

Ähnliche Verhältnisse, wo vorhandene Eisenrückstände mittels kleiner elektrischer Öfen weggearbeitet werden können, dürften sich noch zahlreich finden, und hierin liegt umsomehr eine weitere wirtschaftliche Bedeutung der elektrometallurgischen Methoden, als ja die Verfahren selbst nicht so schwierig sind, daß sie nicht bei geeigneter Anleitung von jedem Chemiker ausgeübt werden könnten.

Auf die wirtschaftliche Bedeutung, die speziell die Moore unter Verwendung des elektrischen Ofens als Industriegebiete gewinnen können, hat bereits Professor A d o l f F r a n k hingewiesen<sup>41)</sup>. Bei dem großen, nahezu die Hälfte der bearbeiteten Erze umfassenden Import Deutschlands an Eisenerzen scheint eine Realisierung der von Frank ausgesprochenen Ideen auch in bezug auf die Eisenindustrie nicht ausgeschlossen.

## Zur Frage der Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern.

(Aus dem chem. Laboratorium der Wladikawsker Eisenbahn Rostov a. D.)

Von J. M. ROTHSTEIN.

(Eingeg. d. 28. 2. 1905.)

In seinem Artikel: „Über Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern“<sup>41)</sup> berührt Herr Prof. Dr. A. Goldberg eine auch vom praktischen Standpunkte aus wichtige Frage, welche ihrer Lösung noch harret. Wie bekannt, gibt es zwei Arten von Abscheidungsprodukten aus Kesselspeisewässern: innere (an den Wänden, Dampfrohren usw. der Dampfkessel) und äußere (Salzausschwitzungen an Fugen und Schrauben der Kesselwände). Diese Niederschläge sind vor allem von den Bestandteilen des Wassers, mit welchem der Kessel gespeist wird, von der Temperatur resp. dem Druck im Kessel und vom Grad der Wasserkonzentration abhängig. So weit die allgemeinen Grundsätze. Trotzdem gibt es über dieses Thema noch viel Unsicheres und Unbekanntes. Selbst die Frage: Wann geht die Abscheidung der Kesselsteinbildner vor sich, gleich beim Eindringen des Wassers in den Kessel oder nach und nach bei seiner Konzentration? ist bis jetzt noch ungelöst. Wenn wir die Bestandteile des Wassers kennen, ist es uns möglich, die Zusammensetzung des Kesselsteins im prozentischen Zusammenhang seiner wichtigsten Bestandteile vorherzusagen? Speziell bezüglich der Magnesiumsalze ist noch nicht untersucht, welche Rolle sie bei der Entstehung und Vermehrung des Kesselsteins spielen. Fast ganz unberührt scheint auch die Frage bezüglich der gelösten Salze, wie

NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, deren Auflösungsfähigkeit bei Temperaturen von 100° und höher uns unbekannt ist. Wir wissen, daß die Abscheidung der sogen. unlöslichen Salze (CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgCO<sub>3</sub>) in Form nicht gebundener Niederschläge stattfindet und nur mit der Zeit sich in eine harte zementartige Komposition verwandelt; aber dieser Prozeß bleibt uns unbekannt. Im vorliegenden Artikel haben wir Tatsachen mitzuteilen, welche zur Lösung einiger Fragen über dieses Thema dienen mögen.

### I.

Der merkwürdigste Kesselstein, welchen wir zu untersuchen Gelegenheit hatten, stellte ein graubweißes Stück von 190 g Gewicht mit deutlich bemerkbaren Abdrücken der drei Dampfrohren dar. Auf der Oberfläche befanden sich weiße, sehr zarte Fädchen, welche leicht abgeblasen werden konnten, und welche sich nach der Untersuchung als Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erwiesen. Kaum dem Kessel entnommen, in noch feuchtem Zustande, zerbröckelte der Stein leicht unter den Fingern; nach und nach verwandelte er sich in eine härtere Masse, und nach 10 Tagen erhärtete er so, daß er mit dem Hammer nur schwer zu zerkleinern war. Beim Glühen im Tiegel schmolz er sehr leicht. Bei der Untersuchung dieses Kesselsteins fanden wir:

	%
Kalk (CaO) . . . . .	17,81
Magnesia (MgO) . . . . .	8,00
Eisenoxyd + Tonerde (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	0,72
Wasser (bei 110°) . . . . .	1,22
Schwefelsäure (SO <sub>3</sub> ) . . . . .	48,60
Kieselsäure (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	1,40
Kohlensäure (CO <sub>2</sub> ) . . . . .	0,24
Gesamtglühverlust (vor dem Schmelzen) . . . . .	5,01

Wie man sieht, war der Gehalt an Schwefelsäure beträchtlich größer, als es zum Sättigen des Kalks erforderlich war. Auf 17,81 CaO geht nur 25,51 SO<sub>3</sub>; der Rest 48,6—25,51=23,09 SO<sub>3</sub> bleibt zum Sättigen einer anderen Base, nämlich Na<sub>2</sub>O (auf 23,09 SO<sub>3</sub>—17,9 Na<sub>2</sub>O). Also enthält der Kesselstein 41% schwefelsaures Natrium. Die Zusammensetzung des Kesselsteins kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

Schwefelsaurer Kalk (CaSO <sub>4</sub> ) . . . . .	43,37
Magnesiumhydroxyd (MgH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) . . . . .	11,60
Kieselsäure (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	1,40
Eisenoxyd + Tonerde (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	0,72
Kohlensäure (CO <sub>2</sub> ) . . . . .	0,24
Wasser (H <sub>2</sub> O) . . . . .	1,22
Schwefelsaures Natrium (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .	40,99
	99,54

Ein anderer Teil dieses staubfein zermahlene Kesselsteins wurde mit Wasser behandelt. Im Filtrat haben wir gefunden: Kalk (CaO) 5,509%, Schwefelsäure (SO<sub>3</sub>) 29,37%, Chlor (Cl) 1,00% und Na<sub>2</sub>O 19,01%. Auf 5,509 CaO ist nötig 7,87 SO<sub>3</sub>; der Rest des letzteren = 21,5%. Auf 1% Cl ist nötig 0,873 Na<sub>2</sub>O, der Rest Na<sub>2</sub>O = 18,1. Der Gehalt an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> macht annähernd 40% aus, wie wir es bei Untersuchung des Kesselsteins gefunden haben.

<sup>41)</sup> Frank, A. Die Verwertung der norddeutschen Moore, insbesondere für elektrische Kraftstationen. Berlin 1897. Vgl. auch diese Z. 17, 289.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 54, 639 (1904).

Die zweite Probe war einem anderen Kessel, welcher mit demselben Wasser gespeist wird, entnommen. Die Analyse dieses Kesselsteins ergab:

	%
Kalk (CaO) . . . . .	29,4
Magnesia (MgO) . . . . .	8,1
Schwefelsäure (SO <sub>3</sub> ) . . . . .	49,5
Eisenoxyd + Tonerde (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	2,02
Kohlensäure (CO <sub>2</sub> ) . . . . .	0
Kieselsäure (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	0
Wasser (110°) . . . . .	1,86
Gesamtglühverlust . . . . .	5,57

Beim Glühen im Tiegel schmolz er nicht. Die Zusammensetzung kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

	%
Schwefelsaurer Kalk (CaSO <sub>4</sub> ) . . . . .	71,4
Magnesiumhydroxyd [Mg(OH) <sub>2</sub> ] . . . . .	11,7
Eisenoxyd + Tonerde (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	2,02
Wasser (110°) . . . . .	1,86
Schwefelsaures Natrium (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .	13,3
	100,28

Wir sehen also, daß das schwefelsaure Natrium, ein Salz, welches zu den gelösten gehört, unter einigen Bedingungen im Kessel aus dem Wasser abgeschieden werden kann, wodurch die Menge der Kesselsteine bedeutend vermehrt wird. Das Wasser, welches zur Speisung dieser Dampfkessel diente (Manevrierlokomotive), wurde in Beranger & Stingls Apparat mittels kaustischer Soda und sehr unvollkommen gereinigt. Wir bringen hier die Analysen des Wasser vor und nach dem Reinigen.

	vor	nach
Trockenrückstand (150°) . . . . .	3,108	3,158
Glührückstand . . . . .	2,805	3,054
Kalk (CaO) . . . . .	0,2130	0,043
Magnesia (MgO) . . . . .	0,2718	0,1188
Gebundene Kohlensäure (CO <sub>2</sub> ) . . . . .	0,1672	0,2024
Schwefelsäure (SO <sub>3</sub> ) . . . . .	1,407	1,407
Chlor (Cl) . . . . .	0,0391	0,0392
Gesamthärte . . . . .	59,3°	20,9°

Wie immer bei Reinigung mittels NaOH bleibt im gereinigten Wasser viel Magnesia; seine Reaktion durch den Gehalt an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (nämlich 0,4876 g im l) ist alkalisch. Das ungereinigte, noch mehr aber das gereinigte Wasser enthält sehr große Mengen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im ersteren 1,53, im letzteren 1,9917 g).

Wenn wir die Veränderung der Löslichkeit des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Temperaturen höher als 100° sicher bestimmen könnten, wäre es eine leichte Aufgabe, auf Grund der Zusammensetzung der Salze im Wasser und seiner Konzentration im Kessel die Termine der Wasserverwechslung zu berechnen, und dadurch die Abscheidung dieses Salzes zu vermeiden. Leider sind uns diese Angaben unbekannt. Aber die Frage der Kesselreinigung mußte gelöst werden. Zuerst haben wir Kesselstein aus einem anderen Kessel desselben Systems, welcher unter ganz gleichen Bedingungen arbeitet, und welcher mit demselben, aber nicht gereinigtem Wasser gespeist wird, untersucht. Die Zusammensetzung dieses Kesselsteins war folgende:

Schwefelsaurer Kalk (CaSO <sub>4</sub> ) . . . . .	80,13
Eisenoxyd + Tonerde (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	5,83
Wasser + organische Beimengungen . . . . .	6,72
Magnesiumhydroxyd [Mg(OH) <sub>2</sub> ] . . . . .	6,06
Kieselsäure (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	1,08
Also in Summe . . . . .	99,82

Dieser Kesselstein war von schwärzlicher Farbe, verunreinigt durch die organischen Bestandteile des rohen Wassers; nach dem Glühen bekam er eine schwach Rosafarbe durch den Gehalt an Eisenverbindungen. Die zerfressende Wirkung dieses Wassers auf das Metall der Kessel war uns schon lange bekannt. Nach der Reinigung, wie aus der Kesselsteinanalyse ersichtlich, wird diese Wirkung zwar bedeutend vermindert, verschwindet aber nicht gänzlich. Wie wir sehen, enthält der Kesselstein aus rohem Wasser kein Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wenn es sich auch im Wasser befindet. Das gereinigte Wasser enthält an schwefelsaurem Natrium annähernd 0,5 g im Liter mehr, also 25%; deshalb muß die Lokomotive bei Speisung mit solchem Wasser entsprechend weniger arbeiten.

Wirkt hier nur der Gehalt an diesem Salz auf seine Abscheidung oder noch andere Faktoren mit?

Bald darauf wurde der Beranger und Stingls Apparat durch den Desrumauxschen Apparat ersetzt. Die Reinigung geschah in letzterem durch Kalk und Ammoniak soda, der Reinigungsprozeß war viel vollkommener, die Härte des gereinigten Wassers sank bis 6°, die Arbeit mit zwei Reaktiven, einem für CO<sub>2</sub>- und einem für SO<sub>3</sub>-Verbindungen, gab die Möglichkeit, den Prozeß streng entsprechend dem Gehalt an unlöslichen Salzen zu führen. Selbstverständlich hat sich der Gehalt an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im gereinigten Wasser nicht vermindert, aber in Kesselsteinen fanden wir es nicht mehr. Die Termine des Wasserwechsels bei den Lokomotiven waren früher länger. Wir glauben, daß die Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Abscheidung aus dem Wasser im Kessel durch den Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt sehr begünstigt war, weil alle Bedingungen dieselben blieben; es verminderte sich nur der Gehalt an Härteverbindungen (hauptsächlich an Magnesiumsalzen) und an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (im früheren Wasser bis 0,5 g, im letzten — niemals mehr als 0,1 gewöhnlich weniger — nur 0,06 g im Liter).<sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> Mit demselben Wasser wird ein Dampfkessel gespeist, in welchem sich viel Schlamm bildet. Bei seiner Untersuchung haben wir gefunden:

Gesamtglühverlust . . . . .	35,56
Kohlensäure (CO <sub>2</sub> ) . . . . .	13,06
Kalk (CaO) . . . . .	16,56
Magnesia (MgO) . . . . .	46,05
Eisenoxyd + Tonerde (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	2,01
Wasser + organische Beimengungen . . . . .	22,50

Die Zusammensetzung des Schlammes kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

	%
Kohlensaurer Kalk (CaCO <sub>3</sub> ) . . . . .	29,62
Magnesiumhydroxyd [Mg(OH) <sub>2</sub> ] . . . . .	66,77
Eisenoxyd + Tonerde (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	2,01
Organische Beimengungen . . . . .	1,78
Also in Summe . . . . .	100,18

In diesem Falle bestätigt sich meine Vermutung, (Mitt. aus der Praxis des Dampfkessel- und

Wie groß war der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gehalt in jenem Kesselwasser, welches einen solchen anormalen Kesselstein bildete? Leider hatten wir nicht Gelegenheit, das Wasser von demselben Kessel, aus welchem wir den Stein genommen hatten, (das Wasser war schon früher abgelassen), zu untersuchen. Deshalb untersuchte ich das Wasser von einer anderen Lokomotive, welche unter absolut genauen Bedingungen arbeitete. Die Probe wurde nach dem Erkalten des Kessels genommen; das Wasser enthielt im Liter:

	g
Gesamtrückstand ( $150^\circ$ ) . . . . .	29,8312
Kalk ( $\text{CaO}$ ) . . . . .	0,636
Magnesia ( $\text{MgO}$ ) . . . . .	1,8576
Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) . . . . .	14,1768
Chlor ( $\text{Cl}$ ) . . . . .	2,0732
Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ), gebundene . . . . .	0,0704

In rohem Zustande enthält dieses Wasser 0,0391 g Cl; also war, nach diesem Bestandteile zu urteilen, das Wasser (2,0732 : 0,0391) 54mal verdichtet. Wenn wir 10% auf Verlust durch den nassen Dampf zugeben, so können wir die Konzentration bis etwa 60mal annehmen. Rohes Wasser enthält im ganzen 1,407 g  $\text{SO}_3$ , was bei Umrechnung auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2,5 g ergibt, (das ist aber nicht ganz richtig, weil das Wasser  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  enthielt), also bei 60facher Konzentration 150 g oder 15% (in Wirklichkeit jedoch bedeutend weniger). Das ist eine Löslichkeit, die noch weit vom Sättigungspunkt entfernt ist, umso mehr, als die Abscheidung schon früher beginnt, und das Wasser aus dem Kessel nur 18,956 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder fast nur 2% ergibt. Wir sehen also, daß die Abscheidung von schwefelsaurem Natrium in Kesseln nicht durch die Übersättigung des Wassers erfolgt, die Ursache liegt wahrscheinlich in der Auflösungsfähigkeit dieses Salzes bei  $160$ – $180^\circ$  bei Vorhandensein anderer Verbindungen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder anderer). Eine endgültige Antwort steht noch aus.

## II.

Wir haben ein Brunnenwasser folgender Zusammensetzung:

	g/l
Gesamtrückstand ( $150^\circ$ ) . . . . .	3,640
Kalk ( $\text{CaO}$ ) . . . . .	0,450
Magnesia ( $\text{MgO}$ ) . . . . .	0,288
Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) . . . . .	1,4612
Gebundene Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) . . . . .	0,1496
Chlor ( $\text{Cl}$ ) . . . . .	0,1668
Salpetersäure ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) . . . . .	0,2124
Gesamthärte . . . . .	$85^\circ$
Permanente Härte . . . . .	$19^\circ$
Bleibende Härte . . . . .	$66^\circ$

Aus dem Brunnen geht das Wasser zum Kühlen eines Vakuumapparats, wo es  $80$ – $90^\circ$  vorgewärmt wird; von hier leitet man es in einen fest-

Dampfmaschinenbetriebes 1899, 22, 25), daß die Magnesiumsalze mehr in den Schlamm als in den Kesselstein übergehen, ebenso meine Beobachtungen über die organischen Beimengungen. Der Quotient Kalk in Prozenten

Magnesia in Prozenten

beträgt für den Kesselschlamm nur 0,36%; bei allen Kesselsteinen ist er viel größer.

liegenden Kessel mit beständiger Temperatur von  $140^\circ$  (II); aus diesem geht es in einen Kessel mit Temperatur von  $130^\circ$  (III) und endlich in einen Kessel mit Temperatur von  $94^\circ$  (IV). (Diese niedrige Temperatur wird durch den Vakuumapparat beeinflusst). In allen Kesseln sowie an den äußeren Wänden des Kühlapparats (I) entstehen Kesselsteine. Die Untersuchung dieser vier Kesselsteine gibt folgende Werte:

	I mm	II mm	III mm	IV m
Die Dicke der Steine . . .	0,1–0,3	12	2	1,5–2
Gesamtglühverlust . . .	% 43,66	% 8,87	% 5,22	% 7,37
Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) . . .	42,71	4,53	0	0
Kalk ( $\text{CaO}$ ) . . .	54,32	38,00	52,1	37,51
Magnesia ( $\text{MgO}$ ) . . .	0	5,51	4,8	0
Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) . . .	0	46,08	36,21	53,6
Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) . . .	0	1,08	0,75	0
Eisenerde + Tonerde ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) . . .	1,2	1,2	1,04	0
$\text{H}_2\text{O}$ + org. Beimengungen . . .	0,95	1,88	3,06	1,36

Wir sehen, daß der Kesselstein des Kühlapparats fast nur aus  $\text{CaCO}_3$  (97,03%) besteht. Das Wasser, welches reich an  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  ist, scheidet bei  $90^\circ$  nur ein Salz — nämlich den kohlensauren Kalk aus. Wenn sich die Temperatur, resp. der Druck vergrößert (II), verändert sich auch die Zusammensetzung des Kesselsteins, und wir finden:  $\text{CaSO}_4$  78,33%;  $\text{CaCO}_3$  10,25% und (aus  $\text{MgCO}_3$ )  $\text{Mg}(\text{HO})_2$  7,59%. (Der Quotient  $\text{CaO}/\text{MgO}$  beträgt hier rund 7). Der Prozeß der Abscheidung ist aber noch nicht beendet: im Kesselstein des dritten und des vierten Kessels gibt es schon kein  $\text{CaCO}_3$  mehr, aber er enthält: Nr. III  $\text{CaSO}_4$  87,94% und 6,96%  $\text{Mg}(\text{HO})_2$  und Nr. IV nur  $\text{CaSO}_4$  ohne  $\text{MgO}$ -Verbindungen; der  $\text{CaSO}_4$  hat eine besondere Zusammensetzung:  $\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Also gibt ein und dasselbe Wasser bei verschiedenen Bedingungen auch Kesselsteine verschiedener Zusammensetzung, in unserem Falle drei Arten: 1. bei  $90^\circ$   $\text{CaCO}_3$ ; 2. bei höheren Temperaturen (bis  $140^\circ$ )  $\text{CaSO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{HO})_2$  oder  $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{HO})_2$  (die Abwesenheit des  $\text{CaCO}_3$  in Nr. III und IV erklärt sich nur durch seine vorherige Abscheidung) und 3.  $\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wenn das Abscheiden dieses Salzes bei niedrigerer Temperaturen als  $100^\circ$  vor sich geht.

Der kohlensaure Kalk gehört zu den sich am leichtesten abscheidenden Salzen. Dieser Kesselstein bestand in unserem Falle aus dünnen Schichten von etwas bräunlicher Farbe, war sehr hart und in Calcitform. Wenn zur Verhütung der Kesselsteinbildung im Wasser das kohlensaure Natrium verbraucht wird, so besteht der Kesselstein auch aus  $\text{CaCO}_3$ ; aber hier bleibt, wie bekannt, die Masse weich, sie härtet nicht: in Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsteht die Aragonitform.

Der schwefelsaure Kalk scheidet sich im allgemeinen nicht bei  $140^\circ$  aus, wir finden ihn auch in den

übrigen Kesseln. Man muß also annehmen, daß 140° nicht jene Temperatur ist, bei welcher er plötzlich und vollständig abgeschieden wird<sup>3)</sup>: diese Temperatur liegt höher. Bei Temperaturen niedriger als 140° spielt ohne Zweifel die Konzentration die wichtigste Rolle bei seiner Abscheidung, die Form der Verbindung hängt von der Temperatur ab: bis 100° wird sie als  $\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bei höherer Temperatur als  $\text{CaSO}_4$  abgeschieden.

Daskohlensäure Magnesium scheidet sich schwer aus, und nur bei Temperaturen höher als 100°; dabei wird es in  $\text{Mg}(\text{HO})_2 + \text{CO}_2$  zerlegt. Im Wasser des

vierten Kessels haben wir ziemlich große Mengen von  $\text{MgSO}_4$  gefunden.

### III.

Die wichtigste Frage in bezug auf die Kesselsteinbildung ist folgende: Kann man die Zusammensetzung des Kesselsteins, auf Grund der Wasseruntersuchung, prozentual zerlegen?

Von vielen unserer Kesselsteinanalysen bringen wir hier nur jene, welche die Zusammensetzung der Kesselsteine aus bestimmten Wässern zeigen, was bei Eisenbahnen nur für Manevrierlokomotiven und festliegende Kessel möglich ist.

Zusammensetzung der Wässer (g/l).

Tabelle II.

	I Derbent	II Kotelnikowo	III Tichoretzkaja	IV Petrowsk	V Stawropol	VI Welikoknja- tscheskaja	VII Grosny
Kalk ( $\text{CaO}$ ) . . . . .	0,1410	0,1980	0,2130	0,1240	0,259	0,1940	0,1225
Magnesia ( $\text{MgO}$ ) . . . . .	0,1433	0,0864	0,2718	0,1782	0,0858	0,0912	0,0332
Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) . . . . .	0,2298	0,5193	1,4070	0,6337	0,1522	0,4562	0,1481
Gebundene Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) . . . . .	0,2221	0,1496	0,1672	0,2244	0,1784	0,1230	0,0968
Chlor ( $\text{Cl}$ ) . . . . .	0,0745	0,3408	0,0390	0,6580	0,0525	0,0424	0,0266
Gesamthärte . . . . .	34,10°	31,9°	59,3°	37,3°	37,9°	32,2°	16,9°
Temporäre Härte . . . . .	28,25°	19°	21,3°	24,6°	22,7°	15,4°	12,3°
Permanente Härte . . . . .	5,82°	12,9°	38°	12,7°	15,2°	16,8°	4,6°

Zusammensetzung des Kesselsteins.

Tabelle III.

		I		II		III	IV	V	VI	VII
	Aus einem Kessel bei 6at	Kessel 10at	Kessel 10at	Kessel 6at	Kessel 10at	Kessel 10at	Kessel 6at	Kessel 6at	Kessel 6at	Kessel 6at
Schwefelsaurer Kalk (CaSO <sub>4</sub> )	15,59	41,75	40,65	55,37	80,76	80,13	46,46	40,80	47,90	58,53
Kohlensaurer Kalk (CaCO <sub>3</sub> )	43,93	2,80	5,02	31,20	0	0	0	48,90	0	24,03
Kohlensaures Magnesium (MgCO <sub>3</sub> ) . . . . .	0	2,77	0	0	0	0	3,35	0	0	5,89
Magnesiumhydroxyd Mg(HO) <sub>2</sub>	33,06	38,57	38,86	4,50	13,95	6,06	30,53	6,50	46,98	3,76
Eisenoxyd + Tonerde (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	1,43	4,02	2,97	3,12	0,96	5,83	5,57	0,81	1,22	3,18
Kieselsäure (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	4,58	5,67	6,29	4,20	1,56	1,08	4,14	2,14	1,16	3,96
Wasser + organische Beimen- gungen . . . . .	1,26	4,19	4,90	1,51	2,28	6,72	10,28	—	1,62	1,08
Summa	99,85	99,77	98,69	99,90	99,51	99,82	100,33	99,15	98,88	100,43

Die Wässer Nr. I und Nr. II in Kesseln verschiedenen Drucks geben Kesselsteine auch verschiedener Zusammensetzung: bei niedrigerem Druck ist der Gehalt an  $\text{CaSO}_4$  geringer, der Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  größer; wird der Druck vergrößert, so vermehrt sich der Gehalt an  $\text{CaSO}_4$ , und vermindert sich der Gehalt an  $\text{CaCO}_3$ . Dementsprechend ist auch der Gehalt an Magnesiumhydroxyd geringer bei niedrigen Temperaturen und größer bei höheren. Vollkommenen Zusammenhang gibt es hier nicht, weil die Magnesia mehr Neigung hat,

in den Schlamm als in den Kesselstein überzugehen. Wir haben also im Wasser vier Verbindungen:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ; je größer nun der Druck, desto größer die Neigung von  $\text{CaO}$  zu  $\text{SO}_3$  und  $\text{MgO}$  zu  $\text{CO}_2$ ; die letzte Verbindung, wie bekannt, zerlegt sich in im Kessel bleibendes Magnesiumhydroxyd und in mit dem Dampf weggehende Kohlensäure. Rohes Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, enthält vier oder mindestens drei Verbindungen; die Kohlensäure ist hauptsächlich (Nr. II) oder teils mit  $\text{CaO}$  verbunden, die Schwefelsäure mit Magnesium. Unter dem Einfluß der Wärme und des Druckes geschieht eine Reaktion nach der Gleichung:  $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{MgCO}_3$ , und zwar umso energischer, je höher die beiden genannten Faktoren sind. Es

<sup>3)</sup> Die Vermutung von Herrn Dr. Kröhnke („Die Reinigung des Wassers“ 1900, S. 95) und anderer Forscher, „bei 140° ist der Gips fast unlöslich“, ist nicht ganz richtig.

läßt sich mit ziemlicher Bestimmtheit folgendes sagen: Bei Berechnung der Kesselsteinzusammensetzung nach Angaben der Wasseranalyse, besonders bei Kesseln mit hohem Druck (mehr als 6 Atm.), ist CaO als  $\text{CaSO}_4$  zu berechnen, wenn im Wasser genug Schwefelsäure vorhanden ist.

Es gibt hier aber noch viel Unklares.

Wir sehen, daß einige Wässer schon bei 6 Atm. Druck kein  $\text{CaCO}_3$  bilden (Nr. IV u. VI), während andere (Nr. I, II, V, VII) bedeutende Mengen dieser Verbindung enthalten. Die Ursache davon zu finden, ist nicht leicht. Die Wässer Nr. IV und Nr. VI enthalten genug  $\text{CO}_2$ , um die MgO zu binden, und genug  $\text{SO}_3$ , um das CaO zu sättigen. Der Kesselstein verwandelt sich in  $\text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{HO})_2$ . In den Kesselsteinen Nr. V und Nr. VII muß  $\text{CaCO}_3$  enthalten sein, weil der MgO-Gehalt im Wasser für den  $\text{CO}_2$ -Gehalt nicht genügt, und es entsteht ein Kesselstein von drei Verbindungen:  $\text{CaSO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{HO})_2$ .

Vergleichen wir aber nun die Wässer Nr. I und Nr. IV einerseits und Nr. II und Nr. VI andererseits. Trotz ein und demselben Druck und großer Ähn-

lichkeit der Wasserbestandteile haben die Kesselsteine eine verschiedene Zusammensetzung: im Kesselstein Nr. I gibt es viel  $\text{CaCO}_3$ , im Kesselstein Nr. IV kommt er nicht vor; in beiden ist der MgO-Gehalt annähernd gleich. Noch bedeutender ist der Unterschied in der Kesselsteinzusammensetzung bei den Wässern Nr. II und Nr. VI, wenn auch die Wasserzusammensetzung fast dieselbe ist. Bei ähnlicher Gesamthärte ( $31,9^\circ$  und  $32,2^\circ$ ), und annähernd gleichem Gehalt an Schwefel- und Kohlensäure, Kalk und Magnesia enthält der Kesselstein Nr. II (bei 6 Atm.) viel  $\text{CaCO}_3$  und sehr wenig  $\text{Mg}(\text{HO})_2$ , der Kesselstein Nr. VI kein  $\text{CaCO}_3$  und große Mengen von  $\text{Mg}(\text{HO})_2$ .

Auch wie weit die Magnesiumsalze bei der Kesselsteinbildung beteiligt sind, ist noch nicht klar nachgewiesen. Wir finden sie bei uns in allen Kesselsteinen, aber in wechselndem Verhältnisse zu ihrem Gehalt in den Wässern. Um besser vergleichen zu können haben wir hier das Verhältnis zwischen Kalk und Magnesia ( $\text{CaO} : \text{MgO} \times 1,4$ ) in den Wässern und ihren Kesselsteinen zusammengestellt.

	I.	II.	III.	II.	V.	VI.	VII.
Wasser . . . . .	41 : 59	62 : 38	37 : 63	33 : 67	70 : 30	60 : 40	72 : 28
Kesselstein bei 6 Atm. . . . .	50 : 50	90 : 10	—	40 : 60	88 : 12	30 : 70	83 : 17
Kesselstein bei 10 Atm. . . . .	32 : 64	71 : 29	85 : 15	—	—	—	—

Wie man sieht, vermehrt sich der Kalkgehalt im Kesselstein nicht immer, z. B. in Nr. I und besonders in Nr. VI.

Zur Lösung aller dieser Fragen sind nicht nur Beobachtungen, sondern auch gut angestellte Versuche nötig. Es ist sehr leicht möglich, daß auch die gelösten Salze, wie NaCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , in dem

Abscheidungsprozesse der Kalksteinbildner eine bestimmte Rolle spielen, indem sie auf die Löslichkeit der ungelösten Salze mitwirken. In dieser Beziehung sind auch die Untersuchungen der Kesselwässer (nach der Kesselsteinabscheidung) nicht ohne Wert. Wir haben einige Analysen dieser Art ausgeführt.

Zusammensetzung einiger Kesselwässer (nach Erkalten der Kessel).

Tabelle IV.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kalk ( $\text{CaO}$ ) . . . . .	0,500	0,360	0,636	0,488	0,572	0,444	0,750	0,201
Magnesia ( $\text{MgO}$ ) . . . . .	0,056	0,028	1,8576	0,0878	0,0749	0,031	0,0644	0
Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) . . . . .	4,6172	4,4744	14,1768	5,378	7,299	2,1403	4,7498	11,0024
Gebundene Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) . . . . .	0,0612	0,0308	0,0704	0,033	0,0396	0,0352	0,022	0
Chlor ( $\text{Cl}$ ) . . . . .	2,783	3,3015	2,0732	0,8662	1,2425	1,324	0,7313	0,923

Das Wasser nahmen wir aus dem Kessel nach seinem Erkalten. Alle Wässer enthielten viel Kalk, wenig Magnesia (nur in einem Falle ist der MgO-Gehalt ziemlich groß, offenbar enthielt dieses Wasser viel  $\text{MgSO}_4$ ) und Kohlensäure, aber viel Schwefelsäure. Also müssen wir annehmen, daß hier der Kalk mit der Schwefelsäure verbunden ist; in einem Liter ist der Gehalt an  $\text{CaSO}_4$  von 1,185—1,82 groß, was sehr verwunderlich ist. Wir wissen, daß von 6 Atm. und höher an, nach der herrschenden Ansicht und nach unseren Angaben (siehe unten), der Gips fast gänzlich wegfällt. Und wenn wir in solchen Wässern viel  $\text{CaSO}_4$  gefunden haben, wie auch Prof. Dr. Goldberg oder Herr J. Pfeiffer<sup>4)</sup>,

so liegt die Ursache in der unrichtigen Methode: Beim Erkalten des Kessels geht ein umgekehrter Prozeß vor sich. Die Verbindungen  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Mg}(\text{HO})_2$ , suspendiert im Wasser, können vom Kesselwasser nicht in bedeutender Menge aufgelöst werden, und in der Tat finden wir in solchem wenig Magnesia und Kohlensäure. Das schwefelsaure Calcium aber wird wirklich aufgelöst. Deshalb bekommen wir, wenn wir das Wasser aus dem Kessel auf andere Weise, nämlich durch das Wasserstandsglas nahmen, vollkommen andere Resultate. Zwecks besserer Vergleichbarkeit bringen wir hier die erhaltenen Werte eines Speisewassers (a), eines Kesselwassers aus einer Manövriellokomotive, durch das Wasserstandsglas genommen (b) und eines Kesselwassers aus einer anderen

<sup>4)</sup> Diese Z. 15. 193.

Lokomotive von derselben Station (c) nach seinem Erkalten; diese Manövriellokomotive arbeitete weniger als die erste.

	a	b	c
Trockenrückstand (150°) .	0,648	6,331	5,636
Kalk (CaO) . . . . .	0,104	0,073	0,664
Magnesia (MgO) . . . . .	0,0565	0,0396	0,0216
Schwefelsäure (SO <sub>3</sub> ) . . .	0,1818	1,516	1,2237
Kohlensäure (CO <sub>2</sub> ) . . .	0,088	0,0308	0,024

Beim Entnehmen des Wassers durch das Wasserstandsglas wird ein Teil verdampft und reißt aus dem Kessel einige Teilchen suspendierter Salze mit. Wenn es auch gleich filtriert wird, ist es doch möglich, daß sich bei gewöhnlichem Luftdruck etwas CaSO<sub>4</sub> auflöst. Trotzdem ist der Unterschied an CaSO<sub>4</sub>-Gehalt ziemlich groß. Diese Beobachtungen beabsichtigen wir noch fortzusetzen, jetzt können wir nur einige Analysen der äußeren, an verschiedenen Stellen der Kessel abgeschiedenen Produkte bringen, um die erforderliche Zusammensetzung der Wässer im Kessel kennen zu lernen.

#### IV.

Je reicher ein Wasser an sogen. gelösten Salzen ist, desto bedeutender sind die Ablagerungen an den äußeren Teilen der Kessel. Gewöhnlich sind sie etwas bräunlich gefärbt, seltener vollkommen weiß, und nur in einem Falle war eine solche etwas grünlich.

1. Der Niederschlag war einer Lokomotive entnommen, welche mit gereinigtem Wasser (siehe S. 541) gespeist war. Im Wasser löste er sich vollkommen. Die Analyse gab SO<sub>3</sub> 28,34% und Cl 3,16%, CaO und MgO 0. Beim Trocknen (bis 105°) verlor der Niederschlag 44,42% H<sub>2</sub>O. Also ist seine Zusammensetzung folgende: NaCl 5,2%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50,3% und H<sub>2</sub>O 44,42%, in Summe 99,92%. Die Reaktion der Lösung ist ganz neutral. Man muß annehmen, daß hier Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 7 H<sub>2</sub>O gebunden ist (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 7 H<sub>2</sub>O).

2. In einem anderen Falle (festliegender Kessel) zeigt der Niederschlag von demselben Wasser eine andere Zusammensetzung, nämlich: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96,08, NaCl 3,60, H<sub>2</sub>O 0,23, in Summa 99,91%.

3. Die Ablagerung (bei einer Lokomotive) von stark gebräunter Farbe, hatte folgende Zusammensetzung: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 69,47, NaCl 26,68, H<sub>2</sub>O (105°) 1,04, in Summa 99,11%.

4. Das Wasser Nr. II (s. Tabelle II) gab in den Lokomotiven vollkommen weiße Ablagerungen, die sich im Wasser leicht lösten. Ihre Zusammensetzung war: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 26,00, NaCl 72,85 und H<sub>2</sub>O 1,20, in Summa 100,05%.

5. Auf einer Station, wo die Lokomotiven einstweilen mit Meerwasser gespeist waren, haben sich diese Ablagerungen in großer Menge gebildet; die Stücke hatten ein Gewicht von 3—5 kg. Die Zusammensetzung war folgende:

	%
Natriumchlorid (NaCl) . . . . .	88,79
Magnesiumchlorid (MgCl <sub>2</sub> ) . . . . .	2,19
Schwefelsaures Calcium (CaSO <sub>4</sub> ) . . . . .	2,64
Eisenoxyd (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	0,52
Organische Beimengungen . . . . .	0,29
Wasser (105°) . . . . .	5,73
Summa	100,16

6. Die grünliche Ablagerung, welche wir zu untersuchen Gelegenheit hatten, war folgende Zusammensetzung: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 75,76, NaCl 2,48, H<sub>2</sub>O 16,71, MgSO<sub>4</sub> 2,22, CaSO<sub>4</sub> 0,18, CaO 0,48, in Summa 97,70.

Wie alle diese Analysen beweisen, bestehen die äußeren Ablagerungen an den Kesseln aus sogenannten löslichen Salzen, jenen Verbindungen, welche gewöhnlich im Kessel nicht abgeschieden werden. Die unlöslichen steinbildenden Salze: CaSO<sub>4</sub>, MgCO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> sind hier fast nicht vorhanden. Ich glaube deshalb, daß sie beim Eindringen des Wassers in den Kessel, bei geeigneter Temperatur und Druck, sogleich abgeschieden werden, und daß das Dampfkesselwasser keine mehr enthält.

Wenn die Herren Prof. Goldberg und Dr. Pfeiffer in solchen Wässern CaSO<sub>4</sub> gefunden haben, so erklärt es sich dadurch, daß sie eine unrichtige Methode angewandt haben. Nehmen wir ein Kesselsteinstück, und übergießen wir es mit destilliertem Wasser, dann können wir uns überzeugen, daß das Wasser den Stein auflöst. Dieser Prozeß wird sehr beschleunigt, wenn der Stein, gut gemahlen, mit Wasser etwas erwärmt wird: Das Wasser wird dabei sehr hart, eine Erscheinung, welche auch im Kessel bei seinem Erkalten eintritt, und welche auch durch die Anwesenheit von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beeinflusst wird.

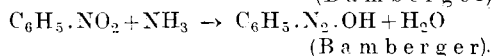
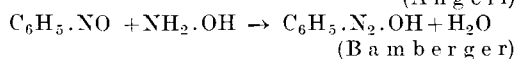
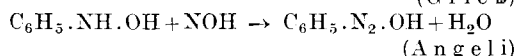
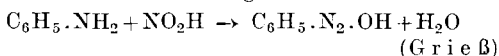
## Referate.

### II. 13. Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate.

Angelo Angeli. Neue Bildungsweise von Diazoverbindungen. (Berl. Berichte 37, 2390f. 25./6. [24./5.] 1904. Palermo.)

Der von F. und A. Angeli als Nitroxyl bezeichnete und als Dioxyammoniak, NH(OH)<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O, aufgefaßte Rest (?) NOH ist eine äußerst reaktionsfähige Substanz, die auf Phenylhydroxylamin nach der Gleichung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NHOH + NOH → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>.OH + H<sub>2</sub>O einwirkt unter Bildung von Diazohydrat, das bei Gegenwart von α-Naphtol in alkalischer Lösung weiter reagiert, wobei ein Azofarb-

stoff entsteht. Für die Bildung von Diazoverbindungen ergibt sich infolge der Angelischen Synthese das folgende interessante Schema, das keiner weiteren Erläuterung bedarf.



Bucherer.