

## Neue Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Trinkwasserversorgung.

Von Prof. Dr. J. TILLMANS, Frankfurt a. M.

Vortrag in der Fachgruppe Wasserchemie bei der Jahresversammlung des Hauptvereins in Essen am 11. Juni 1927.

(Eingeg. 11. Oktober 1927.)

In den Grundwässern kommen verschiedene störende, sowie Mörtel und Metalle angreifende Bestandteile vor. Störende Stoffe sind vor allem Eisen und Mangansalze, angreifende Bestandteile Kohlensäure, sowie in gewissem Sinne auch Sauerstoff. Die unangenehmen Störungen, welche solche Trinkwässer bei ihrem Gebrauche bereiten, sind meist von gewaltiger wirtschaftlicher Bedeutung. Daher ist eine umfangreiche Enteisenungs-, Entmanganungs- und Entsäuerungs-technik entstanden. Trotzdem diese Methoden im allgemeinen technisch gut durchgearbeitet sind, sind doch noch viele chemische Vorgänge bei der Enteisenung, Entmanganung, Entsäuerung, Vereisenung, Rostung teilweise oder ganz ungeklärt. Im Frankfurter Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie habe ich in den letzten Jahren mit verschiedenen Mitarbeitern eine Reihe von Forschungen über die chemischen und physikalisch-chemischen Vorgänge, die bei diesen Wasserverbesserungsverfahren vor sich gehen, unternommen. Der Aufforderung unseres Vorsitzenden folgend, berichte ich im Zusammenhange über die Ergebnisse dieser Arbeiten.

## I. Enteisenung.

Auf diesem Gebiete habe ich zusammen mit W. Seidenfaden<sup>1)</sup> eine Arbeit ausgeführt. Die Frage, von welchen Faktoren die Oxydationsgeschwindigkeit des Ferro-eisens abhängt, schien uns für die Enteisenungstechnik von erheblicher Bedeutung zu sein. Wir führten die Versuche in völliger Anpassung an die Trinkwasserverhältnisse durch und verwandten Pufferlösungen, bestehend aus Calciumhydrocarbonat und freier Kohlensäure, und zwar in Konzentrationen, wie sie in Trinkwasser vorkommen. Die Lösungen waren mit Sauerstoff gesättigt. Diesen Lösungen wurde darauf Ferrosulfat in solchen Mengen zugefügt, daß sich Eisengehalte ergaben, wie sie in der Natur in Wasser angetroffen werden. Die bei der Oxydation des Ferro-eisens zu Ferrihydrat freiwerdende Schwefelsäure vermochte die  $p_{\text{H}}$ -Werte nicht merklich zu verändern. Die Oxydation des Gesamt-eisens konnte ferner den Sauerstoffgehalt des Wassers nicht wesentlich unter die Sättigungsgrenze herabdrücken. Das Wasser blieb verschiedene Zeiten stehen. Jedesmal wurde der Gehalt an Gesamt-eisen, Ferro-eisen und Ferri-eisen kolorimetrisch bestimmt. In jeder Versuchsreihe war also alles konstant außer  $[\text{Fe}^{\cdot\cdot}]$ . Die  $p_{\text{H}}$ -Werte variierten in den verschiedenen Versuchsreihen. Das Ergebnis der in dieser Richtung ausgeführten zahlreichen Versuche war, daß die Oxydationsgeschwindigkeit in jedem Augenblick der vorhandenen Ferro-Konzentration und Hydroxylionen-Konzentration etwa geradlinig, oder was das-selbe heißt, der Wasserstoffionen-Konzentration umgekehrt proportional ist.

Den Einfluß des Sauerstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersuchten wir dann in der Weise, daß wir den Eisengehalt so steigerten, daß bei der

Oxydation des Ferro-eisens eine beträchtliche Menge des Sauerstoffes verbraucht wurde.  $[\text{H}^{\cdot}]$  wurde in jeder Versuchsreihe konstant gehalten und nach verschiedenen Oxydationszeiten Eisen in den verschiedenen Formen, sowie Sauerstoff bestimmt. Das Ergebnis war, daß die Geschwindigkeit der Reaktion in jedem Augenblicke der Konzentration des Sauerstoffes gerade proportional ist.

Die Oxydation von Ferro-eisen in natürlichen Wässern führt vielfach zu Ferri-hydrosol. Dem nachgeschalteten Filter fällt deshalb nicht nur die Aufgabe zu, das unlösliche Ferri-hydrogel zu entfernen, sondern auch das Sol in Gel überzuführen, was durch die von den Praktikern sogenannte „katalytische“ Wirkung der Filter geschieht. Wir untersuchten zunächst die Abhängigkeit der Überführung des Eisensols in Eisengel und stellten dabei fest, daß diese Umwandlung um so langsamer erfolgte, je höher die Wasserstoffionenkonzentration war. Dagegen erwies sich die Elektrolytkonzentration in den Grenzen, die bei natürlichen Wässern in Frage kommen, als ohne Einfluß.

Vielfach wird behauptet, daß bei der Enteisenung das feste Aufprallen der Wassertropfen und ihre Berührung mit zackigem Material auf die Ausscheidung des Eisens sehr förderlich wirke. Wir konnten in Parallelversuchen mit dünnem Eisensol in Lösungen, die keine Kohlensäure und andere flüchtige Stoffe enthielten, bei der Regnung des Wassers und dem alleinigen Stehen an der Luft keinen Unterschied finden. Die Wirkung auf die Eisenabscheidung wird deshalb eine mittelbare sein, indem durch das Aufprallen usw. die Kohlensäure leichter und gründlicher beseitigt, also die  $\text{H}^{\cdot}$ -Ionenkonzentration herabgesetzt wird, was sowohl die Oxydation beschleunigt, als auch das Ausflocken des Gels verbessert.

Man hat bisher als selbstverständlich vorausgesetzt, daß das vorhandene Eisen bei der Enteisenung nach der Lüftung quantitativ in die dreiwertige Form übergeführt sei. Unsere Versuche zeigten, daß das keineswegs der Fall zu sein braucht. Bei etwas beträchtlicheren Gehalten an Eisen und etwas höheren  $\text{H}^{\cdot}$ -Gehalten beansprucht die Oxydation sehr merkliche Zeiten. Es kann daher, wie nachstehende Zahlen dartun, sehr wohl, insbesondere bei geschlossenen Enteisenungsanlagen vorkommen, daß nach der Lüftung noch ein Teil des Eisens unoxydiert ist.

$\text{H}^{10-7}$	Freie $\text{CO}_2$	geb. $\text{CO}_2$	$\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ v. d. Oxyd. mg i. L.	Zeit (Stunden)	$\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ n. d. Oxyd. mg i. L.
1,94	54	41,7	6,5	2	2,6
2,57	36,4	21,2	8,4	4 $\frac{1}{4}$	1,5
1,30	38,6	41	2,3	1 $\frac{1}{2}$	1,2
1,50	40,2	41	4,5	2 $\frac{1}{2}$	0,30

Dem Filter fällt also offenbar nicht nur die Aufgabe zu, Ferrohydroxyd abzufiltrieren und Ferrihydrosol in Ferrihydrogel zu verwandeln, sondern in manchen Fällen muß es auch das unoxydierte Ferro-eisen aus dem Wasser entfernen.

Wir führten deshalb umfangreiche Versuchsreihen aus, um festzustellen, ob ein Filter hierzu imstande ist. Diese Versuche nahmen wir in der Weise vor, daß ein gut mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  verschlammtes Sandfilter in einen Glaszyylinder gebracht wurde. Durch das Filter floß aus einem Vorratsgefäß eine Lösung von

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation der Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Frankfurt a. M. (1923).

Ferrobicarbonat. Der Sauerstoff war sowohl von der Eisenlösung als auch von dem Filter streng ferngehalten, indem die ganze Apparatur unter Stickstoffatmosphäre gestellt und gehalten wurde. Es zeigte sich, daß man durch eine derartige Filtration aus einer Ferrobicarbonatlösung in derselben Weise das Eisen entfernen kann wie das Mangan bei der Entmanganung. Die Untersuchung des Filters auf Ferri- und Ferroeisen bestätigte, daß in der Tat das aus dem durchgelaufenen Wasser entfernte Ferroeisen sich unverändert in Ferroform im Filter wiederfand. Man kann also auch ohne jeden Sauerstoff ein Wasser enteisenen. Daß auch bei der Rostung dieser Vorgang der Ferroadsorption an Ferrihydrat stets vor sich geht, ergab die Untersuchung zweier Rostproben aus Wasserleitungsrohren. In der ersten fanden sich neben 36,92%  $Fe_2O_3$  29,082% FeO, in der zweiten neben 58,78%  $Fe_2O_3$  11,75% FeO.

## II. Entmanganung.

Der wesentliche Unterschied der Enteisenung gegenüber der Entmanganung liegt darin begründet, daß das Eisen schon bei der Lüftung oxydiert wird. Zwar hat das EnteisenungsfILTER noch eine sehr wertvolle Arbeit zu leisten, die es erst in vollen Maße verrichtet, wenn das Filter eingearbeitet, d. h. gut mit Eisenschlamm durchzogen ist. Immerhin tritt schon eine erhebliche Eisenabscheidung bei der Überführung des Ferroeisens in das Ferrihydrat durch die Lüftung ein. Ganz anders gestaltet sich die Entmanganung. Hier liegt die Wirkung ausschließlich im Filter. Eine Manganentfernung aus dem Wasser wird erst erreicht, wenn das Filter eingearbeitet ist, d. h. ganz mit Braunstein, dem Endprodukt der Manganoxydation, durchsetzt ist.

Ich habe in einem Vortrage auf der Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern im Jahre 1914 in München<sup>2)</sup> diese Verhältnisse zuerst ausführlich theoretisch behandelt und habe gezeigt, daß das chemische Verhalten des Mangan- und Ferroions bei der Oxydation durch Sauerstoff völlig verschieden ist. Nach den weiteren Erfahrungen, welche wir mittlerweile gemacht haben, kann man das Verhalten des Ferro- und Manganoions gegenüber dem Sauerstoff wie folgt charakterisieren: Das Ferroion zeigt bei allen Wasserstoffionenkonzentrationen eine wesentlich größere Tendenz zur Oxydation durch den Luftsauerstoff als das Manganoion. Bei denjenigen Wasserstoffstufen, welche für Trinkwasser in Frage kommen, also etwa  $pH = 6,5$  bis 8, wird Manganoion überhaupt nicht oxydiert, sondern es ist beständig. Erst in deutlich alkalischen Lösungen zeigt das zweiwertige Mangan ebenfalls ein erhebliches Bestreben, in Braunstein überzugehen. Indessen ist auch in alkalischen Stufen die Tendenz zur Oxydation wesentlich geringer als bei den Ferroverbindungen. Während man z. B. Ferrosalz in einem Wasser durch Alkalischmächen und Schütteln mit Luft quantitativ in Ferrihydroxyd verwandeln kann, konnte ich in Gemeinschaft mit H. Milden<sup>3)</sup> zeigen, daß es auch durch stundenlanges Luftdurchleiten in einer alkalisch gemachten Mangansalzlösung nicht gelingt, die Manganoverbindung quantitativ in Braunstein zu verwandeln. Es besteht also die Tatsache, daß man durch die Lüftung allein das in einem Wasser vorhandene Mangan nicht zu oxydieren vermag. Demgemäß muß also die ganze Wirkung der Entmanganung im Filter begründet liegen. Wie die Einarbeitung solcher Filter geschieht, habe ich schon in meinem genannten Vortrage auseinandergesetzt. Es treten wahrscheinlich nach und nach an den Materialien des Filters durch einfache Adsorption des durch hydrolytische Spaltung des Mangansalzes im Wasser stets vorhandenen Manganoxydrats, Manganoxydratüberzüge auf, die sich oxydieren, indem sie in Braunstein übergehen. Wenn dann nach längerer Zeit merkliche Braunsteinmengen im Filter vorhanden sind, so fängt das Filter an zu entmanganen. Worin nun die Wirkung des Braunsteins besteht, war bis dahin unklar. Durch Versuche mit sogenannten Liesegang'schen Ringen und andere Untersuchungen konnte ich zeigen, daß die Wirkung des Braunsteins auf einer glatten Spaltung der Manganverbindungen beruht,

<sup>2)</sup> Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 57, 260 [1914].

<sup>3)</sup> Ebenda 57, 496 [1914].

wobei das zweiwertige Mangan von dem Braunstein aufgenommen wird, wohingegen das mit dem Manganoion vorher verbundene Auion als freie Säure auftritt. Welcher Art die Bindung des zweiwertigen Mangans durch den Braunstein sein kann, wurde erörtert. Folgende Möglichkeiten können vorliegen: Es kann sich eine Mangano-Manganit-Verbindung bilden, also eine Art Salz, bei welcher der Braunstein als Säure, das Manganoxydrat als Base auftritt. Es kann ferner eine eigentliche Oxydation vorhanden sein, indem man die Annahme macht, daß von dem Braunstein Sauerstoff auf das Manganoxydrat übertragen wird. Der Braunstein hätte dann das Bedürfnis, sich zu reduzieren, das Manganoxydrat das Bedürfnis, sich zu oxydieren. Das beiderseitige Bestreben würde Befriedigung finden in der Bildung einer Oxydform des Mangans, die zwischen  $MnO$  und  $MnO_2$  liegt. Drittens könnte man die Annahme machen, daß eine reine Adsorption, also Oberflächenwirkung des Braunsteins vorliegt, und viertens bleibt endlich noch die Annahme der Bildung einer sogenannten festen Lösung zwischen Braunstein und Manganoxydrat, d. h. einer gegenseitigen Durchdringung dieser beiden festen Stoffe. Derartige gegenseitige Durchdringungen fester Stoffe sind vielfach beobachtet worden; die Bezeichnung „feste Lösung“ stammt von van 't Hoff.

Wenn so gezeigt wurde, daß die Wirkung der Entmanganung nicht wie bei der Enteisenung zum Teil in der Lüftung, sondern rein in der Wirkung des braunsteinhaltigen Filters begründet ist, so konnte ich auch zeigen, daß alle sonst angewandten Entmanganungsverfahren wie das Filtrieren über stückigen Braunstein, das Permutitverfahren und das Dresdener Verfahren ebenfalls auf der Wirkung des Braunsteins beruhen.

Wenn nun auch die Entmanganungstechnik heute hoch entwickelt ist, so sind doch die chemischen Vorgänge, die im EntmanganungsfILTER vor sich gehen, noch völlig ungeklärt. Die Vorgänge kann man in zwei Untergruppen teilen. Zunächst muß nach einer der eben gekennzeichneten Möglichkeiten eine Wegnahme des zweiwertigen Mangans durch den Braunstein erfolgen. Zweitens muß dieses vom Braunstein aufgenommene zweiwertige Mangan nun durch Sauerstoff zu Braunstein oxydiert werden, der nun erneut imstande ist, aus dem nachtretenden Wasser neue Mengen von Manganoxydrat zu entnehmen. Wird der Filterdruck durch das aufgenommene und in Braunstein verwandelte Mangan zu stark, so braucht nur der Überschuß weggespült zu werden, so daß das Filter dauernd wirksam bleiben muß. Eine in Gemeinschaft mit Paul Hirsch und Fritz Häffner<sup>4)</sup> ausgeführte Arbeit verfolgte den Zweck, Klarheit zu schaffen über die Vorgänge, welche bei der Bindung des Mangans durch Braunstein vor sich gehen. Es war zu entscheiden, welche der oben gekennzeichneten, theoretisch denkbaren Möglichkeiten vor sich geht.

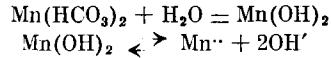
Bei dem größten Teil unserer Versuche war die Versuchsanordnung folgende: In  $CO_2$ - $NaHCO_3$ -Pufferlösungen von konstaterem  $H^+$  wurde  $MnSO_4$  zugegeben, dann soviel  $KMnO_4$ , daß durch die Umsetzung die gewünschte  $MnO_2$ -Menge entstand, und die gewünschte  $MnSO_4$ -Menge übrig blieb. Die bei der Umsetzung von  $KMnO_4$  und  $MnSO_4$  entstehende freie Schwefelsäure wurde berechnet und durch äquivalente Mengen Natronlauge unschädlich gemacht. Die Flaschen wurden einige Zeit im Schüttelapparat geschüttelt, und dann die in Lösung gebliebene  $Mn^{2+}$ -Menge bestimmt, um aus der Differenz zu ermitteln, wieviel Mn adsorbiert war. Die Bestimmung erfolgte bei kleinen Gehalten kolorimetrisch nach Tillmans-Milden<sup>5)</sup>, bei großen titrimetrisch nach Knorre-Beythien<sup>6)</sup>. Die Ergebnisse der Versuche waren folgende:

Während reine Oberflächenadsorptionen meist momentan verlaufen, beansprucht die Mn-Bindung an  $MnO_2$  eine gewisse Zeit. Meist war nach etwa einer Stunde der Endzustand erreicht. Die Versuche über den Temperatureinfluß ergaben, daß die Adsorption mit

<sup>4)</sup> Gas- u. Wasserfach 70, 25 u. 63 [1927], H. 2/3.

<sup>5)</sup> J. Tillmans, Die chem. Unters. v. Wasser u. Abwasser. Halle (Saale) 1915. Verlag Wilh. Knapp.

steigender Temperatur zunahm. Auch hier ist bei typischer Oberflächenadsorption das umgekehrte der Fall. Wir konnten dann weiter zeigen, daß nicht  $MnSO_4$  als solches, nicht  $Mn(HCO_3)_2$  und nicht  $MnCO_3$  vom  $MnO_2$  aufgenommen wird. Die Versuchsergebnisse ließen nur zwei Möglichkeiten übrig. Entweder wird Mangan als  $Mn(OH)_2$  oder als  $Mn^{++}$  Ion aufgenommen. Die noch zu besprechende Abhängigkeit der Aufnahme von der H-Ionenkonzentration ergab nun, daß es nur das Ion selbst sein konnte, welches aufgenommen wird. Wenn nämlich  $Mn(OH)_2$  aufgenommen würde, so müßte für das Ausmaß der Aufnahme die Menge von  $Mn(OH)_2$  maßgebend sein. Diese wächst aber mit dem Quadrate der  $[OH^-]$ , oder, was dasselbe sagt, umgekehrt proportional  $[H^+]^2$ , wie sich aus der nachstehenden Ableitung ergibt.



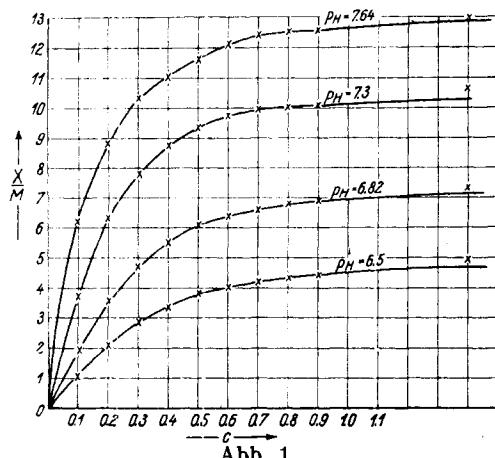
Nach dem Massenwirkungsgesetz muß gelten:

$$(Mn^{++}) \cdot (OH^-)^2 = k \cdot (Mn[OH]_2)$$

Da das Ausmaß der Manganaufnahme aber  $p_H$  proportional war (siehe unten), blieb nur die Annahme, daß das Ion aufgenommen wird.

Wir konnten weiter zeigen, daß es sich bei der Aufnahme von  $Mn^{++}$  an  $MnO_2$  um typische Gleichgewichtszustände handelt. Durch Verdünnung ging die Aufnahme auf den Betrag zurück, den eine Lösung, welche diese Verdünnung von Anfang an aufwies, zeigte.

Die gefundene Abhängigkeit der aufgenommenen Mangangehälfte von der Manganoendkonzentration zeigt, daß das ganze Verhalten der Aufnahme des zweiwertigen Mangans durch  $MnO_2$  in diejenigen Vorgänge einzurichten ist, welche man mit dem Namen Adsorption belegt. Trägt man die adsorbierte  $Mn^{++}$ -Menge auf der X-Achse eines Koordinationssystems, die Manganoendkonzentration auf der Y-Achse auf, so erhält man Kurven, welche den typischen Verlauf der Adsorptionskurven zeigen. Von der angewandten  $MnO_2$ -Menge erwies sich die Adsorption in der Weise abhängig, daß der Quotient aus adsorbiertem Menge und Adsorbensmenge  $\left(\frac{x}{m}\right)$  für gleiche Mn-Endkonzentration in der Lösung konstant war. (Abb. 1.)



Die Gleichung der Adsorptionsisotherme lautet

$$\frac{x}{m} = a \times c^p$$

Darin bedeutet  $x$  adsorbierte Menge,  $m$  Adsorbensmenge,  $c$  Endkonzentration an Adsorbat,  $a$  und  $p$  sind Konstanten. Logarithmiert man, so ergibt sich:

$$\log \frac{x}{m} = \log a + \frac{1}{p} \log c$$

$\log \frac{x}{m}$  und  $\log c$  müssen also in linearer Beziehung stehen. Das ist auch annähernd der Fall, wie die Abbildung 2 zeigt. Die erhaltenen Linien sind zwar nicht ganz gerade, sondern leicht gekrümmt, doch ist dies bei den meisten sonstigen Adsorptionen ebenso. Es liegt daran, daß die oben genannte Formel nur annähernd, aber nicht streng richtig ist.

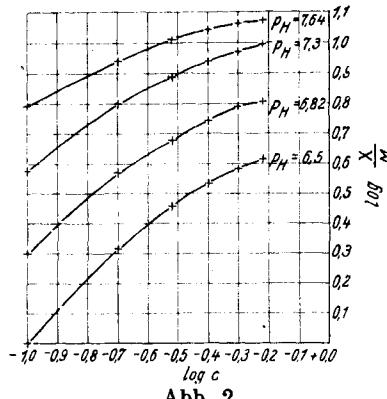


Abb. 2.

Um die Abhängigkeit von  $p_H$  zu ermitteln, führten wir eine große Zahl von Untersuchungen bei  $p_H$ -Stufen aus, wie sie in natürlichen Wässern vorkommen (6,5 bis 7,8). Wenn wir nun aus den Versuchsergebnaten die  $\frac{x}{m}$ -Werte für gleiches  $c$  bei verschiedenem  $p_H$  berechnen, und auf der X-Achse eines Koordinatensystems die  $\frac{x}{m}$ -Werte, auf der Y-Achse die  $p_H$  auftragen, so ordnen sich die erhaltenen Punkte eindeutig zu geraden Linien. (Siehe Abb. 3.) Hieraus folgt die überraschende

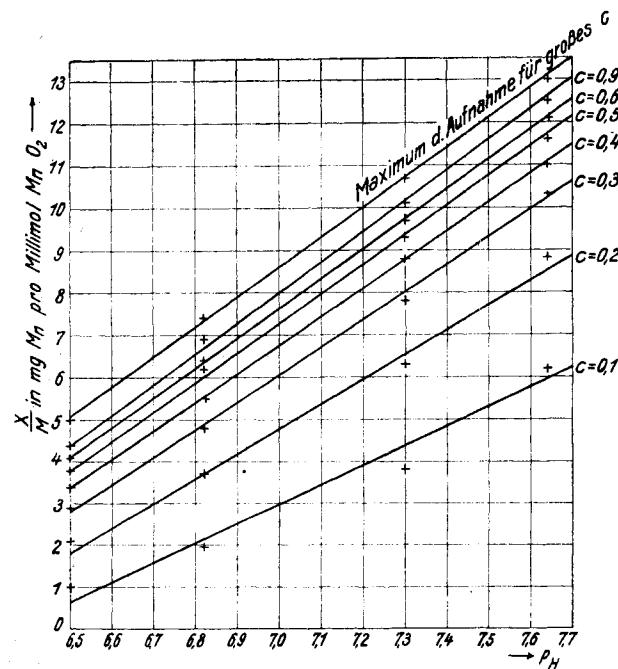


Abb. 3.

Tatsache, daß die Adsorption pro Einheit Braunstein gerade proportional dem Logarithmus der H-Ionenkonzentration ist. Was sich daraus über die Form, in der das zweiwertige Mangan aufgenommen wird, entnehmen läßt, ist schon ausgeführt.

Zusammenfassend kann man also über die bei der Mn-Aufnahme in einem  $MnO_2$ -Filter vor sich gehenden physikalisch-chemischen Vorgänge folgendes sagen: Es handelt sich um Adsorptionen. Das folgt einmal daraus, daß die Aufnahme nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen erfolgt, aber auch daraus, daß die auf-

genommene Mn-Menge von der Manganendkonzentration nach Maßgabe der Adsorptionsisotherme abhängig ist.

Bekanntlich faßt man unter dem Namen Adsorption sehr verschiedenartige Vorgänge zusammen. Die einen haben fast rein physikalischen Charakter, wie z. B. die Adsorption von Argon an Kohle, bei der die Bindung in erster Linie durch die Oberflächenspannung bewirkt wird. Dem stehen andere Adsorptionen gegenüber, bei denen ganz ausgeprägte chemische Wirkungen vorhanden sind, wie z. B. der vielfach als Adsorption angesehene Austausch von Kationen durch Permutit. Aus verschiedenen Resultaten unserer Versuche muß geschlossen werden, daß die Adsorption des zweiwertigen Mangans an  $MnO_2$  zur zweiten Gruppe der Adsorptionen gehört. Wir versuchten nämlich vergeblich mit verschiedenen anderen stark wirkenden Adsorbentien wie Tierkohle, Ton, kolloidale Kieselsäure eine Bindung von zweiwertigem Mangan zu erreichen. Es muß also eine spezifische chemische Verwandschaft bei der Bindung von zweiwertigem Mangan an  $MnO_2$  eine Rolle spielen. Typische Oberflächenadsorptionen verlaufen meist momentan und fallen ab mit steigender Temperatur. Bei unseren Versuchen brauchte die Adsorption merklich Zeit und stieg mit der Temperatur an. Außerdem kommen wir zu der Auffassung, daß Manganion adsorbiert wird gegen Austausch von H-Ionen, was doch als chemische Umsetzung angesprochen werden muß. Der Vorgang ist also in die Reihe der polaren oder Austauschadsorptionen<sup>6)</sup> zu stellen.

Wir kommen also auf Grund unserer Untersuchungen zu dem Schluß, daß wir von den eingangs erwähnten vier Möglichkeiten für die Bindung des zweiwertigen Mangans an  $MnO_2$  die Oxydation zu  $Mn_2O_3$  und die Bildung der festen Lösungen von Mangano- und Manganoxyd auszuscheiden haben. Dahingegen liegt fraglos ein Adsorptionsvorgang vor, bei dem aber gleichzeitig chemische Kräfte entfaltet werden. Deshalb spielt wohl eine Art Manganomanganitbildung eine Rolle.

### III. Angreifende Wirkung des Trinkwassers auf eiserne Röhren.

Für die Betrachtung dieses Problemes haben wir zunächst zu unterscheiden zwischen sauerstofffreiem und sauerstoffhaltigem Wasser. Liegt sauerstofffreies Wasser vor, so erfolgt bei angreifender Beschaffenheit des Wassers eine Vereisung des Wassers in Berührung mit eisernen Röhren; sauerstoffhaltige Wässer bringen Rostung hervor.

#### 1. Vereisung in sauerstofffreiem Wasser.

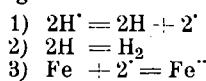
Über das Verhalten von sauerstofffreiem Wasser in Berührung mit Eisen habe ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit B. Klarmann<sup>7)</sup> eine umfangreiche Experimentalarbeit veröffentlicht. Unsere wichtigsten Befunde waren folgende: Ob ein Wasser in der Praxis als eisenlösend anzusehen ist, dafür kommt es vor allem auf die Geschwindigkeit der Eisenlösung an. Man hat also den Vorgang der Eisenlösung nicht statisch, sondern kinetisch zu betrachten. Wenn die Geschwindigkeit des Vorganges so gering ist, daß innerhalb 24 Stunden praktisch belanglose Eisenmengen gelöst werden, so ist das Wasser praktisch nicht eisenlösend, weil es bis dahin verbraucht ist.

Das Studium der Geschwindigkeit des Eisenlösungs vorganges ergab, daß diese, wie zu erwarten, proportional der gebotenen Eisenoberfläche, ferner aber in jedem Augenblick der Wasserstoffionenkonzentration gerade proportional war.

<sup>6)</sup> Freyndlich, Kapillarchemie, Leipzig 1922, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., S. 276 ff.

<sup>7)</sup> Ztschr. angew. Chem. 36, 12–15 [1923].

Nach dem Massenwirkungsgesetz, das allerdings für viele heterogene Reaktionen nicht gilt, sollte man eine Abhängigkeit von dem Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration erwarten, da auf je ein  $Fe^{++}$  zwei H-Ionen entladen werden. Man muß sich daher die bei der Eisenlösung auftretenden Vorgänge in drei Teilvergänge zerlegt denken.



Teilvorgang 2 und 3 verlaufen offenbar mit sehr großer Geschwindigkeit. Der Teilvorgang 1, die Entladung der Wasserstoffionen, wäre es dagegen, welcher langsamer verläuft und die Reaktionsgeschwindigkeit des ganzen Vorganges bestimmt. Damit wird dann auch die Abhängigkeit von der einfachen Potenz der Wasserstoffionen völlig verständlich.

Der Zusammenhang mit der kalkaggressiven Kohlensäure ist folgender: Die Wässer der Kurve haben bis zu 100 mg gebundener Kohlensäure eine so geringe Wasserstoffionenkonzentration, daß die Eisenlösung praktisch nicht in Betracht kommt. Erst bei hohen H-Ionenkonzentrationen, bei denjenigen Wässern der Kurve, die erheblich über 100 gebundene Kohlensäure hinausgehen, kann die Lösungsgeschwindigkeit Werte erreichen, die praktisch unangenehm werden können. Im übrigen hängt die Lösungsgeschwindigkeit nicht nur von der Wasserbeschaffenheit, sondern auch von der Art des Rohrnetzes in dem Sinne ab, daß bei Vorhandensein von viel Eisen auf verhältnismäßig wenig Wasser, praktisch also bei engen Rohren, die Lösungsgeschwindigkeit eine immer größere wird. Ganz allgemein kann man sagen, daß bei normalen Rohrnetzverhältnissen ein Wasser mit einer  $[H^+]$  von etwa  $0,2 \times 10^{-7}$ , nicht eisenlösend ist. Bemerkenswert ist, daß bei der Neutralität des Wassers praktisch schon recht bemerkbare Geschwindigkeiten für die Eisenlösung vorhanden sind.

Ein Wasser braucht durchaus nicht eisenhaltig zu werden, um eisenlösend zu sein. Es kommt hierbei sehr auf die Geschwindigkeit des Wassers im Rohrnetz an. Der Eisengehalt des Wassers und die allmähliche Auflösung des Rohres sind Dinge, die klar unterschieden werden müssen.

Die in der Praxis vielfach beobachtete Tatsache, daß ein Wasser in engen Rohren viel stärker vereisent als in weiten, ist dadurch zu erklären, daß, trotzdem entsprechend der größeren Oberfläche sich mehr Eisen in weiten Rohren löst als in engen, dieses gelöste Eisen sich bei weitem Rohr in viel mehr Wasser löst. Nachstehende Tabelle erläutert dies in anschaulicher Weise.

1 m langes Rohrstück . . .	Rohr von 50 cm Ø	Rohr von 5 cm Ø
Die dem Wasser sich darbietende Eisenfläche ( $cm^2$ )	31400	3140
Wassermenge in Litern . . .	785	7,85
Absolute gelöste Eisenmenge (in einer bestimmten Zeit) . . .	a	a
Eisengehalt im Liter Wasser	a	$10 \times 7,85 = 78,5$

Hieraus ergibt sich, daß trotzdem im weiteren Rohre eine 10fach größere absolute Eisenmenge gelöst ist, diese sich in der 100fach größeren Wassermenge verteilt, so daß im Wasser des engen Rohres trotzdem der 10fach höhere Eisengehalt vorhanden ist.

#### 2. Die Rostung.

Mit dem Verhalten sauerstoffhaltigen Wassers gegen eiserne Rohre habe ich mich in Gemeinschaft mit P. Hirsch und W. Weintraud<sup>8)</sup> eingehend befaßt. Von den zahllosen Untersuchungen über Rostung sollten sich unsere Untersuchungen dadurch unterscheiden, daß wir die Betrachtung der Probleme einmal auf die Verhältnisse beim Trinkwasser beschränkten, ferner aber auch vor allem die Probleme vom Standpunkte der Wasserbeschaffenheit beleuchten wollten. Unser Hauptziel war, aus der Beschaffenheit des Trinkwassers die Frage beantworten zu können, ob in eisernen Röhren Schwierigkeiten durch Rostung und Wassertrübung auftreten müssen.

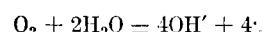
<sup>8)</sup> Gas- u. Wasserfach 70, 845 [1927].

Wir haben zunächst die Theorie des Rostvorgangs erörtert und zwar sowohl den Rostmechanismus, als auch die Rostgeschwindigkeit. Der Rostvorgang besteht aus drei Phasen. Die erste ist die Eisenlösung. Durch den Sauerstoff wird das gelöste Ferroion oxydiert. (2. Phase). Die dritte Phase besteht dann darin, daß das Ferriion sich mit OH<sup>-</sup>-Ionen unter Bildung des unlöslichen Eisenhydrates (Rost) vereinigt.

Unsere Versuche betrafen den Einfluß der pH-Werte auf die Rostgeschwindigkeit. Wir bereiteten Pufferlösungen aus NaHCO<sub>3</sub> und freier Kohlensäure von bestimmten pH-Werten, schwankend von Stufe 5 bis 8,5. In die Lösungen brachten wir chemisch reinen Eisendraht (Klavierdraht) und bestimmten den Eintritt der Rostung und die nach bestimmter Zeit gebildeten Rostmengen sowie die elektrischen Potentiale. Der Sauerstoffgehalt wurde sowohl bei der Sättigungsgrenze gehalten, als auch variiert. Die Versuche führten wir sowohl in ruhender wie bewegter Flüssigkeit aus. Bei den Versuchen mit bewegter Flüssigkeit wurde mit Hilfe einer besonderen Apparatur ein konstanter Gasstrom eines Gemisches von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure dauernd durch die Versuchsflüssigkeit geleitet.

Das Ergebnis dieser Versuche war außerordentlich überraschend. Wie oben auseinandergesetzt, ist die Geschwindigkeit der Eisenlösung in sauerstofffreien Wässern in jedem Augenblick der Wasserstoffionenkonzentration gerade proportional. In diesem System bringt der Sauerstoff eine völlige Revolution hervor, denn das Ergebnis unserer Versuche war, daß pH ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rostung war. Welche Wasserstoffstufe, die in natürlichen Wässern vorkommen kann, wir auch immer anwandten, immer waren die gebildeten Rostmengen und die Potentiale etwa die gleichen.

Oben wurde erläutert, daß die Entladung der H<sup>+</sup>-Ionen der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Ist Sauerstoff vorhanden, so tritt, wie man leicht äußerlich erkennen kann, eine Entladung von H<sup>+</sup>-Ionen nicht auf. Wir nehmen daher an, daß der Entladungsvorgang ersetzt wird durch die Reaktion



Diese Reaktion liefert also die für den Übergang von Eisen in Eisen-Ionen notwendigen positiven Ladungen. Da sie aber offenbar schnell verläuft, bedingt sie nicht mehr die Geschwindigkeit der Reaktion, womit diese von pH unabhängig wird.

Die allen Praktikern bekannte Tatsache, daß eine saure Beschaffenheit des Wassers an Eisenrohren viel schlimmere Zerstörungen hervorbringt, wenn das Wasser gleichzeitig sauerstoffhaltig, als wenn es sauerstofffrei ist, steht hiermit in nahem Zusammenhang. Der Lösungsvorgang sauerstoffhaltigen Wassers ist, wie die obigen Darlegungen zeigen, nicht mehr derselbe, wie in sauerstofffreiem Wasser. Er ist wesentlich beschleunigt. Dazu kommt, daß auch die Eisenlösung durch Ausbildung von Lokalelementen zwischen dem Eisen und dem an bestimmten Stellen angehäuften Rost stark vergrößert werden kann und ferner, daß der elektrolytische Lösungsdruck des Metalls durch die dauernd ausgefallenen Ferro-Ionen auf etwa derselben Höhe bleibt und sich nicht durch zunehmenden Ferrogehalt abbremst. Mäßige Mengen von Sauerstoff verstärken also die Korrosion.

Eine Steigerung des Sauerstoffgehaltes wirkt jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze rostfördernd, nämlich nur bis zu dem Punkte, wo der Sauerstoff passivierend wirkt. Mit Passivierung bezeichnet man die Erscheinung, daß die Potentiale eines unedlen Metalls wesentlich edler werden, was wahrscheinlich mit einer Sauerstoffbeladung der Oberfläche zusammenhängt. Bei passiviertem Eisen tritt eine Verminderung oder ein gänzliches Aufhören der Rostung

ein. Wir fanden, daß eine indirekte Abhängigkeit der Rostung von pH insofern festzustellen ist, als bei beträchtlichen Sauerstoffgehalten des Wassers eine Passivierung des Eisens um so eher eintritt und um so beständiger ist, je höher pH ist. Stets ergab sich ferner, daß die Passivierung in bewegten Flüssigkeiten viel schneller eintritt und viel dauerhafter ist als in stehenden. Das hängt offenbar mit der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs zur Eisenoberfläche zusammen. Hierin findet die vielfach in der Praxis beobachtete Tatsache ihre Erklärung, daß ein Wasser in Hauptrohren, in denen das Wasser dauernd in Bewegung ist, nicht oder kaum Rostungen bewirkt, während in Endrohren oder nach längerem Stehen des Wassers in Rohren, z. B. über Nacht, das Wasser sehr oft eine rostige Beschaffenheit annimmt. Von praktischer Bedeutung ist auch die Feststellung, daß, wie das nach den oben erwähnten Ergebnissen über die Oxydationsgeschwindigkeit von Fe<sup>2+</sup> nicht anders zu erwarten ist, bei alkalischer Stufe (etwa 8) immer alles gelöste Eisen als Rost niedergeschlagen und praktisch Ferro nicht vorhanden ist. Ganz anders liegen die Dinge bei sauren Stufen (5,0), bei denen infolge der wesentlich geringeren Oxydationsgeschwindigkeit erhebliche Mengen des in Lösung gegangenen Eisens noch nach langer Zeit in Ferroform vorliegen können. Daneben ist natürlich immer ein Teil des Eisens auch in Rost übergegangen.

### 3. Die rostschutzverhindernde Kohlensäure.

In den vorstehenden Ausführungen wurde also gezeigt, daß die Rostgeschwindigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration unabhängig ist, jedenfalls innerhalb derjenigen Wasserstoffstufen, die für Trinkwasser in Frage kommen können. Bei gleichen Sauerstoffgehalten war der Rostangriff etwa derselbe, gleichgültig, ob die Stufe 8,3 oder 6 vorlag.

Dieses Ergebnis ist für den Praktiker zunächst außerordentlich auffallend. Ich brauche nur daran zu erinnern, daß es seit Jahrzehnten bekannt ist, daß man den Rostangriff und die dauernde Trübung eines Wassers im Rohrnetz unterbinden kann, wenn man das Wasser entsäuert. Diese Entsäuerung geschieht bekanntlich entweder durch alkalische Zuschläge (Kalk, Soda oder Natronlauge) oder durch Lüftung des Wassers, wobei die gasförmige Kohlensäure entweicht, oder indem man das Wasser durch ein Marmorfilter hindurchtreten läßt, wobei der Marmor von der freien Kohlensäure des Wassers gelöst und in Calciumbicarbonat verwandelt wird. An der Tatsache, daß man durch diese Behandlung eines aggressiven Wassers die Rostlust des Wassers praktisch beseitigen kann, besteht nicht der leiseste Zweifel. In Hunderten und Aberhunderten von Fällen hat sich dieses Ergebnis immer wieder gezeigt. Die einleuchtendste Erklärung der Wirkung der Entsäuerung wäre, daß durch die Entsäuerung die H<sup>+</sup>-Konzentration stark herabgesetzt wird. Nun fanden wir aber, daß die Herabsetzung der H<sup>+</sup>-Konzentration, wie sie durch die Entsäuerung entstehen würde, für den Rostangriff gleichgültig ist, indem sie auf die Rostgeschwindigkeit keinen Einfluß hat. Worin besteht nun die Wirkung einer solchen Entsäuerungsanlage, wenn sie nicht auf der Herabsetzung der Wasserstoffionen-Konzentration beruht?

Für die Beantwortung dieser Frage muß man sich zunächst daran erinnern, daß die Zusammensetzung der natürlichen Wässer insofern wesentlich von den Lösungen, mit denen in den oben geschilderten Versuchen gearbeitet wurde, abweicht, als in dem natürlichen

Wasser die Bicarbonate nur in sehr seltenen Fällen als Natriumbicarbonat vorliegen, vielmehr in erster Linie in Form von Calciumhydrocarbonat vorhanden sind. Natürliche Wässer enthalten also fast immer erhebliche Mengen von Calciumionen. Man wird so zu dem Schlusse gedrängt, daß in dem Gehalt der natürlichen Wässer an Calcium-Ion noch ein sehr wesentlicher Bestandteil vorliegt, der in irgendeiner Weise die für die Rostgeschwindigkeit maßgebenden Verhältnisse beeinflußt.

Über den Angriff der natürlichen Wässer auf Eisenrohre haben sich nun im Laufe der letzten 15 Jahre Anschauungen entwickelt, die an den Begriff der aggressiven Kohlensäure gebunden sind. Es sei hier gleich vorweg bemerkt, daß wir den Beweis erbringen konnten, daß bei natürlichen Wässern die sogenannte aggressive Kohlensäure für die Frage der Rostungen eine ausschlaggebende Bedeutung besitzt. Deshalb ist es nützlich, die historische Entwicklung des Begriffs der aggressiven Kohlensäure ausführlich zu erläutern.

Im Jahre 1912 veröffentlichte ich mit Heublein im Gesundheits-Ingenieur Nr. 35 eine Arbeit, betitelt „Über die kohlensauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer“. In Frankfurt a. M. ist ein Wasserleitungswasser vorhanden, das sogenannte Stadtwaldwasser, über dessen Beschaffenheit und Verbesserung durch Marmor Scheelhaase ausführlich berichtet hat; es enthält etwa 30 mg freie Kohlensäure im Liter. Dieses Wasser griff den aus Zementbeton hergestellten Behälter, in den es eingeleitet wurde, heftig an. Es griff ferner die eisernen Rohrleitungen heftig an und die mit diesem Wasser versorgten Stadtteile klagten dauernd über Rosttrübungen des Wassers. Nachdem man erkannt hatte, daß die Ursache wohl in dem Kohlensäuregehalt des Wassers zu suchen sei, erschien es außerordentlich auffallend, daß aus anderen Städten Berichte kamen, wonach Wässer, die einen viel höheren Gehalt an Kohlensäure aufwiesen, gar keine angreifenden Eigenschaften zeigten. Wir stellten fest, daß der Unterschied zwischen angreifenden und nicht angreifenden Wässern mit gleichem Kohlensäuregehalt in dem gleichzeitigen Gehalt an gebundener Kohlensäure zu suchen ist. Es konnte gezeigt werden, daß zu jedem Gehalt an gebundener Kohlensäure eine ganz bestimmte Menge freier Kohlensäure gehört, welche die zugehörige Kohlensäure genannt wurde, die dazu dient, das Calciumbicarbonat in Lösung zu halten. Wird diese zugehörige Kohlensäure fortgenommen, so ist das Calciumbicarbonat nicht mehr beständig. Es zerstetzt sich je nach dem vorliegenden Härtegrad in längerer oder kürzerer Zeit, indem es einen Teil des kohlensauren Kalkes in unlöslicher Form abscheidet unter Abspaltung der sogenannten „halbgebundenen Kohlensäure“ in Form von freier Kohlensäure. Es liegt, mit anderen Worten, zwischen der gebundenen Kohlensäure in Form von Calciumbicarbonat und der freien Kohlensäure ein ganz bestimmtes Gleichgewicht vor. Die Resultate wurden in Form einer Kurve zur Darstellung gebracht, die den zu jedem Gehalt an gebundener Kohlensäure zugehörigen Gehalt an freier Kohlensäure festlegt. Betrachtet man nun den Angriff eines Wassers auf kohlensaurenkalkhaltige Mauerwerke, wie Hochbehälter usw., so ist es klar, daß die zugehörige Kohlensäure keinen kohlensauren Kalk zu lösen vermag, da bei Vorliegen nur der zugehörigen Kohlensäure Kalksättigung im Wasser schon erreicht ist. Enthält aber ein Wasser neben der gebundenen Kohlensäure mehr als die zugehörige Kohlensäure, so kann der Überschuß zum Teil angreifend wirken. Wir prägten daraufhin den Begriff der „aggressiven Kohlensäure“, indem nur der Teil, der kohlensauren Kalk zu lösen vermag, aggressive Kohlensäure genannt wurde. Für die Zerstörung von Hochbehältern, Kanälen und sonstigen Bauwerken war damit Klarheit geschaffen.

Nun war es außerordentlich auffallend, daß bald nach dem Erscheinen unserer Arbeit fast alle Praktiker den Begriff der kalkaggressiven Kohlensäure mit dem der eisenaggressiven Kohlensäure identifizierten. Die Praktiker beobachteten, daß ein Wasser, welches keinen kohlensauren Kalk zu lösen vermag, auch in eisernen Rohren keine nennenswerte Rostung ausbildete und daß in solchen Fällen das Wasser stets ohne Rost-

trübungen blieb. Diese Ansicht war vom wissenschaftlich-chemischen Standpunkt aus zunächst nicht zu erklären. Es war nicht einzusehen, warum die freie Kohlensäure, die keinen Kalk zu lösen vermag, nicht doch Eisenlösung bewirken könnte. Da aber die Ansicht der Praktiker wohl auf sehr sorgfältigen Beobachtungen der Praxis aufgebaut war, so mußte sie offenbar richtig sein, und es entstand nun die Frage, wie man sich die Verhältnisse chemisch zu deuten habe. In einem auf der Naturforscherversammlung im Jahre 1912 gehaltenen Vortrage<sup>9)</sup> versuchte ich folgende Erklärung zu geben: Ich führte aus, daß zunächst die zugehörige Kohlensäure das Eisen angreifen würde unter Bildung von Eisenbicarbonat. Sobald dies aber geschehen sei, also ein Teil der zugehörigen Kohlensäure in Ferrobicarbonat übergeführt sei, stimmten die oben erwähnten Gleichgewichtsverhältnisse für freie und gebundene Kohlensäure nicht mehr. Die Folge müßte also sein, daß das nun an kohlensaurem Kalk übersättigte Wasser kohlensauren Kalk ausfallen ließe. Es wurde vermutet, daß diese Ausfällung des kohlensauren Kalkes in der Weise geschehe, daß der kohlensaure Kalk sich an der Rohrwandung niedersetze, somit nach einiger Zeit eine fest haftende Schutzschicht von kohlensaurem Kalk sich auf dem Rohre bildet. Diese verhindere nun eine weitere Berührung des metallischen Eisens mit dem Wasser, womit dann natürlich die Rostbildung und Trübungen des Wassers aufhören müßten.

Im Jahre 1914 untersuchte ich das Wasser eines süddeutschen Wasserwerkes, welches einen beträchtlichen Gehalt an freier Kohlensäure bei verhältnismäßig hoher Carbonathärte hatte. Das Wasser war bezüglich gebundener und freier Kohlensäure gemäß unserer Kurve gerade im Gleichgewicht. Sehr auffallend war nun, daß dieses sauerstofffreie Wasser im Rohrnetz sehr stark vereisente. Es wurden Eisengehalte bis zu 28 mg Fe im Wasser an verschiedenen Stellen des Netzes gefunden. Das schien der oben genannten Erklärungsmöglichkeit zu widersprechen. Einige Jahre darauf veröffentlichte Noll<sup>10)</sup>, Hamburg, einen ähnlichen Befund. Auch Klut<sup>11)</sup>, Berlin, hat nach seinen Angaben mehrfach ähnliche Fälle beobachtet. Es handelte sich in allen Fällen um sauerstofffreie Wässer, welche im Rohrnetz stark vereisenten, trotzdem die gebundene Kohlensäure mit der freien im Gleichgewicht war, also keine aggressive Kohlensäure vorhanden war. In all diesen Fällen war es offensichtlich nicht zur Ausbildung dieser Schutzschicht gekommen. Klut<sup>12)</sup> vertritt nun neuerdings ebenfalls die Schutzschichttheorie, wie sie von mir im Jahre 1912 in Münster zuerst erläutert wurde. Er glaubt nur, daß der Sauerstoff dabei von Bedeutung ist. In sauerstoffhaltigen Wässern, so nimmt Klut an, tritt die Bildung der Schutzschicht ein, während in sauerstofffreien Wässern die Einstellung des neuen Gleichgewichtes unter Ausfallen von kohlensaurem Kalk versagt.

Folgende Versuche brachten uns Aufklärung.

Wir stellten zwei Wässer aus Calciumbicarbonat und freier Kohlensäure her, eines mit aggressiver Kohlensäure und eines im Gleichgewicht. Das erste hatte 30 mg freie und 26 mg gebundene Kohlensäure, das zweite 97 mg gebundene Kohlensäure und 22 mg freie Kohlensäure. In die Wässer wurde wieder

<sup>9)</sup> Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 56, 348 [1913].

<sup>10)</sup> Gesundheitsing. 40, 22 [1917]: „Zur Frage der Enteisung und Wiedervereisung des Wassers.“

<sup>11)</sup> Die Unters. des Wassers an Ort und Stelle. J. Springer 1922, 4. Aufl.

<sup>12)</sup> Gas- u. Wässerfach 69, 463 [1926].

Klavierdraht eingehängt, die auftretenden Erscheinungen beobachtet und die Potentiale gemessen. Alle 24 Stunden wurde die Flüssigkeit abgehebert und durch neues Wasser derselben Zusammensetzung ersetzt. In dem abgeheberten Wasser wurde das Eisen in Ferro- und Ferriform bestimmt.

Bei diesen Versuchen ergaben sich nun außerordentlich charakteristische Erscheinungen. Das aggressive Wasser wurde bald rosttrübe, nach jedem Wasserwechsel wurde es wieder rosttrübe. Immer waren beträchtliche Rostmengen im Wasser vorhanden. Der Rost war weich und fiel bei leichter Berührung des Gefäßes schon vom Drahte ab.

Ganz andere Resultate erhielten wir bei dem Wasser ohne aggressive Kohlensäure. Hier trat ebenfalls nach Einhängen des Drahtes Rosttrübung des Wassers auf. Schon das Wasser des zweiten Tages war aber viel weniger getrübt. Die Trübungen der täglich erneuerten Wasser wurden rasch geringer und verschwanden bald ganz. Der am Draht gebildete Rost hatte eine ganz andere Beschaffenheit als der Rost des anderen Drahtes aus dem Wasser mit aggressiver Kohlensäure. Jener war hellrot und fest auf dem Draht haftend, dieser dunkelbraun, weich und leicht abfallend. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß im zweiten Falle der Rost überall mit kohlensaurem Kalk durchsetzt war, der den Rost fest auf den Draht kittete.

Sehr bemerkenswert war auch der Befund, daß die gemessenen Potentiale in beiden Fällen die gleichen

waren. Sie lagen bei beiden Versuchen gleich unedel, bei etwa —700 Millivolt, gegen die Kalomelektrode gemessen. Das bedeutet, daß das Bestreben zu rosten bei dem Draht, in dem Wasser ohne aggressive Kohlensäure dasselbe war wie bei dem Draht im Wasser mit aggressiver Kohlensäure. Da aber in Wasser ohne aggressive Kohlensäure infolge der Ausbildung der Schutzschicht eine Berührung von Eisen mit Wasser kaum noch in Frage kommt, so kann sich in diesem Falle das Bestreben zu rosten nicht mehr betätigen.

Es bildet sich also bei Gegenwart von Sauerstoff in Wässern, die im Gleichgewicht von gebundener zu freier Kohlensäure sind, eine Schutzschicht von kohlensaurem Kalk und Rost auf dem Eisen aus, und darauf beruht es, daß der Angriff bald zum Stillstande kommt, derartige Wässer also unaggressiv gegen Eisen sind.

Der ganze Überschuß über die zugehörige Kohlensäure der Kurve ist dabei bedenklich. Da dieser Überschuß aber nicht selbst das Eisen angreift, sondern nur die Ausbildung des Rostschutzes verhindert, so nennen wir den Überschuß über die zugehörige Kohlensäure der Kurve die *rostschutzverhindrende Kohlensäure*.

Daß dieser Rostschutz bei Sauerstoffabwesenheit nicht zustande kommt, vielmehr nur bei Sauerstoffgegenwart eintritt, kann verschiedene Ursachen haben. Wir studieren eben den Mechanismus der Reaktion und werden über unsere Ergebnisse später berichten.

[A. 114.]

## Untersuchungen über Ammoniak-Kohlensäure-Verbindungen (Hirschhornsatz), insbesondere Ammoniumbicarbonat als Triebmittel beim Backen<sup>1)</sup>.

Von THEODOR PAUL

nach Versuchen mit MAX LANDAUER und FRIEDRICH KRÜGER.

(Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.)

(Eingeg. 19. August 1927.)

Inhalt: I. Allgemeines über Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen. — II. Untersuchungen über die Dissoziation der Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen in der Gasphase. — III. Backversuche unter Verwendung von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen als Triebmittel. — IV. Die Bezeichnung „Hirschhornsatz“ als Sammelbegriff für Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen. a) Herstellung und Untersuchung der durch trockene Destillation von Hirschhorn gewonnenen Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen. b) Untersuchung von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen des Handels (Hirschhornsatz). c) Schlußfolgerungen.

Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen finden als Triebmittel beim Backen umfangreiche Verwendung. Da es sehr verschiedene Verbindungen aus Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser gibt (vgl. Tab. 1), erschien eine Untersuchung über die Eignung der einzelnen Salze für Backzwecke wünschenswert. Im Handel befinden sich für den vorgenannten Zweck die Präparate unter der volkstümlichen Bezeichnung „Hirschhornsatz“, die von der Herstellung aus Hirschhorn und anderen tierischen stickstoffhaltigen Abfällen, wie z. B. Knochen, Horn, Hufen, Leder, in früheren Zeiten herührte. Die Zusammensetzung des fabrikmäßig auf verschiedenen Wegen hergestellten „Hirschhornsatzes“ ist recht erheblichen Schwankungen unterworfen. In

vorliegender Untersuchung soll deshalb weiterhin die Frage geprüft werden, welchen Anforderungen ein als „Hirschhornsatz“ bezeichnetes Präparat zu

Tabelle 1.

Verbindungen aus Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser  
(nach E. Terres und H. Weiser).

Nr.	Bezeichnung der Verbindung	Formel	Berechnete Zusammensetzung		
			NH <sub>3</sub> %	CO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %
1	2	3	4	5	6
1	Ammoniumbicarbonat . . . . .	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	21,55	55,66	22,79
2	Doppelsatz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbonat . .	2 NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> · (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	25,03	48,49	26,47
3	Neutrales Ammoniumcarbonat . .	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	29,86	38,56	31,58
4	Doppelsatz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbamatinat . .	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> · NH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	32,52	56,01	11,47
5	Ammoniumcarbamatinat . . . . .	NH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	43,64	56,36	—

genügen hat. Die Klärung dieser Frage ist insofern von erheblicher praktischer Bedeutung, als sich infolge verschiedener Auslegungen des Begriffs „Hirschhornsatz“ gelegentlich Meinungsverschiedenheiten zwischen Herstellern, Vertretern des Handels, Verbrauchern und den

<sup>1)</sup> Bei der Zusammenstellung des umfangreichen Versuchsmaterials und der Abfassung der vorliegenden Abhandlung erfreute ich mich der Mitwirkung meiner Assistenten, Privatdozent Dr. R. Dietzel und Dr. C. Wagner, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle bestens danke.