und 1915, S. 77.

nach mit dem Speisewasser dem Kessel zugeführt. Die Zusammensetzung des Wassers wird nicht berücksichtigt.

Welche Erfolge wurden nun mit diesem eigenartigen Verfahren erzielt? Hören wir hierüber das Urteil eines unparteiischen Beobachters, nämlich des Schweizer Dampfkesselrevisionsvereins:

„Genaue innere Kesseluntersuchungen fanden an den meisten der mit dem Brunschen Verfahren behandelten Kesseln statt, und zwar selten mit schlechten Ergebnissen. Meist fand sich ein weicher Schlamm vor, hie und da wurde sogar das Ablösen von früher vorhandenem Kesselstein nachgewiesen. Es ist erwähnenswert, daß sich das Leinsamenverfahren auch bei zwei Plattenkesseln von 50 Atm. Druck bewährt hat. Das Urteil über das Vorkommen von Fetten im Kesselinhalt, vom Leinsamenabsud herstammend, darf dahin zusammengefaßt werden, daß nur so geringe Quantitäten darin vorhanden waren, daß von einer Gefahr nicht die Rede sein kann. Bei Anlagen, die mit einem fleißig geschmierten Wassermesser versehen sind, dürfte vergleichsweise mehr Fett in den Kessel gelangen.“

Soweit der Bericht des genannten Vereins; er fügt noch bei, daß er sich trotzdem nicht entschließen kann, das Verfahren seinen Mitgliedern zu empfehlen.

Der Erfolg ist also ein ganz überraschender. Hier ist erstmalig die günstige Wirkung gewisser organischer Stoffe als Mittel zur Verhütung von Steinansatz einwandfrei nachgewiesen. Auf Grund der Erfahrungen der Kolloidchemie läßt sich dieses Verhalten auch teilweise erklären.

Chemisch gehören die in diesem Zusammenhang immer wieder herangezogenen Stoffe recht verschiedenen Körperklassen an, nämlich zu den Gerbstoffen, den Kohlehydraten und den Eiweißstoffen. Gemeinsam ist jedoch allen der kolloide Charakter. Sind doch gerade die am meisten angewandten, nämlich Tannin, Agar, Leim, Stärke und Dextrin ausgeprägte Schutzkolloide. Und hierin haben wir auch die Wirkung dieser Stoffe zunächst zu suchen. Schutzkolloide sind solche Stoffe, die den kolloiden Zustand mit größter Beständigkeit beibehalten und diese Eigenschaft auch auf andere wenig beständige Kolloide übertragen, wenn sie mit ihnen in Berührung kommen. Die Wirkung ist dadurch zu erklären, daß eine Vereinigung der Teilchen beider Kolloide zustande kommt. Als Schutzkolloide vermögen die genannten Stoffe auch die Ausfällung kristalliner Niederschläge bei zahlreichen Fällungsreaktionen zu verhindern, vielmehr tritt die Ausscheidung erst bei starker Übersättigung der betreffenden Lösungen, und zwar in äußerst feinkörniger oder kolloider Form ein. Auch gegenüber den im Gebrauchswasser vorhandenen Härtebildnern ist diese Wirkung zu erwarten. Es liegt durchaus im Bereiche der Möglichkeit, daß der Zusatz von kolloidartigen Stoffen zum Kesselspeisewasser die Abscheidung der Härtebildner verzögert und den Ansatz von festen, kristallinen Massen, also von Kesselstein unterdrückt. Unerklärlich bleibt es jedoch, daß eine solche Wirkung auch bei den hohen Temperaturen im Dampfkessel eintritt, während sonst unter diesen Bedingungen von Druck und Temperatur die meisten Schutzkolloide ihren Charakter als solche einbüßen.

Bei der großen praktischen Bedeutung, welche die Wasserreinigung für die Technik besitzt, erschien es zweckmäßig, die hier vorliegenden Verhältnisse eingehend zu untersuchen, um aus der großen Menge des angehäuften Materials möglicherweise Brauchbares auszuscheiden. Bald zeigte sich, daß dieses Gebiet eine unabsehbare Ausdehnung annahm, und wir beschränkten uns in der vorliegenden Arbeit zunächst darauf, die

Wirkung von Kolloiden auf die Spaltung der Bikarbonate beim Erwärmen zu verfolgen.

#### Kohlensäure in natürlichen Wässern.

Sie kann vorhanden sein: 1. In Form von normalen Carbonaten, 2. in Form von Bicarbonaten, 3. als freie Kohlensäure.

Die Bicarbonate der Erdalkalien sind bekanntlich recht unbeständig, ihre Existenz ist nur möglich, wenn gleichzeitig ein gewisser Überschuß von freier Kohlensäure im Wasser gelöst ist, der mit dem Bicarbonat im Gleichgewicht steht<sup>3)</sup>. Wird dieser Überschuß entfernt, so ist das Gleichgewicht gestört und ein Teil des Bicarbonats zerfällt in normales Carbonat und freie Kohlensäure.

Die freie, in Wasser gelöste Kohlensäure ist nur zum geringsten Teil in ihre Ionen gespalten, etwa zu 0,7%, die Hauptmenge ist als Gas gelöst.

Dasjenige Quantum von freier Kohlensäure, welches mit dem Bicarbonat im Gleichgewicht steht, wirkt nicht angreifend auf kohlensauen Kalk und Metalle, man bezeichnet es als dem Bicarbonat zugehörige Kohlensäure. Ist darüber hinaus noch ein Überschuß vorhanden, so besitzt dieser die Eigenschaft, Metalle und Mörtel zu korrodieren und wird daher als aggressive Kohlensäure bezeichnet.

Von Kolthoff<sup>4)</sup> wurde das Gleichgewicht Calcium-Carbonat-Bicarbonat-Kohlendioxyd eingehend studiert und eine Berechnungsweise zur Ermittlung der aggressiven Kohlensäure angegeben, wenn Gesamtkohlensäure und Bicarbonat bekannt sind. Man kann den Wert für die aggressive Kohlensäure auch aus der Tabelle von Tillmans<sup>5)</sup> entnehmen, die sich auf praktische Versuche gründet. Letztere ist nach Kolthoff<sup>6)</sup> nur in speziellen Fällen gültig; am sichersten ist die direkte Bestimmung durch den Marmorversuch von Heyer<sup>7)</sup>.

Die Durchführung unserer Versuche geschah nach folgendem Plan:

1. Zur Gewinnung von Vergleichszahlen wurde ohne Zusatz von Kolloiden die Zerfallsgeschwindigkeit von Calcium- und Magnesiumbicarbonat ermittelt, und zwar bei Temperaturen von 50–100°.

2. Die gleichen Versuche wurden unter Zusatz verschiedener Kolloide angestellt.

3. Schließlich wurde das Verhalten der Bicarbonate mit Zusatz von Kolloiden bei Drucken von 1–10 Atmosphären im Autoklaven studiert.

Die Versuche unterhalb von 100° sollten die Verhältnisse im Wasserreiniger, bei der thermischen Entkalkung, diejenigen bei höheren Drucken das Verhalten im Dampfkessel kennzeichnen.

#### II. Einfluß von Temperatur und Rührgeschwindigkeit auf den Zerfall von Calciumbicarbonat ohne Kolloidzusatz.

##### 1. Angewandtes Versuchsmaterial.

Eine Lösung von Calciumbicarbonat wurde hergestellt durch Einleiten von Kohlensäure in eine Anzahl durch Glasröhren miteinander verbundenen Flaschen von je 5 l Inhalt, welche in destilliertem Wasser aufgeschlämmtes reinstes Calciumcarbonat enthielten.

<sup>3)</sup> J. Tillmans u. O. Heublein, Gesundheitsingenieur 35, 669–677 [1913].

<sup>4)</sup> J. M. Kolthoff, Ztschr. Unters. Lebensmittel 41, 97 [1921].

<sup>5)</sup> J. Tillmann u. O. Heublein, loc. cit.

<sup>6)</sup> J. M. Kolthoff, loc. cit.

<sup>7)</sup> Siehe H. Klut, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, 4. Aufl. 1922, S. 147.

Nach Abfiltrieren wurde die Versuchslösung unter Luftabschluß in einer geräumigen Vorratsflasche aufbewahrt.

Für die einzelnen Versuchsreihen wurde diese Calciumbicarbonatlösung nach Bedarf mit destilliertem ausgekochtem Wasser weiter verdünnt.

## 2. Ausführung der Versuche.

Wir benutzten für die Versuche unter 100° einen großen Thermostaten mit Deckel, der mehrere 3-Liter-Bechergläser mit den Versuchslösungen aufnehmen konnte. Im allgemeinen wurden zwei Versuche gleichzeitig angesetzt, und zwar unter

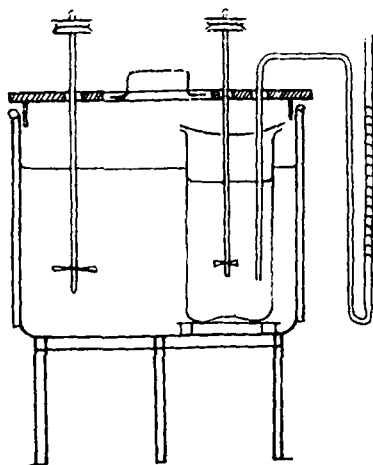


Abb. 1.

sonst gleichen Bedingungen, der eine mit, der zweite ohne Anwendung eines Rührers. Zu diesem Zwecke war der Deckel des Thermostaten mit zwei Durchbohrungen versehen, die zur Einführung von zwei Rührern dienten; der eine hatte die Versuchslösung, der andere das Außenwasser in Bewegung zu halten. Beide Rührvorrichtungen waren mit einem entsprechend abgestuften Vorgelege verbunden, das durch einen Elektromotor mit konstant regulierter Umlaufzahl von 800 Touren pro Min. in Umdrehung gehalten wurde.

Die Bechergläser mit den Versuchslösungen wurden im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur erwärmt, dann der Rührer in Gang gesetzt. In den angegebenen Zeitabschnitten wurde durch die Deckelbohrung mit Hilfe einer langen Pipette anfangs je zwei, später je eine Probe von 100 ccm herausgenommen und vorsichtig in Erlenmeyerkolben filtriert, die mit eingeschliffenen Stopfen verschlossen wurden. In der Probe wurde die noch vorhandene Carbonathärte durch Titration mit  $n/10$ -HCl und Methylorange bestimmt. Die Ermittlung des Gehaltes an freier Kohlensäure geschah nach Klut<sup>a)</sup>. Zahlreiche Kontrollbestimmungen erwiesen, daß beide Titrationen in ein und derselben Probe ausgeführt werden können, wobei zuerst die freie Kohlensäure durch Soda gebunden wird; zur Korrektur muß dann von dem Verbrauch an  $n/10$ -Salzsäure bei der Bestimmung der Carbonathärte ein entsprechender Betrag in Abzug gebracht werden. Eine Beeinträchtigung der Titration der Carbonathärte durch die gleichzeitige Anwesenheit beider Indikatoren findet nicht statt. Zur Vermeidung von Flüssigkeitsverlusten durch Verdampfung besonders bei höheren Temperaturen (90 und 98°) wurde aus jedem Becherglas ein Niveaurohr (siehe Fig. 1) durch den Deckel nach außen geführt, wo in einer angeschlossenen Burette durch Ablesung der Verdampfungsverlust festgestellt werden konnte, der durch destilliertes Wasser von gleicher Temperatur in kurzen Zeitabständen ersetzt wurde. Von den zahlreich ausgeführten Versuchsreihen ist aus Gründen der Raumersparnis nachstehend nur ein kleiner Teil wiedergegeben, aus dem gleichen Grunde wurden auf Wunsch der Schriftleitung sämtliche Tabellen (mit Ausnahme von Tab. 1) weggelassen.

## 3. Versuchsreihe 1.

Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen bei Temperaturen von 40 bis 98° C.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Werte für Carbonathärte und freie Kohlensäure sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Trägt man die Zahlen der Carbonathärte in eine Koordinatensystem ein, in welchem die Abscissen die Zeit, die Ordinaten die zugehörigen Härtegrade darstellen, so erhält man die Kurven der abnehmenden

<sup>a)</sup> H. Klut, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle 1922.

Carbonathärte für die einzelnen Temperaturstufen (Abb. 2, gerührt; Abb. 3, nicht gerührt).

Tabelle 1.

Calciumbicarbonatlösungen bei 50–98° ohne Kolloidzusatz.

a) Lösung gerührt.

Temperatur 50°			Temperatur 60°			Temperatur 70°		
Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade	Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade	Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade
Vor-Erwärmung	105,0	17,3	Vor-Erwärmung	90,0	17,2	Vor-Erwärmung	87,5	17,3
0	31,0	17,3	0	45,0	17,2	0	48,0	17,3
2	2,5	14,5	2	2,0	8,9	1/2	8,5	11,2
3	2,0	10,1	3	1,0	7,0	1	6,0	8,4
4 1/2	1,0	6,1	4	1,0	5,9	1 1/2	3,5	5,9
5 1/2	0,5	4,5	5	0,5	4,7	2	1,5	4,2
6 1/2	0,0	4,5	6	0,0	4,3	2 1/2	1,0	3,3
7 1/2	0,0	4,5	7	0,0	4,2	4 1/2	1,0	3,3
			8	0,0	4,2			

b) Nicht gerührt.

Temperatur 50°			Temperatur 60°			Temperatur 70°		
Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade	Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade	Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade
Vor-Erwärmung	105,0	17,3	Vor-Erwärmung	90,5	18,7	Vor-Erwärmung	87,5	17,6
0	31,0	17,3	0	45,0	18,7	0	46,0	17,6
2	28,0	17,3	2	39,5	18,7	1/2	42,0	17,6
3	27,0	17,3	3	28,0	18,5	1	38,5	17,6
4 1/2	25,0	17,3	4 1/2	17,5	18,5	1 1/2	31,0	17,6
5 1/2	23,0	17,3	5 1/2	16,0	18,5	2	23,0	17,6
6 1/2	23,0	17,2	6 1/2	13,0	18,2	2 1/2	22,0	17,6
7 1/2	23,0	17,2	7 1/2	9,0	18,2	4	13,0	17,6

a) Gerührt.

Temperatur 80°			Temperatur 90°			Temperatur 98°		
Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade	Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade	Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade
Vor-Erwärmung	87,5	17,6	Vor-Erwärmung	88,5	17,6	Vor-Erwärmung	115,0	16,8
0	38,0	17,6	0	27,0	14,8	0	7,5	15,4
1/2	2,0	16,8	1/2	8,5	12,0	1/4	0,0	4,5
3/4	2,0	10,9	3/4	4,5	10,6	1/2	0,0	3,9
1	2,0	7,5	1	3,5	5,9	3/4	0,0	3,1
1 1/4	1,5	5,0	1 1/4	2,5	4,2	1	0,0	2,2
1 1/2	1,5	3,3	1 1/2	1,5	3,6	1 1/4	0,0	2,2
1 3/4	1,0	2,5	1 3/4	0,5	2,8			
2	1,0	2,5	2	0,5	2,5			
			2 1/2	0,5	2,5			

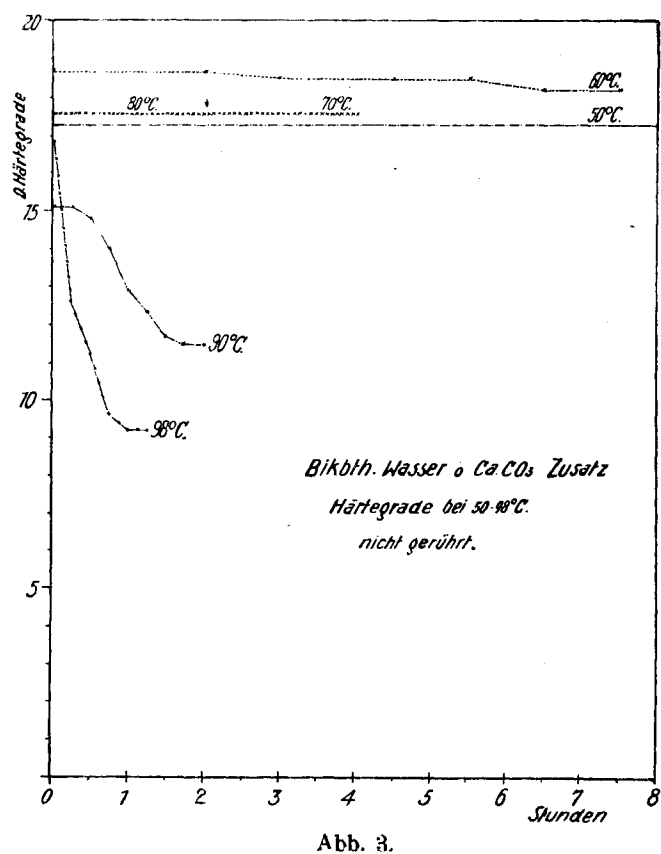
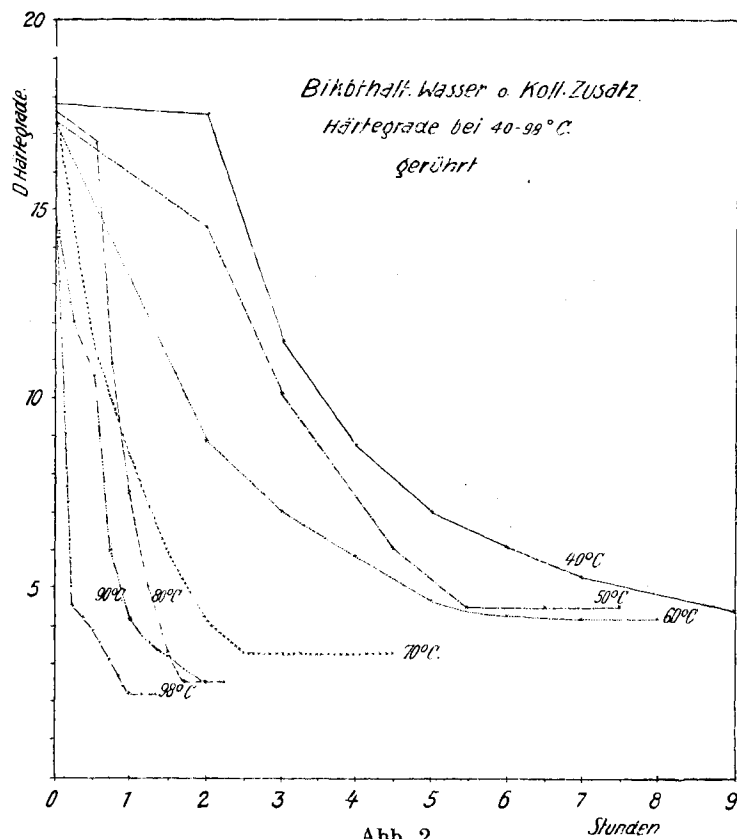
b) Nicht gerührt.

Temperatur 80°			Temperatur 90°			Temperatur 98°		
Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade	Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade	Zeit n. Stden.	Freie CO <sub>2</sub> mg/lt.	D. Härtegrade
Vor-Erwärmung	87,5	17,6	Vor-Erwärmung	78,5	18,2	Vor-Erwärmung	115,0	17,6
0	40,0	17,6	0	27,0	15,1	0	7,5	16,8
1/2	35,0	17,6	1/4	18,5	15,1	1/4	7,0	12,6
3/4	33,0	17,6	1/2	17,5	14,8	1/2	5,0	11,2
1	27,0	17,6	3/4	16,5	14,0	3/4	4,5	9,6
1 1/4	25,0	17,6	1	15,0	12,9	1	3,0	9,2
1 1/2	23,5	17,6	1 1/4	13,5	12,3	1 1/4	2,5	9,2
1 3/4	20,5	17,6	1 1/2	12,5	11,7			
2	18,0	17,6	1 3/4	12,5	11,5			
			2	12,5	11,5			

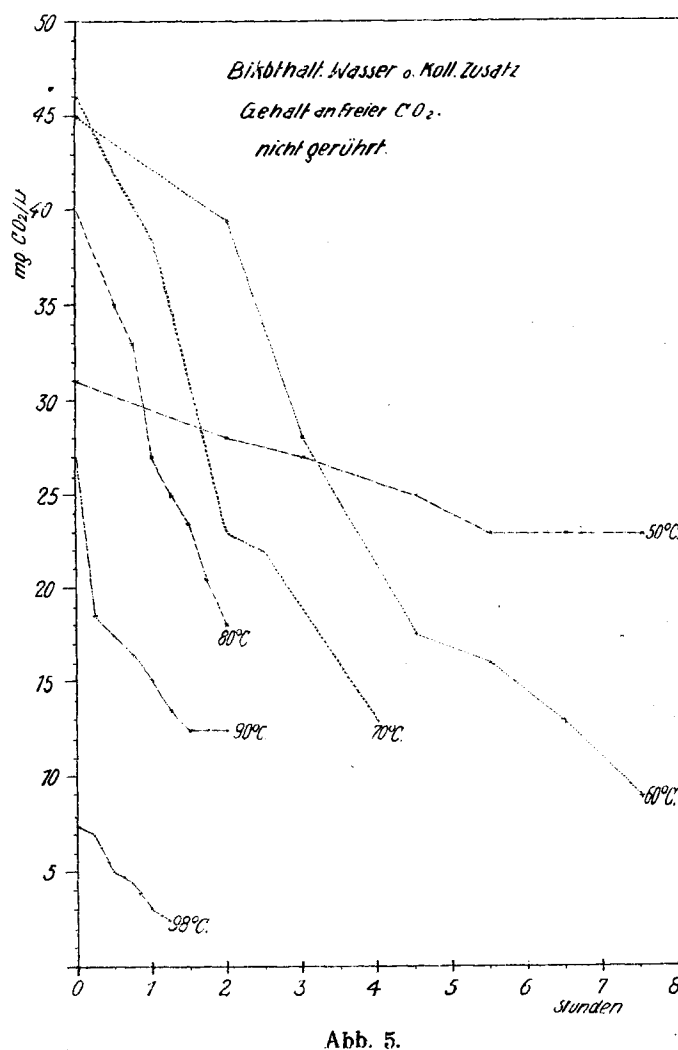
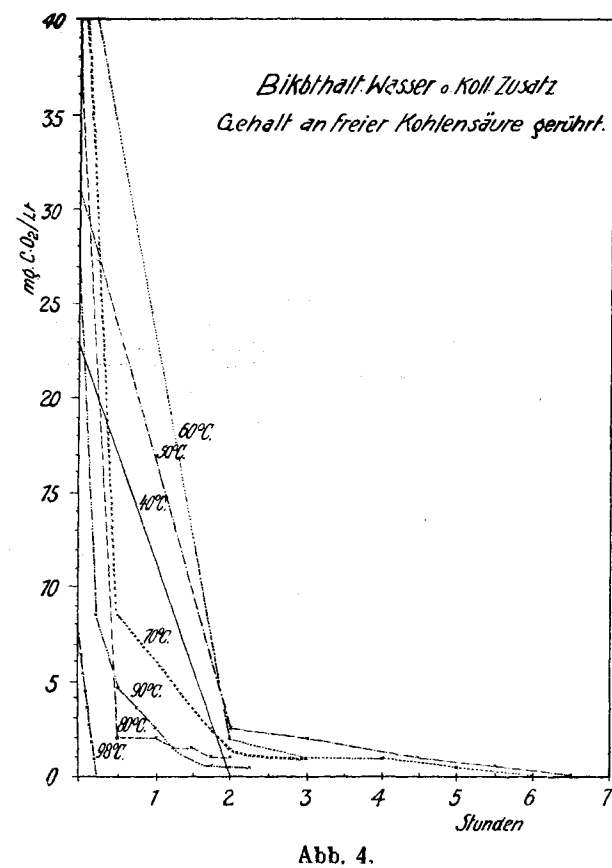
Beide Abbildungen zeigen, daß die Spaltung des Calciumbicarbonats durch Wärmezufuhr je nach der Zeit, dem Grad der Erwärmung und der Bewegung sehr verschieden beeinflusst wird. Der Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen mit und ohne mechanische Behandlung ist besonders in die Augen fallend. Ohne Bewegung des Wassers beginnt innerhalb der angegebenen Zeit überhaupt erst bei 90° ein Zerfall des Bicarbonats.

Das Maximum der Enthärtung in kürzester Zeit wird bei Erwärmen und gleichzeitiger Bewegung erreicht: bei 98° sind nach einer Stunde nur noch 2,2 Deutsche Härtegrade nachweisbar.

In Abb. 4 u. 5 sind die Gehalte an freier Kohlensäure eingetragen, die den in Abb. 2 und 3 dargestellten Härtegraden entsprechen. Das schnelle Entweichen



des Kohlendioxids bei hohen Temperaturen aus dem bewegten Wasser ist die Ursache für den rasch fortschreitenden Zerfall, da hierbei das Gleichgewicht Kohlensäure-Calciumbicarbonat stark gestört wird.



Es war von Interesse festzustellen, ob die Bicarbonatgehalte zu den noch vorhandenen Mengen an Kohlensäure im Verhältnis der berechneten Gleichgewichte stehen; dies war im allgemeinen nicht der Fall, vielmehr wurden gewöhnlich höhere Werte an Calciumbicarbonat gefunden. Das ist nicht überraschend, da die Einstellung des Gleichgewichts längere Zeit beansprucht.

#### 4. Versuchsreihe 2.

Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen bei Temperaturen von 40 bis 98° unter Zusatz von festem Calciumcarbonat.

Der Verlauf der Enthärtung wird ein anderer sein, wenn schon von Beginn des Versuchs an festes Calciumcarbonat als Bodenkörper vorhanden ist. Da bei der technischen Wasserreinigung praktisch immer mit diesem Fall gerechnet werden muß, so wurde in der nachfolgenden Versuchsreihe diesen Verhältnissen Rechnung getragen.

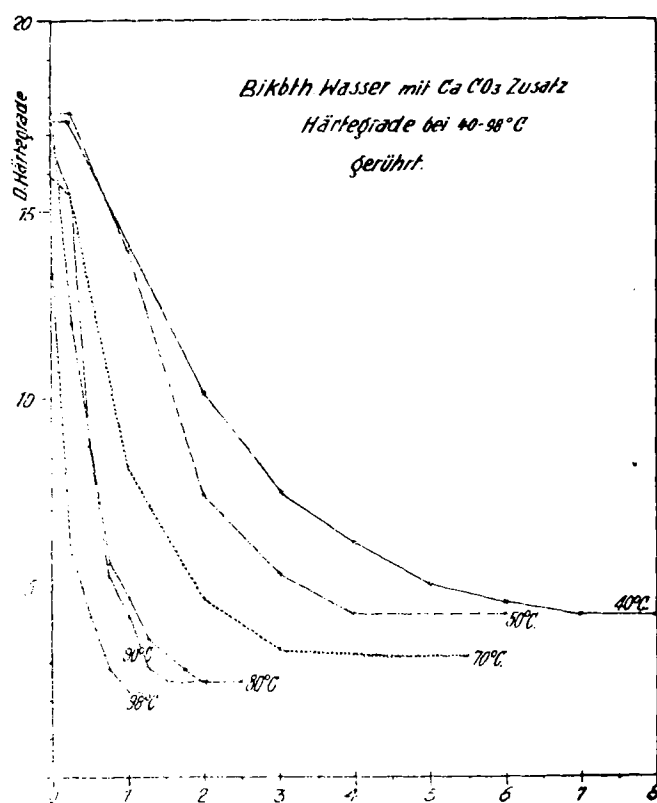


Abb. 6.

Aus Abb. 6 geht hervor, daß die Enthärtung bei 40–60° unter konstanter Rührung sich infolge der bereits vorhandenen Kristallisationskeime rascher vollzieht, aber fast den gleich großen Endwert erreicht wie bei den Versuchen ohne anfänglichen Zusatz von Calciumcarbonat. Der Widerstand, der sich anfänglich der Kristallisation von Calciumcarbonat entgegensetzt, ist wesentlich verringert. Dies kommt darin zum Ausdruck, daß der erste horizontale Teil der Enthärtungskurven, der bei den Versuchen ohne Calciumcarbonatzusatz eine ziemliche Ausdehnung besitzt, auf ein sehr geringes Maß zurückgeht. Ohne mechanische Bewegung vermag bereits die Temperatureinwirkung von 60° eine geringe Härteabnahme der Lösung nach drei Stunden herbeizuführen. Der Gehalt an freier Kohlensäure verringert sich in beiden Fällen rascher als bei den Versuchen ohne Zusatz von festem Calciumcarbonat. Der feste Bodenkörper wurde zu Beginn der Rührung zugegeben. Er bewirkte, wie die Titrations nach einer Viertelstunde zeigten, keine weitere Erhöhung der

Härte. Die freie Kohlensäure vermag auf ihn nicht mehr lösend einzuwirken, da sie selbst sehr schnell durch die Temperaturerhöhung und Bewegung aus der Flüssigkeit verdrängt wird.

Weitere Versuchsreihen wurden ausgeführt mit Calcium-Bicarbonatlösungen von extrem hohen und niederen Härtegraden, dann mit Magnesium-Bicarbonatlösungen, ebenso mit Gemischen beider Bicarbonate. Da hierbei keine prinzipiell neuen Ergebnisse zutage gefördert wurden, sollen dieselben hier übergangen werden.

#### 5. Versuchsreihe 3.

Abhängigkeit der Enthärtungsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit.

Um den Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf den Verlauf der Bicarbonatspaltung kennen zu lernen, führten wir bei 70° vier parallele Versuche mit Calciumbicarbonatlösungen von 9 H.G. und festem Calciumcarbonat als Bodenkörper durch, bei denen die Rührgeschwindigkeit durch geeignete Übersetzungen von 235–1200 Umdrehungen pro Minute abgestuft wurde (Abb. 7). Die graphische Darstellung ergibt, daß mit steigender Umdrehungszahl des Rührers die

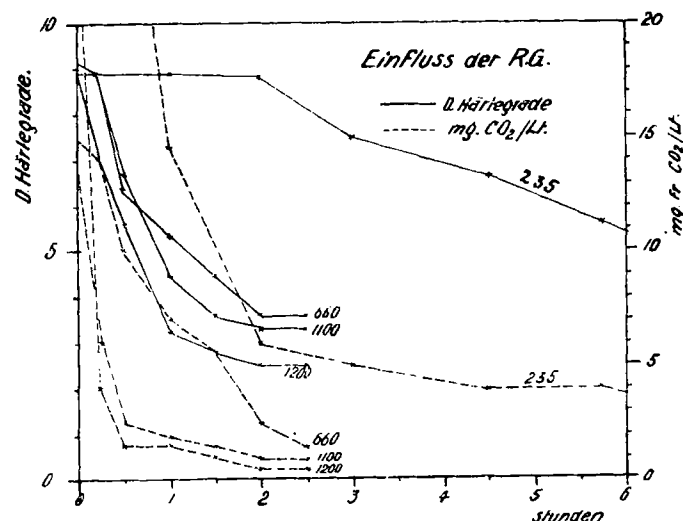


Abb. 7.

Enthärtung schneller fortschreitet, jedoch nicht direkt proportional der Umdrehungszahl. Der Grad der mechanischen Bewegung bedingt weiterhin den Gehalt an freier Kohlensäure in der Lösung. In den früheren Versuchsreihen 1 und 2 wurde durchweg eine Rührgeschwindigkeit von 800 Umdrehungen pro Minute eingehalten, und nach jeder Probeentnahme der Rührer um den Betrag der Senkung des Flüssigkeitsspiegels tiefer gestellt, um immer unter gleichen Versuchsbedingungen zu arbeiten.

#### III. Einfluß von hydrophilen Kolloiden auf die thermische Enthärtung bei Temperaturen von 70–98°.

Bei den folgenden Versuchen wurde der Einfluß einer Anzahl organischer Kolloide auf die Ausfällung von Calciumbicarbonat aus verdünnt wäßriger Lösung verfolgt. Als derartige Kolloide gelangten zur Einwirkung: Dextrin, Gummi arabicum, Gelatine, Agar-Agar, Carraghen und Tannin. Die Auswahl erfolgte von dem Gesichtspunkte aus, daß die genannten Stoffe häufig als Bestandteile der Kesselsteinverhütungsmittel anzutreffen sind. Nach der Natur dieser Stoffe ist zu erwarten, daß sie die Bildung des Calciumcarbonatniederschlags als Schutzkolloid beeinflussen

werden. Wenn sich diese Voraussetzung auch als richtig erwies, so machten sich doch bei den einzelnen Kolloiden beträchtliche Unterschiede geltend. Dann zeigten sich auch bedeutende Schwierigkeiten bei der analytischen Verfolgung der Vorgänge, sei es durch Beeinflussung der Indikatoren, durch starke Verfärbung der Reaktionsflüssigkeit oder durch Bildung kolloider unfiltrierbarer Lösungen. Auf diese Verhältnisse kommen wir im einzelnen noch zu sprechen.

Im allgemeinen wurden 3-Liter-Proben einer Calciumbicarbonatlösung von zirka 17° deutscher Härte mit Zusätzen von 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8% des betreffenden Kolloids bei verschiedenen Temperaturen bis 98° unter konstanter Rührung im Thermostaten gehalten. Die Kolloide wurden in entsprechenden Mengen der Versuchslösung während deren Erwärmung bis zur Reaktionstemperatur zugegeben.

Von den untersuchten Kolloiden seien nachstehend nur drei charakteristische Vertreter herausgegriffen, Dextrin, Gummi arabicum, Gelatine; ebenso sind jeweils nur die Ergebnisse zweier Versuchstemperaturen angeführt (70 und 98°).

#### 1. Versuchsreihe 4.

Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen unter Zusatz von Dextrin bei Temperaturen von 70–98°.

Wir erkennen aus Abb. 8, daß bei 70° mit steigendem Kolloidzusatz die Aufspaltung des Bicarbonates in

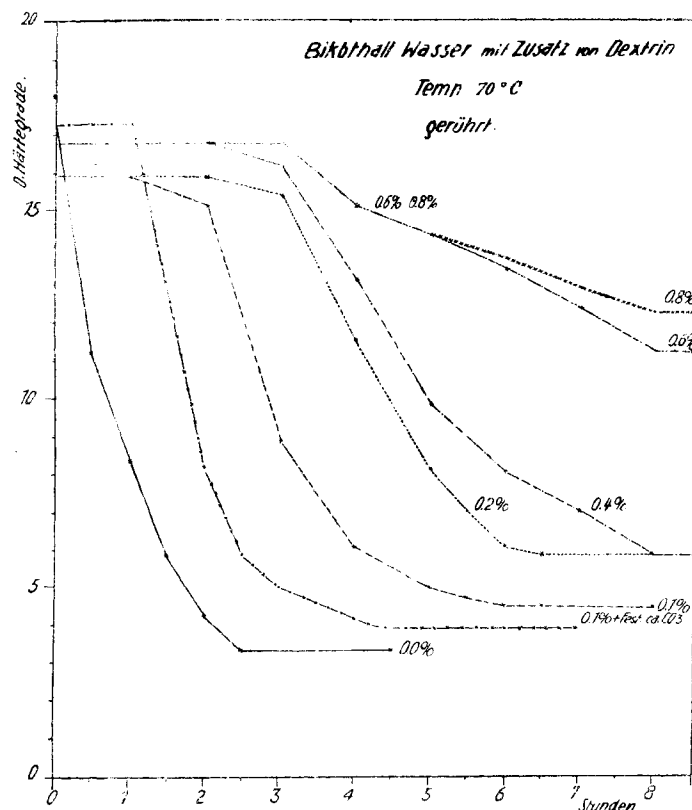


Abb. 8.

verstärktem Maße verzögert wird. Vor allem ist die vollkommene Unterdrückung der Ausfällung von Calciumcarbonat zu Beginn des Rührens bemerkenswert. Je nach der zugesetzten Menge Dextrin tritt erst nach 1–4 Stunden, wo unter normalen Verhältnissen die Ausfällung bereits beendet ist, eine Abnahme der Härtegrade ein. Der konstante Endwert der Ausfällung liegt bei um so höheren Härtegraden, je mehr Dextrin zugesetzt wurde. Er geht bei 0,8% Dextrin

nach 8 Stunden von 16,8 auf 12,3 Härtegrade zurück, die Abnahme an Calciumbicarbonat beträgt nur 26,78% des Gesamtwerts.

Bei einer Temperatur von 98° (s. Abb. 9) setzt die Ausfällung von Calciumbicarbonat auch beim höchsten Gehalt an Dextrin nach Beginn des Rührens sofort ein, eine zeitliche Verschiebung der Reaktion wird nicht

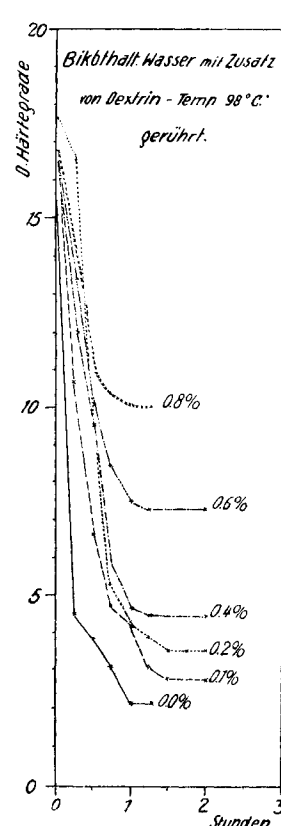


Abb. 9.

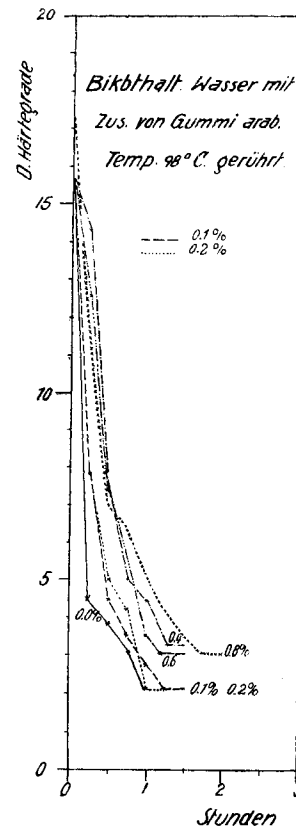


Abb. 11.

herbeigeführt, trotzdem ist die Wirkung des Dextrins immer noch eine sehr energische, insofern als der Restgehalt an Carbonathärte noch ganz beträchtliche Werte behält; bei 0,8% Kolloidzusatz ist der Endwert mit 10° D.H. noch viermal höher als bei der kolloidfreien Vergleichslösung.

#### 2. Versuchsreihe 5.

Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen unter Zusatz von Gummi arabicum.

Als weiteres Schutzkolloid wurde gereinigtes Gummi arabicum verwendet.

Eine Beeinflussung der Bestimmung der freien Kohlensäure mit Sodalösung und Phenolphthalein als Indikator findet nicht statt. Dies stimmt überein mit der Beobachtung H. Brintzingers<sup>9)</sup>, der auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnis kommt, daß die Titration von Säuren bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator durch die Gegenwart von Gummi arabicum nicht gestört wird. Dagegen bedinge dieses Kolloid beim Titrieren der Carbonathärte mit n/10 HCl und Methylorange als Indikator einen geringen Mehrverbrauch an Säure, der jedoch nicht mit der Zunahme der Gummi-arabicum-Konzentration proportional ansteigt. Zur Bestimmung dieses Mehrverbrauchs an Säure wurde mit jedem Hauptversuch gleichzeitig eine Vergleichslösung derselben Gummi-arabicum-Konzentration in destilliertem Wasser in den Thermostaten gebracht und nach den gleichen Zeitabschnitten in 10 ccm

<sup>9)</sup> Diss. H. Brintzinger, Stuttgart 1922.

der Säureverbrauch festgestellt, der dann bei der Berechnung der Härtegrade in Abzug gebracht wurde.

Nachstehend sind Versuche bei 70 und 98° mit einem Zusatz von 0,1 bis 8% Gummi arabicum wiedergegeben.

Das Bild, welches wir bei den Ausfällungen in Gegenwart von Gummi arabicum erhalten, ist ein wesentlich anderes als bei Dextrin (s. Abb. 10 u. 11).

Bei 70° findet keine nennenswerte Verhinderung des Zerfalls von Calciumbicarbonat statt. Die Zeitdauer, bis der konstante Endwert erreicht ist, wird allerdings größer.

Bei 98° besteht der Einfluß des Zusatzkolloids nur noch darin, daß bei der Erwärmung bis zur Reaktionstemperatur das gesamte Carbonat in Lösung gehalten wird, welches dann mit dem Beginn der Rüh-

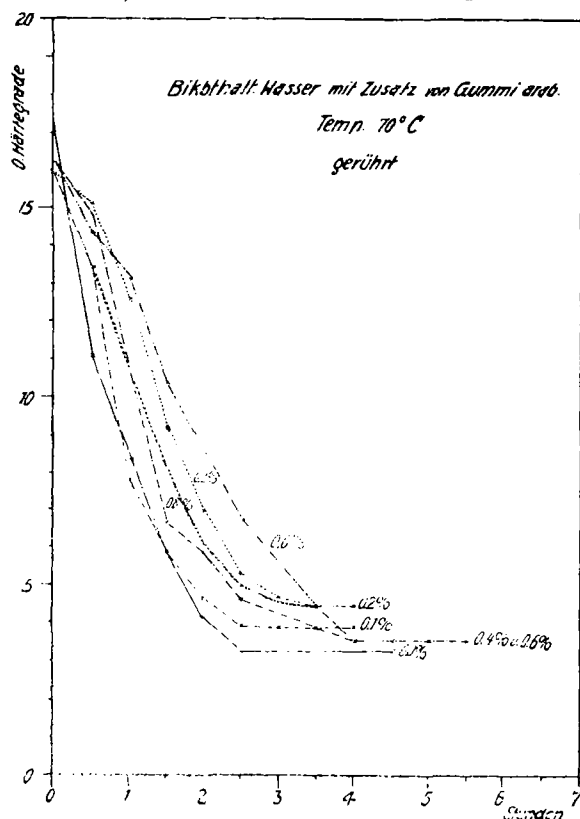


Abb. 10.

rung wie unter normalen Bedingungen zur Abscheidung gelangt. In gleicher Weise nimmt auch der Gehalt an freier Kohlensäure ab. Das ausgeschiedene Calciumcarbonat sammelt sich als feiner loser Schlamm am Boden des Gefäßes. Bei einer Gummi-arabicum-Konzentration von mehr als 0,2% wird durch das Rühren eine dichte Schaumbildung hervorgerufen.

Wir sehen aus den Versuchsreihen, daß der Einfluß des Gummi arabicum auf die Ausfällung der Carbonathärte nur bei niedrigerer Temperatur in einer Verzögerung, nicht aber in einer Verhinderung der Reaktion wie beim Dextrin besteht.

Diese geringe Wirkung des Gummi arabicum ist um so auffallender, als es in seiner Eigenschaft als Schutzkolloid z. B. gegenüber von Metallsolen dem Dextrin weit überlegen ist.

### 3. Versuchsreihe 6.

Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen unter Zusatz von Gelatine bei Temperaturen von 40–98°.

Zur Verwendung gelangte eine reine Gelatine in gepulverter Form von der Firma Koepff & Söhne, Heilbronn.

Bei der Titration des Bicarbonatgehaltes ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß Gelatine leicht abgebaut wird. Mit ihrer fortschreitenden Spaltung steigt

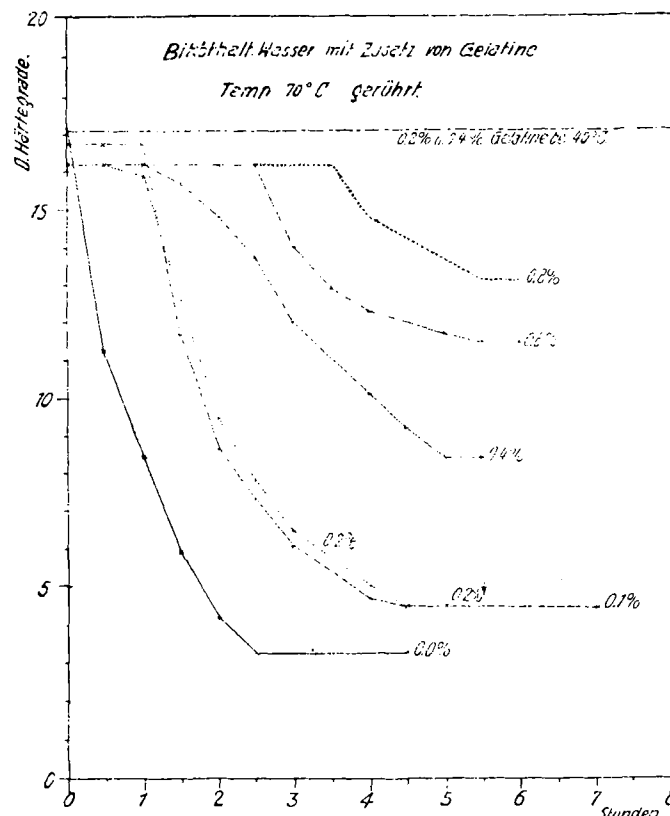


Abb. 12.

das Bindungsvermögen für Salzsäure, offenbar durch die Bildung von Ammoniak, die bei diesem Prozeß zu

beobachten ist. Daher wurde analog wie bei Gummi arabicum in gleichzeitig ausgeführten parallelen Versuchen, wobei Gelatinelösung von derselben Konzentration der gleichen Temperatur ausgesetzt wurde, der Mehrverbrauch an Säure pro 100 ccm der Probelösung festgestellt und in dem Hauptversuche bei der Berechnung der Härtegrade in Abzug gebracht. Die entnommenen Proben wurden nach dem Filtrieren auf 40° abgekühlt, da die Titration in der Hitze bei Zusatz von Gelatine unsichere Resultate ergab. Die Ergebnisse dieser Versuche bei 70 und 98° C sind in den Abb. 12 und 13 wiedergegeben.

Bei 40° wird die Ausfällung des Bicarbonats selbst schon bei einem Gelatinegehalt von 0,2% völlig unterdrückt. Nach acht Stunden ist die Kohlensäure bis auf ein Minimum verschwunden. Auf das Bicarbonat hat dies keinen Einfluß.

Aus Abb. 12 ist die stark verzögernde Wirkung des Gelatinezusatzes bei 70° zu erkennen. Mit steigendem Kolloidgehalt wird der Beginn der Ausfällung des Cal-

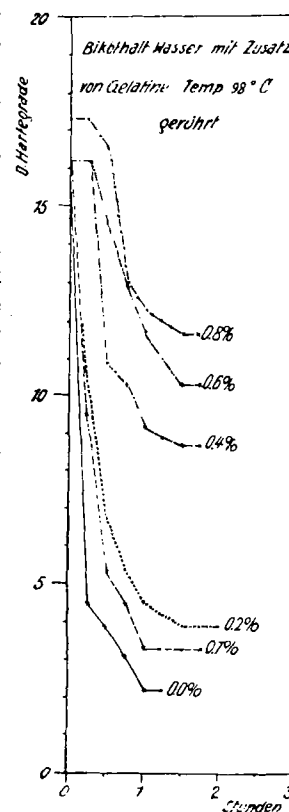


Abb. 13.

ciumcarbonats immer weiter hinausgeschoben; auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich eine Schicht von dickem Schaum. Er verschwindet im Moment der beginnenden Ausfällung von Calciumcarbonat. Das letztere sammelt sich als feiner weißer Schlamm am

Boden des Gefäßes. Die Reaktion erreicht in allen Fällen einen konstanten Endwert; die verbleibende Resthärte ist umso größer, je höher die zugestzte Gelatinemenge war. [A. 44.]

(Schluß folgt.)

## Über die Ammoniakverbrennung.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

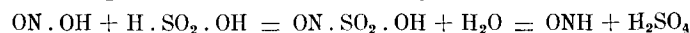
(Eingeg. 19. September 1927.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten Andrussov<sup>1)</sup> und Bodenstein<sup>2)</sup> Arbeiten über die katalytische Ammoniakverbrennung, in denen sie diesen verwickelten Prozeß auch theoretisch zu deuten versuchen. Sie erwähnen dabei meine Versuche<sup>3)</sup> und meine Theorie dieser Reaktion nur in einer inhaltlich sogar falschen Anmerkung. Ich bin daher gezwungen, auf ihre Arbeiten ausführlicher einzugehen.

Andrussov untersuchte die Verbrennung des Ammoniaks in der Hauptsache am Platinkontakt. Er fand außer Stickstoff, Wasserstoff, Stickoxyd und den vom Stickoxyd sich ableitenden Verbindungen keinerlei Neben- bzw. Zwischenprodukte der Reaktion. In der Annahme, daß solche überhaupt nicht nachzuweisen wären, hatten also er und Bodenstein völlige Freiheit in den Annahmen über den Weg, auf dem die verschiedenen Verbrennungsprodukte sich bilden. Sie wählten als Hauptzwischenprodukt der Reaktion  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  das Nitroxyl  $\text{ONH}$ , das dann durch direkten Zerfall nach  $2\text{ONH} = 2\text{NO} + \text{H}_2$  oder indirekt nach  $\text{ONH} + \text{O}_2 = \text{HNO}_3$  über die Salpetersäure als Superoxyd in Stickoxyd übergehen soll. Das Nitroxyl  $\text{ONH}$  hat allerdings vor anderen Körpern den Vorzug voraus, in einer einfach zu errechnenden Reaktion:  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{ONH}$  sich bilden zu können; und die Überlegung Bodensteins, daß der Schnittpunkt der Kurve der wirklichen Verbrennung mit der der Theorie sich an dem Punkte  $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1$  schneidet, scheint auch für die Bildung von Nitroxyl zu sprechen.

Andrussov und Bodenstein haben es aber unterlassen, ihre beiden physikochemischen Argumente auch vom chemischen Standpunkt aus zu prüfen. Dem Chemiker ist das Nitroxyl kein so ganz unbekannter Stoff. Es entsteht bei einer Reihe von Reaktionen als Zwischenprodukt und verwandelt sich unseres Wissens ausnahmslos rascher, als irgendein Reagens zugreifen kann, in Stickoxyd. Daß diese Verwandlung nach Angeli über die untersalpetrige Säure verlaufen soll, erscheint ganz ungereimt, denn die untersalpetrige Säure ist ein recht haltbarer Körper. Während die Lebensdauer des Nitroxyls bei normaler Temperatur minimale Bruchteile von Sekunden beträgt, rechnet die der untersalpetrigen Säure nach Monaten<sup>4)</sup>. Wenn man nun auch zugeben muß, daß das Nitroxyl bei 400–1000° sich anders verhalten kann als bei Zimmertemperatur, so liegt doch keinerlei Beweis dafür vor, daß es das wirklich tut, und es ist eine ad hoc angenommene Hypothese, daß es z. B. in  $\text{H}_2 + 2\text{NO}$  zerfallen kann. Gerade diese Reaktion hat gar keinen Untergrund in dem bisher Bekannten; denn eine solche Reaktion, bei der sich Wasserstoff entwickelt, müßte durch Oxydationsmittel beschleunigt werden. Wir sehen aber im

Gegenteil, daß selbst im Entstehungszustande  $\text{HNO}$  durch die Anwesenheit von Hypochlorit nicht gehindert wird, so schnell wie möglich sich zu Stickoxydul zu anhydrieren<sup>5)</sup>. Hätte Nitroxyl das Bestreben, in Wasserstoff und Stickoxyd zu zerfallen, so müßte es reduzierenden Charakter tragen. Aber wir sehen, daß die Hauptreaktion, bei der Nitroxyl entsteht:



ganz glatt und schnell verläuft und keine Spur einer Reduktion sowohl von salpetriger Säure wie von schwefliger Säure zu bemerken ist, obwohl doch beide gegen Wasserstoff im Entstehungszustande sehr empfindlich sind. Vielmehr geht das Nitroxyl auch hier glatt unter Wasserabgabe in Stickoxydul über.

Auch über die Haltbarkeit des Nitroxyls  $\text{HNO}$  und des Dioxyammoniaks  $\text{HN}(\text{OH})_2$  sind Andrussov und Bodenstein nicht im Bilde. Andrussov sagt, es sei Angeli gelungen, ein Hydrat des Nitroxyls, nämlich das leicht zersetzliche Dioxyammoniak in wäßriger Lösung zu fassen und seine Eigenschaften zu studieren, und Bodenstein meint, die Annahme des  $\text{HNO}$ , des Anhydrids des Dioxyammoniaks, eines Stoffes, der bei Zimmertemperatur realisiert worden ist, sei deswegen nicht undenkbar. Andrussov und Bodenstein befinden sich hier in einem Irrtum. So konnte man früher denken, solange nur die Arbeiten von Angeli über diesen Gegenstand vorlagen, aber inzwischen<sup>6)</sup> habe ich nachgewiesen, daß Angeli sich getäuscht hat und ein Gemisch von Pilotyscher Säure mit Natronlauge, in dem sich Dioxyammoniak stetig bildet, um sofort wieder zu zerfallen, für eine haltbare Lösung von Dioxyammoniak nahm.

Andrussov und Bodenstein müssen also dem Nitroxyl, um es als Zwischenkörper der Ammoniakverbrennung verwenden zu können, seine einzige Reaktion, die man mit großer Sicherheit kennt, absprechen, ihm aber dafür eine Reihe anderer Reaktionen zuschreiben, von denen man bisher nie eine Spur gefunden hat.

Demgegenüber habe ich einen anderen Körper als Zwischenprodukt der Ammoniakverbrennung angenommen, dessen Eigenschaften mit den Tatsachen besser in Einklang stehen, nämlich das Imid  $\text{NH}$ . Dieser Körper ist ebensowenig unbekannt wie das Nitroxyl. Wir kennen von ihm seine Neigung, sich zum Triimid

$\text{NH}$   
 $\text{HN}-\text{NH}$  zu polymerisieren, das sich dann schnell in  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  aufspaltet. Ist das Imid durch höhere Temperatur an solcher Kondensation verhindert, so spaltet es sich selbst rasch in Stickstoff und Wasserstoff<sup>7)</sup>. Ich nehme daher an, daß bei der Ammoniakverbrennung zunächst Imid entsteht, welches dann vielleicht direkt weiter verbrennt, vielleicht in atomaren Stickstoff und Wasserstoff zerfällt:  $\text{NH} = \text{N} + \text{H}$ , von denen bei Sauerstoffüberschuß der Wasserstoff zu Wasser verbrennt,

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 321 [1926]; ebenda 40, 166 [1927]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 458 [1926]; ebenda 60, 536 u. 2005 [1927].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 174 [1927].

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. chem. Unterr. 31, 138 [1918]; Schwefel- und Stickstoff-Studien S. 221 [1924].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 155, 225 [1926].

<sup>5)</sup> Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 182.

<sup>6)</sup> Ebenda, S. 83–89.

<sup>7)</sup> Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 76–78, 196–197.