

und damit für die Praxis brauchbar werden. Am besten wird die Temperung bei ungefähr denjenigen Temperaturen durchgeführt, bei welchen die Schmelzen noch im teigigen oder dickflüssigen Zustand sind. Temperung bei tieferen Temperaturen, bei welchen die Schmelzen bereits fest geworden sind, wenn sie auch noch glühend erscheinen, sind von wesentlich geringerer Wirkung.

Die fertigen Erzeugnisse ähneln in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften in vielen Punkten dem Naturbasalt. Sie sind ihm zwar in Festigkeit etwas unterlegen, übertreffen ihn aber recht erheblich in bezug auf Widerstandsfähigkeit gegen Temperatureinwirkung, besonders gegen Temperaturwechsel und können deshalb mit besonderem Vorteil sowohl als Formsteine als auch als Betonzuschlag für solche Bauwerke verwendet werden, die den genannten Temperaturbeanspruchungen unterworfen sind. [A. 173.]

#### Literatur.

1. Knapp, Verwertung von Hochofenschlacke zu Pflastersteinen und Beton, Stahl u. Eisen 1910, 827.
2. Verwendung von Schlacke zu Pflaster- und Bordsteinen, ebenda 1912, 1536.
3. Herstellung von Schlackensteinen, Iron Age 1913, 421.
4. Pflastersteine aus Hochofenschlacke, Mat. Chem. Eng. 1914, 43.
5. Bleininger, Brown u. Kimison, Untersuchung einiger Kalk- und Magnesiaschlacken hinsichtlich Schmelzpunkt und Gefüge zwecks Erschmelzung von Pflaster- und Bausteinmaterial, Transact. of the Amer. Ceramic Soc., Bd. XV, S. 547.
6. Die Verwendung der Hochofenschlacke im Baugewerbe, Verl. Stahl u. Eisen, 1919.
7. Grün, Die Hochofenschlacke als Baumaterial, Ztschr. angew. Chem. 1921, 101; Dtsch. Bergwerksztg. 1925, Nr. 7, S. 32.
8. Burchartz, Die Festigkeit von Hochofenschlacke, Stahl u. Eisen 1921, 472.
9. Rousselle, D. R. P. 422 386, Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Pflastersteinen aus Hochofenschlacke oder ähnl. geschmolz. Stoffen, 1921.
10. Knaup u. Becker, D. R. P. 416 767, Verfahren zur Herstellung von Mauersteinen aus schmelzfl. Schlacke, 1923.
11. Heinz, D. R. P. 415 455, Verfahren zur Herstellung von Schlackensteinen.
12. Kuhn, Müllschlackensteine, Tonind.-Ztg. 1924, 1181, 1211.
13. Guttmann, Ursachen des Zerfalls von Hochofenschlacke und ihre Beständigkeitsprüfung, Stahl u. Eisen 1926, 1423, 1481; 1931, 432; Arch. Eisenhüttenwesen 1930/31, 401—410.
14. Kölner Müllverwertung, Baumarkt 1927, 1381.
15. Guttmann, Schlacken und Schlackenpflastersteine in Deutschland, Stahl u. Eisen 1928, 39.
16. Risse, Herstellung und Eigenschaften von Schmelzbasalt, Arch. Eisenhüttenwesen 1930, 437.
17. Hartmann u. Lange, Über den Zerfall von Hochofenschlacke, Stahl u. Eisen 1930, 517.
18. Abbau städtischer Regiebetriebe, Baumarkt 1931, 382; ferner D. R. P. 27 086 (1883), 28 648 (1884), 77 634 (1893).
19. Faßje, Verwendung von Hochofenschlacke zur Herstellung von Pflastersteinen, Dr.-Ing.-Dissertation, Bergakademie Clausthal, 1931.
20. Mansfelder Kupferschlackenpflastersteine, bei Eduard Winkler, Eisleben.

## Über die korrosionshemmenden Calciumcarbonat-Schutzschichten in Wasserleitungsrohren.

Von Dr. L. W. HAASE,

wiss. Mitglied der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene zu Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 10. Juni 1931.)

In einem Aufsatz gleicher Überschrift berichtete kürzlich Schikorr<sup>1)</sup> über Vorgänge<sup>2)</sup> in der Wasserpraxis, bei denen einige wesentliche Einflüsse nicht berücksichtigt wurden. Es ist in Wasserfachzeitschriften oft die Frage der Schutzschichtbildung erörtert worden, so daß es genügt, auf die entsprechenden Veröffentlichungen hinzuweisen; hier soll lediglich das Fehlende zu dem in Frage stehenden Artikel ergänzt werden, um das Bild von der Schutzschichtbildung zu vervollständigen.

Bei der Schutzschichtbildung handelt es sich bei weitem nicht nur um einen Vorgang, den der Carbonatausscheidung, sondern um ein Zusammenwirken sehr zahlreicher Faktoren. Man kann einen Laboratoriumsversuch nicht ohne weiteres verallgemeinern und auf die Praxis übertragen, das zeigen die jahrelangen Untersuchungen und Bemühungen von Tillmans und Mitarbeitern<sup>3)</sup>, denen wir wertvolle Aufschlüsse über den Mechanismus des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts und dessen Bedeutung für die Schutzschichtfrage besonders nicht allzu weicher Wässer verdanken, und die von Thiesing und Haase<sup>4)</sup> an einer Kalkwasserentsäuerungsanlage mit sehr weichem Talsperrenwasser durchgeführten, mehrjährigen Versuche. Die genannten Autoren gewannen die Überzeugung, daß eine na-

türliche oder künstliche Schutzschichtbildung nur möglich ist, wenn die chemische Wasserzusammensetzung bei geringster Störung des Gleichgewichts Kalk auszuscheiden gestattet oder zumindest zunächst die Bildung übersättigter Lösungen zuläßt. Es ist ja die Aufgabe jeglicher Entsäuerungsanlagen, die Wasserzusammensetzung in erwähntem Sinne auf mechanischem oder chemischem Wege derart zu verändern, daß Bedingungen für Bildung einer Schutzschicht geschaffen werden. An der Aufrechterhaltung des übersättigten Zustandes sind Kolloide und Neutralsalze maßgebend beteiligt<sup>5)</sup>, an der Störung bzw. Aufhebung der Übersättigung dagegen vorwiegend Metallionen und Sauerstoff.

Wenn Tillmans<sup>6)</sup> von Adsorption der Kohlensäure durch Metallhydroxyde spricht, wodurch die Ausscheidung des Calciumcarbonats infolge Störung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts begünstigt, ja sogar u. U. veranlaßt wird, und Haase<sup>7)</sup> seinerzeit von der Auffassung von der „katalytischen Wirkung der Metallhydroxyde“, so versuchten beide das gleiche Endergebnis zu beschreiben. Völlig treffen diese Annahmen heute nicht mehr zu, denn man muß zunächst schon den Vorgang des Inlösungsgehens von Metallionen und den der Sauerstoffwirkung trennen, und man kann nicht nur eine Wirkung der Korrosionsendprodukte, der Metall-

<sup>1)</sup> Schikorr, Ztschr. angew. Chem. 44, 40—41 [1931].

<sup>2)</sup> Thiesing u. Haase, Gas- u. Wasserfach 1928, 961—964 u. 988—999. Haase, ebenda 1928, 1009—1016. Tödt, Ztschr. Elektrochem. 1928, 586—595 u. 853. Veröffentlichungen des Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie Bd. 79, Techn. Teil, 680—695 [1929].

<sup>3)</sup> Tillmans, Gas- u. Wasserfach 1929, 49 ff. u. 78 ff.

<sup>4)</sup> Thiesing u. Haase, a. a. O. (vgl. Fußnote 2).

<sup>5)</sup> Haase, Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Zentralverwaltung Bd. 30, 87—108 [1930]; Kleine Mitteilungen 1931, 41 ff.; Gas- u. Wasserfach 1928, a. a. O.

<sup>6)</sup> Tillmans, a. a. O., vgl. Fußnote 3; desgl. Haase, Fußnote 2. Tillmans, Gas- u. Wasserfach 1927, 845 ff., 877 ff., 898 ff. u. 919 ff.

<sup>7)</sup> Haase, Gas- u. Wasserfach 1928, 1014—1015.

hydroxyde, annehmen. Damit soll nicht gesagt sein, daß eine adsorptive Wirkung der Metallhydroxyde fehlt, aber, daß gerade der Primärvorgang, besonders in weichen Wässern, oft der entscheidende ist.

Der Einfluß der Flüssigkeitsbewegung und im Zusammenhang damit die Geschwindigkeit der Schutzschichtbildung wurde von Schikorr gleichfalls außer acht gelassen, wohl aus dem Grunde, weil er sich nur mit der reinen Carbonatausscheidung und nicht mit der Carbonatabscheidung in kristallisierter Form befaßte. Wie wichtig gerade diese Punkte sind, zeigen Erfahrungen der Praxis. Durch Zusatz von Kalkwasser kann man z. B. das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in der Weise beeinflussen, daß eine an Calciumcarbonat übersättigte Lösung entsteht. Überläßt man in Abwesenheit von Metallionen eine solche Lösung, ohne sie zu bewegen, sich selbst, so scheidet im Laufe von etwa 30 Tagen die über das Gleichgewicht in Lösung befindliche Calciumcarbonatmenge sich in kristalliner Form aus. Erwärmt man aber die Lösung, vergrößert man also die Reaktionsgeschwindigkeit, so scheidet sich die gleiche Carbonatmenge praktisch

Beziehungen der Sauerstoffdepolarisation zur Korrosion bzw. Schutzschichtbildung werden nicht erwähnt. — Die Methode ist tatsächlich erst von Tödt zu einem brauchbaren Verfahren zur Messung der Korrosion und der Schutzschichtbildung entwickelt worden, indem erkannt wurde, daß lediglich der Sauerstoff in bestimmten Medien hierfür ausschlaggebend ist, allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß auch diese Methode ihre Tücken besitzt, die sich erst durch sorgsames Studium werden beseitigen lassen. Versuche hierzu sind bereits veröffentlicht worden<sup>8)</sup>. Haase<sup>9)</sup> hat auf das unterschiedliche Verhalten von Calciumcarbonatschichten, die unter wechselnden Bedingungen erhalten wurden, an Hand von Mikrophotographien hingewiesen, die hier wiedergegeben sind.

Aus den ersten beiden Abbildungen erkennt man, daß es sich um den Beginn einer Schutzschichtbildung aus grobkristallinem Calciumcarbonat handelt, während auf der dritten das amorphe, nicht schützende Calciumcarbonat sichtbar ist. Beide Arten von Calciumcarbonatschichten, von denen nur die grobkristalline als Schutzschicht bezeichnet und gewertet werden darf, unter-

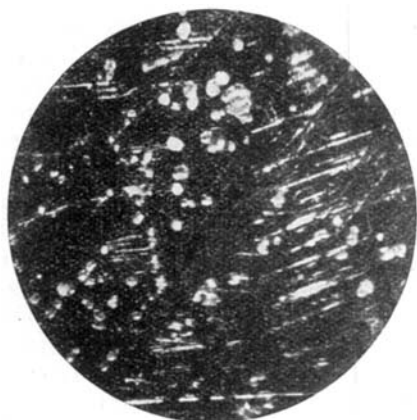


Abb. 1.

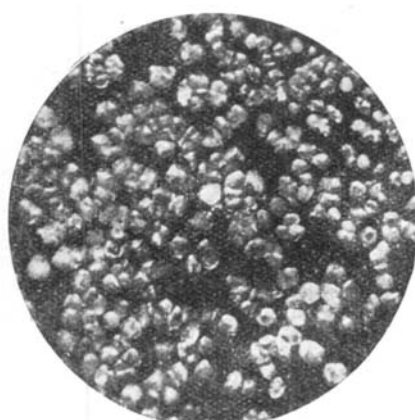


Abb. 2.

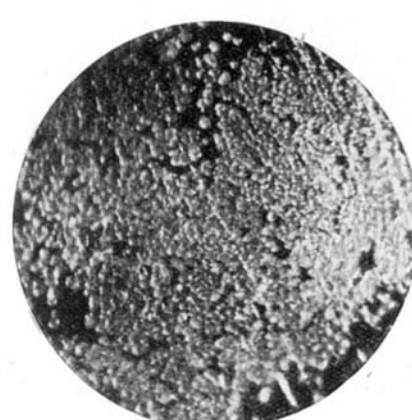
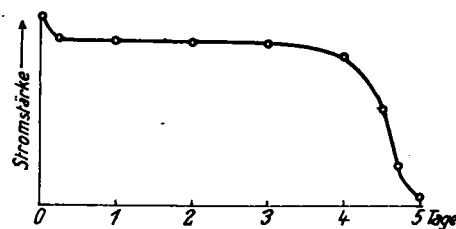


Abb. 3.

sofort, und zwar diesmal in so feiner Form aus, daß man von amorphem Calciumcarbonat sprechen kann. In Gegenwart von Metall wird dagegen bereits in der Kälte bei unbewegter Flüssigkeit amorphes Calciumcarbonat gebildet. Die Metallionen wirken also stark reaktionsbeschleunigend.

Amorphes Calciumcarbonat kann erfahrungsgemäß nicht als Schutzschicht angesprochen werden, es ist lediglich eine Kalkablagerung, die infolge ihrer Porosität weder chemisch noch elektrochemisch einen Rohrschutz darstellt. Bei Versuchen, wie sie Schikorr nach der Tödt'schen Methode ausführte, d. h. Verbindung einer Platinelektrode mit einer Eisenelektrode unter Zwischenschaltung eines Meßinstrumentes in einem kalkhaltigen Wasser, ist in Ruhe keine wesentliche Verminderung des Stromes eingetreten, da infolge der Stromeinwirkung die Carbonatausscheidung auf der Platinelektrode so rasch, also amorph, erfolgte, daß sie bereits mit bloßem Auge sichtbar war. Sie hinderte wegen ihrer Porosität den Stromdurchgang nicht und war deshalb auch keine Schutzschicht. Man kann allerdings auch bei diesen Versuchen erreichen, daß der gemessene Strom allmählich auf Null zurückgeht, man hat dann aber den Vorgang nachgeahmt, der in der Wasserpraxis als Versinterung bezeichnet wird und der bezüglich des erstrebten Rohrschutzes unerwünscht ist. — Übrigens ist die Tödt'sche Methode nicht so alt, wie es nach den Literaturangaben Schikorr's scheint, denn in den angeführten Arbeiten wird, außer in den Tödt'schen, wohl von künstlichen Lokalelementen gesprochen, aber die

scheiden sich nicht nur äußerlich voneinander, sondern auch an der während der Abscheidung aufgenommenen Stromkurve. Kurve 1 gibt den Stromverlauf wieder bei Bildung einer kristallisierten Calciumcarbonatschicht, d. h. einer wirklichen Schutzschicht, Kurve 2 zeigt dagegen den Stromverlauf bei Bildung einer amorphen nicht schützenden Kalkschicht.



Kurve 1.

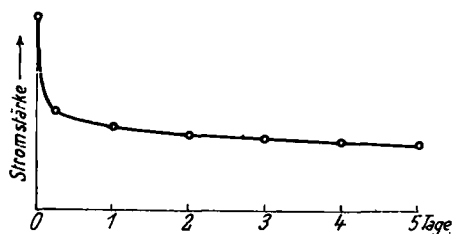
Der Stromverlauf (Kurve 1) bei Bildung einer kristallisierten Calciumcarbonatschicht spiegelt den mikroskopischen Befund wieder. Bereits nach wenigen Stunden kann man unter dem Mikroskop, vornehmlich an den Kanten des Platinblechs, durchsichtige Calciumcarbonatkristalle feststellen. Während mehrerer Tage, oft sogar Wochen, kann man ein ständiges Wachsen der Kristalle beobachten, wobei bemerkenswert ist, daß sie lediglich in die Höhe wachsen, ohne ihre Auflagefläche zu vergrößern. Das Wachstum trägt also nicht zur Verminderung der Platinoberfläche bei, der

<sup>8)</sup> Haase, Chem. Fabrik 4, 169—170 u. 184—185 [1931].

<sup>9)</sup> Haase, Gesundheitsing. 1930, 289—296.

Strom bleibt daher auch praktisch konstant. Je nach der chemischen Zusammensetzung und der Geschwindigkeit des Wassers tritt der Zeitpunkt früher oder später ein, an dem die Kristalle zusammenwachsen. Die Stromstärke sinkt dann rasch, oft sogar bis auf Null. Ein dichter, porenfreier Schutzbelag ist also entstanden.

Der Stromverlauf (Kurve 2) bei Bildung eines amorphen Calciumcarbonatüberzuges weicht von dem zuvor beschriebenen gänzlich ab. Die



Kurve 2.

Stromstärke sinkt anfangs sehr stark, begleitet von einer mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbaren Calciumcarbonatausscheidung. Nach längerer Zeit stellt sich annähernde Konstanz der Stromstärke ein, die Tage, Wochen und unter Umständen sogar Monate bestehen kann. Die Kalkschicht wächst während dessen beständig. Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen gelingt es, Schichtdicken von mehreren Millimetern Stärke zu erzeugen, welche die Stromlieferung wohl behindern, nicht aber restlos unterbinden können. Derartig beständig zunehmendes Anwachsen von Ablagerungen bezeichnet man in der Wasserpraxis als Sinterbildung im Gegensatz zur praktisch sich nicht verstärkenden Schutzschichtbildung<sup>10)</sup>.

Die zuvor erläuterten Kurven wurden mit ein und demselben Wasser allerdings unter abweichenden physikalischen Bedingungen (verschiedene Strömungsgeschwindigkeit) erhalten. Man darf also daraus folgern, daß für die Schutzschichtbildung und Sinterbildung außer Sauerstoffgehalt, Lokalelemententwicklung und chemischer Wasserzusammensetzung noch andere Faktoren berücksichtigt werden müssen. Hierzu gehören, wie Untersuchungen von Haase<sup>10)</sup>, ergaben, in erster Linie die

<sup>10)</sup> Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Medizinalverwaltung 1930, 87–108. Gas- u. Wasserfach 1931, 572–576 u. Fußnote 9. Gesundheitsing. 1930, 289–296; ferner Umschau 1931, H. 7.

Strömungsgeschwindigkeit und, in Zusammenhang damit, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsstörung durch bei der Korrosion gebildetes Alkali, weiterhin dürfte noch in Betracht kommen: die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Calciumbicarbonat bzw. -carbonat und Alkali (Enthärtung), die Depolarisation des an der Kathode gebildeten Wasserstoffs und die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der betreffenden Flüssigkeit. In der Praxis weiß man seit Jahren, daß man in sogenannten Endsträngen, in denen nur eine geringe Wasserbewegung stattfindet, selbst bei günstiger, d. h. schuttschichtbildender Wasserzusammensetzung, dennoch keine Schutzschicht erhält, sondern lediglich eine Kalkausscheidung, die den Metallangriff nicht behindert. In Eisenrohren entsteht infolgedessen sogenanntes rotes, d. h. eisenhaltiges, Wasser, dessen Verwendung zu den bekannten Störungen führt. Durch dauernde, möglichst gleichmäßige Wassererneuerung, also nicht etwa durch zeitweiliges starkes Spülen, lassen sich auch in Endsträngen Schutzschichten erzielen, die, nachdem sie einmal gebildet sind, die Rohre auch in Zukunft schützen.

Die Erklärung hierfür, die zuvor bereits angedeutet wurde, ist durch die Tatsache gegeben, daß bei geeigneter Wasserbewegung die an der Kathode infolge der depolarisierenden Wirkung des Sauerstoffs sich bildende Alkalität gerade so groß oder so klein wird, um diejenige geringe Störung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes zu verursachen, die zur Bildung kristallisierten Calciumcarbonats notwendig ist. Da die Wässer unter sich (z. B. Oberflächenräume zu verschiedenen Jahreszeiten) oder im Verhältnis zueinander verschieden chemisch zusammengesetzt sind, bedarf es zur Störung des Gleichgewichtes stets eines verschieden großen Impulses. Infolgedessen vermögen stark schuttschichtbildende Wässer selbst bei geringer Wasserbewegung, d. h. hoher Wandalkalität, schützende, kristallisierte Calciumcarbonatschichten zu bilden, während bei großer Wassergeschwindigkeit oft Versinterungen vorkommen. Weiche, aber noch zur Schutzschichtbildung befähigte Wässer können erst durch ziemlich hohe Wassergeschwindigkeiten zur Bildung kristallisierter Carbonatüberzüge veranlaßt werden, natürlich nur, wenn die erforderliche Sauerstoffmenge gegenwärtig ist. Damit findet die Beobachtung, daß Hauptrohrleitungen zuweilen dem Angriff weichen Wassers standhalten, während Hausleitungen oft zerstört werden, ihre theoretische Deutung. [A. 112.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Untersuchung von Sonderstählen auf Chrom und Vanadin mit Hilfe potentiometrischer Maßanalyse.

Von Dr. THEODOR HECKZO,

Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke A.-G., Versuchsschmelze Bochum.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 44. Hauptversammlung des V. d. Ch. am 27. Mai 1931 zu Wien.

(Eingeg. 27. Mai 1931.)

Zur vollen Auswertung der bekannten Vorteile, welche die Potentiometrie mit sich bringt, benötigt man im Betriebslaboratorium mit seiner Einstellung auf Massenanalysen eine bequem und von jedermann bedienbare Apparatur, die auch rasches Auswechseln von Analysenlösungen gestatten muß. Die Potentialmessungen erfolgen zweckmäßig in bekannter Weise direkt mit einem empfindlichen Galvanometer. Zu deren Durchführung genügt dann ein Blick auf dessen Skala, und die Schaltung ist denkbar einfach.

Zur Aufnahme der Vergleichselektrode hat sich das schon vor einigen Jahren beschriebene Filterstäbchen bewährt<sup>1)</sup>: ein Röhrchen, welches auf einer Seite durch ein angeschmolzenes Diaphragma abgeschlossen ist (Abb. 1). Das ursprünglich verwendete Emichsche Stäbchen aus Quarzglas wurde durch ein entsprechend langes, abgeschnittenes Stück eines Stromschlüssels von Schott in Jena mit Glasfilter ersetzt. Die Füllung

<sup>1)</sup> Th. Heczko, Ztschr. anal. Chem. 75, 183 f. [1928].