

Allan A. Pollitt

Die Ursachen und die Bekämpfung
der Korrosion



Die Ursachen und die Bekämpfung der Korrosion

von

Allan A. Pollitt

M. Sc. (Tech), Mitglied des Institutes of Metals

**Aus dem Englischen übersetzt und bearbeitet von
Dr. phil Walther Hildebrandt Creutzfeldt**



Mit 39 Abbildungen

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 1926

ISBN 978-3-663-00345-8 ISBN 978-3-663-02258-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02258-9

Alle Rechte vorbehalten.
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1926

Aus dem Vorwort des Verfassers.

Obwohl über die Korrosion, besonders in den letzten Jahren, in der technischen Literatur viel geschrieben worden ist, sind diese Veröffentlichungen leider recht zerstreut, und es gibt, soweit bekannt ist, kein Werk, das in zusammenfassender Weise das Problem vom praktischen Standpunkt, seine Ursachen und die Methoden, die zum Schutze der Metalle angewandt werden können, behandelt.

Bei der Bearbeitung dieses Leitfadens hat sich der Verfasser deshalb bemüht, die interessanteren und praktisch nützlicheren Angaben über die mannigfaltigen Erscheinungsformen der Korrosionen so vollständig und kurz wie möglich darzustellen. Wenn auch das Werk, infolge unserer noch recht unvollständigen Kenntnis, in mancher Hinsicht keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen kann, so mag es doch für alle die, deren Tätigkeit mit den Korrosionsfragen in Berührung steht, und die die Originalliteratur nur schwer bekommen und übersehen können, ein geeignetes Nachschlagebuch sein.

Die theoretische Behandlung unseres Gegenstandes ist notwendigerweise auch hierin enthalten, weil ihre Kenntnis für eine erfolgreiche Feststellung und Bekämpfung oder Verminderung der Korrosionsschäden wesentlich ist

Juni 1923.

Allan A. Pollitt.

Vorwort des Übersetzers.

Da es in der deutschen Fachliteratur, soweit ich feststellen konnte, noch kein Buch gibt, in dem der Versuch gemacht wird, die Korrosionserscheinungen an Metallen vom praktischen Standpunkt aus betrachtet zusammenhängend zu behandeln, bin ich der Aufforderung des Verlages Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges. gern gefolgt, das Buch „The Causes and Prevention of Corrosion“ von Allan A. Pollitt für den Gebrauch in Deutschland zu übersetzen und zu bearbeiten.

Da mir die Zeit dazu fehlte, den Inhalt unter Ausnutzung der neueren Erkenntnisse ganz umzuarbeiten, fügte ich dem Ursprungstext nur einige Zusätze hinzu, die durch Druck und Anführungszeichen nach Möglichkeit kenntlich gemacht sind. Nur das 14. Kapitel wurde mehr verändert, so daß auf die Unterscheidung zwischen Ursprungstext und Zusatz verzichtet werden mußte.

Um den Lesern die Möglichkeit zu bieten, sich über die neueren Arbeiten über Metallschutz und Korrosion zu unterrichten, fügte ich eine Zusammenstellung einiger Facharbeiten als Anhang hinzu. In Zukunft wird die seit April 1925 vom „Reichsausschuß für Metallschutz“ herausgegebene Zeitschrift „Korrosion und Metallschutz“ die einschlägige Literatur bearbeiten und der Allgemeinheit vermitteln.

Möge das vorliegende Buch denen, die an der Erhaltung unserer metallischen Werkstoffe mitarbeiten wollen, willkommen sein.

Hamm i. W., im Januar 1926.

W. H. Creutzfeldt.

Inhalt.

Teil I.

Die Theorie der Korrosion.

Kapitel	Seite
1. Einleitung	1—6
Die Neigung des Eisens und des Stahls zur Korrosion — Sparsames Umgehen mit den Werkstoffen — Die Anhäufung von Forschungsergebnissen in der neuesten Zeit — Die Notwendigkeit der Forschung — Festlegung des Ausdrucks: „Korrosion“ — Die mißbräuchliche Anwendung dieses Wortes — Die Korrosion als elektrochemisches Phänomen — Die neuere Auffassung von der Korrosion — Die Ähnlichkeit der beiden Haupttheorien — Wasserstoffionen als Korrosionserreger — Der praktische Wert der elektrochemischen Theorie — Die mutmaßliche, höhere Widerstandsfähigkeit von Werkstoffen aus früherer Zeit — Die verschiedenen Erscheinungsformen der Korrosion.	
2. Die Korrosionstheorien	7—21
Was eine haltbare Theorie erklären muß — Lösungs- und osmotischer Druck — Dissoziation — Die Arten der Ionenbildung — Elektrolyse — Polarisation — Oxydation — Hydrolyse — Die Säure- und elektrolytische Theorie — Die Vereinbarkeit dieser Theorien — Der Korrosionsvorgang — Der Angriff der Kohlensäure auf Eisen — Kolloide und ihre Eigenschaften — Die Kolloidtheorie der Korrosion — Die Wasserstoffsperoxydtheorie und andere ältere Theorien.	
3. Arten der Korrosion nach ihrer Entstehung	21—28
Auto-Korrosion — Berührungskorrosion — Korrosion infolge äußerer Einflüsse — Die Wirkung vagabundierender Ströme — Korrosion von Eisen im Erdboden — Auto-(Selbst-)Korrosion und Uneinheitlichkeit der Metalle — Berührungswirkung verschiedener Metalle — Auto-(Selbst-)Elektrolyse — Die galvanische Schutzwirkung der Metalle — Galvanischer Angriff — Uneinheitlichkeit (Heterogenität) des Gefüges — Lochartige Anfrassungen (Pitting) — Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle — Ferroxyl — Passivität — Erzeugung und Eigenschaften des passiven Eisens — Passivitätstheorie — Aufhebung der Passivität.	

Teil II.

Die Ursachen der Korrosion.

4. Die Wirkung des Sauerstoffes.	29—39
Die die Korrosion beeinflussenden Faktoren — Ihre Einteilung — Die Wirkung von Luft und Wasser auf Eisen — Wasser im gas-	

Kapitel	Seite
förmigen und flüssigen Zustand — Die primäre Bedeutung des Sauerstoffs für die Korrosion — Wirkung des Wasserdampfes auf Eisen — Sekundäre Faktoren, die die Wirkung des Sauerstoffs fördern — Korrodierende Wirkung des Erdreichs — Desgl. von lufthaltigem Wasser — Wirkung der Wassergeschwindigkeit — Eintauchung des Metalls — Einfluß der Größe der Wasseroberfläche — Temperatureinfluß — Das Entstehen und das Verhalten des Rostes — Seine Zusammensetzung — Beschleunigende Wirkung des Rostes auf den Angriff — Lochartige Anfrassungen (Pitting) — Bildung von Rostkegeln — Die Wirkung von Ölen auf die Korrosion.	
5. Die Wirkung verschiedener Elektrolyte auf die Korrosion des Eisens . . .	40—44
Säuren, Basen und neutrale Salze — Saure Salze — Förderung durch Säuren — Verhinderung durch Basen — Wirkung von Salpeter-, Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Kohlen- und Chromsäure — Verhinderung des Angriffs durch die Chromsäure und ihre Salze — Verhinderung durch Alkalisalze — Verstärkte Wirkung von schwachalkalischen Lösungen — Kritische und Grenzkonzentration und die neuere Erklärung hierfür — Wirkung gelöster Salze und ihre Bedeutung im Kesselspeisewasser.	
6. Beeinflussung der Korrosion durch Eigenschaften der Metalle . . .	44—59
Schwierigkeit bei der Ermittlung relativer Korrosionsgrößen — Auswahl der Werkstoffe zu besonderen Zwecken — Eigentümlichkeiten der Metalle — Ihre Einteilung — Einfluß der Zusammensetzung — Einfluß von Kohle, Silizium, Phosphor, Schwefel, Mangan, Arsen, Aluminium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Nickel, Selen, Silber, Zinn, Blei, Wolfram und Vanadium auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens — Einfluß oberflächlicher Verunreinigungen — Glühspan (Hammerschlag) — Schlackeneinschlüsse — Gefügeverschiedenheiten — Seigerungen — Bildung von Konzentrationselementen im Elektrolyten — Einfluß des Polierens — Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften — Innere Spannungen — Ferroxyd — Kaltbearbeitungseinfluß — Verletzung der Oberfläche — Übersicht über die korrosionsfördernden und -verhindernden Faktoren — Bemerkung über das Verhalten von Eisen, das in täglichem Gebrauch ist und solchem, das unbezutzt daliegt.	
7. Wasser: sein Ursprung, seine Eigentümlichkeiten und seine Verunreinigungen	59—65
Eigenschaften infolge von Verunreinigungen — Wasser zur Dampferzeugung — Korrodierende Verunreinigungen — Kesselsteinbildende Verunreinigungen — Zutritt der Verunreinigungen — Die verschiedenen Arten von natürlichem Wasser — Regenwasser — Sickern durch die Oberfläche — Quellwasser in der Tiefenebene und im Hochland — Flußwasser — Selbstreinigung des Flußwassers — Quellwasser und Tiefbrunnenwasser — Hartes und weiches Wasser — Härte — Zeolithe — Grubenwässer — Torfwässer.	
8. Verunreinigungen im Kesselspeisewasser	66—83
Arten der Kesselbetriebsstörungen — Wärmeverlust infolge von Ablagerungen — Arten der Wasserunreinigkeiten — Kesselstein, schlamm- und schaubildende und metallzerstörende Verunreinigungen — Verhalten der Verunreinigungen bei der Dampferzeugung — Störungen im Vorwärmer — Kesselstein und Korrosion — Oberflächlicher Angriff — Kesselstörungen — Störungen durch Überkochen, Schäumen und Stoßen — Störungen durch Öl und Fett — Arten von Kesselstein — Verhalten der korrodierenden Unreinigkeiten — Chloride und Nitrate des Kalziums und Magnesiums — Eisen- und Aluminiumsalze — Verhalten von Soda — Überhitzerstörungen — Turbinenstörungen	

Kapitel	Seite
— Korrosion und Anhäufung von Ablagerungen — Neigung zu Korrosionen in Turbinen — Korrosion beim Laufen und Stillstehen der Turbine.	
9. Korrosion von Kondensatorrohren	83—105
Arten der Korrosionen — Allgemeine und auswählende Korrosion — Korrosionsreger — Gegenwart von Sauerstoff — Temperatureinfluß — Wirkung der Salzkonzentration — Wirkung der Korrosionsprodukte — Einfluß der Zusammensetzung und des Gefüges — Rohrfehler — Schuppen- und Spanbildung — Falsche Zusammensetzung — Kristallines Gefüge — Mechanische Fehler — Anhäufung von Korrosionsprodukten — Absetzen von Fremdstoffen — Falscher Hilfsdampfzutritt — Zerstörungen infolge der Einströmung — Elektrische Fremdströme — Geschwindigkeit des Kühlwassers — Schaumbildung — Anlage des Wasserraums — Material der Verschraubungen — Eisenverbindungen — Eindringen von verschmutztem Kühlwasser — Wasserzusammensetzung — Allgemeine und auswählende Korrosion — Schutz der Rohre — Elektrolytischer Schutz — Mechanische und chemische Rohrreinigung — Glühen in oxydierender Atmosphäre — Schutz durch unlösliche Salz- und metallische Überzüge — Wasserarten — Schlußbemerkung..	

Teil III.

Die Bekämpfung der Korrosion.

10. Die Bekämpfung der Korrosion	106—108
Überwachung der Herstellung der Metalle — Grenzen der Schutzmaßnahmen — Abschluß gegen korrodierende Einflüsse — Ausschaltung solcher — Einteilung der Schutzmaßnahmen — Sorgfältige Herstellung der Werkstoffe — Unreinigkeiten — Gleichmäßigkeit des Gefüges — Nichtschützbares Werkstücke — Verschärfung der neuzeitlichen Ansprüche — Notwendige Bedenken bei Bauausführungen — Berührung verschiedener Metalle — Auswahl von Sonderwerkstoffen für besondere Verhältnisse.	
11. Oxydische und nichtmetallische Schutzüberzüge	109—114
Oxydüberzüge — Bower-Barff-Prozeß — Das elektronegative Verhalten der magnetischen Oxyde — Beschleunigende Zerstörungswirkung elektronegativer Überzüge — Beschränkte Anwendungsmöglichkeit der elektropositiven Überzüge — Der Well-Prozeß — Die Schutzverfahren nach Gesner, Dewees-Wood, Bradley und Bontempi und Ruffington — Elektrolytische Erzeugung von Überzügen — Bräunieren durch Blauanlassen — Übersicht über Oxydüberzüge — Der Coslett- und der Parker-Prozeß.	
12. Metallische Schutzüberzüge	114—126
Arten der metallischen Überzüge — Elektropositive und -negative metallische Überzüge — Verzinken — Anwendungsarten — Feuerverzinkung — Sherardisieren — Elektrolytische Verzinkung — Spritzverfahren (Schoop) — Theorie des Sherard-Prozesses — Schutzüberzüge aus Zinn, Kupfer, Nickel und Blei — Verbleien nach Lohmann — Aluminiumüberzüge — Kalorisieren — Schutz der Metalle gegen Oxydation bei hohen Temperaturen — Vorgang und Wirkungsweise der Kalorisierung — Anwendbarkeit auf Nichteisen-Metalle — Alitieren.	
13. Farben- und ähnliche Schutzüberzüge	126—139
Wirkungsweise der Farben — Anwendungsbereich — Haupteigenschaften — Eigenschaften der Pigmente — Zusammensetzung und Bereitung der Farben — Allgemein wünschenswerte Eigenschaften	

Kapitel	Seite
— Undurchdringlichkeit — Elastizität — Undurchsichtigkeit — Deckfähigkeit — Bestandteile der Farben — Leinöl — Blei- und Manganoxyd als Trockenmittel — Chinaholz-, Sojabohnen- und Mohnöl — Fälschung von Leinöl — Terpentin und Terpentinöl — Farbkörper — Korrosionserregende und -verhindernde Eigenschaften — Einteilung der Farbstoffe — Bedeutung der elektrischen Eigenschaften der Farbstoffe — Leiter und Nichtleiter — Unbenetzbarkeit — Gummizusatz — Wahl und Anwendung der verschiedenen Farben — Erster oder Vor-Anstrich — Vorbereitung der Oberfläche — Sonderanstriche — Anstreichen von verzinktem und verzinnem Eisen — Schiffsanstriche — Arbeiten an Tunneln und Bergwerkstollen — Vorbehandlung mit Asphalt — Japans — Asphaltlacke — Gebrannte Lacke — Der Angus Smith-Prozeß — Asphaltierung und ähnliche Verfahren — Ihr Anwendungsgebiet — Zusammenstellung der Farbkörper.	
14. Speisewasserbehandlung.	139—168
Die mit der Entwicklung der Dampferzeugungsanlagen wachsende Fürsorge für gutes Speisewasser — Behandlungsarten des Speisewassers — Enthärtungsverfahren und ihre chemische Deutung — Beseitigung der vorübergehenden und bleibenden Härte — Beseitigung von Natriumkarbonat — Beseitigung von Eisen- und Aluminiumsalzen — Zusatzmengenberechnung — Chemische Zusätze zum Kesselspeisewasser — Enthärtungsanlagen — Permutitfilteranlagen — Chemische Zusatzreiniger: nach Kennicott, Paterson, Lassen Hjort, Halvor Breda, die Neckar- und Harkoanlagen — Reiniger mit erhöhtem Dampfzusatz nach Kestner und Baleke — Entfernung von Ölen und Fetten — Entfernung gelöster Gase: chemisch und durch Vakuum — Speisewasserreinigungsanlagen mit offener und geschlossener Speisewasserzuführung — Elektrolytischer Kondensator-, Kessel- und Vorwärmerschut — Übersicht über das Verhalten und die Entfernungsarten von Verunreinigungen des Rohwassers.	
Anhang: Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Korrosionsforschung .	169—177
Sachverzeichnis.	178—182

Teil I.

Die Korrosionstheorien.

1. Kapitel.

Einleitung.

Das Eisen, der in der Technik gebräuchlichste Werkstoff, ist gegen die natürlichen chemischen Einflüsse ganz besonders wenig widerstandsfähig. Jeder, der Eisen und Stahl verarbeitet oder verwendet, muß sich notgedrungen mit dieser höchst auffälligen Tatsache befassen, die ihm viel Mühe und Unkosten bereiten kann. Wegen seiner hervorragenden Festigkeitseigenschaften eignet sich das Eisen zu allgemeiner Verwendung, aber an Dauerhaftigkeit steht es gegen Stein, Holz und gegen manche andere Metalle zurück. Blei und Kupfer überziehen sich z. B. an der Luft mit Oxyd- oder ähnlichen unlöslichen Schichten, die das darunterliegende Metall schützen. Auf Eisen und Stahl bilden sich unter gleichen Bedingungen hygroskopische, lockere Rostschichten, die die weitere Zerstörung des Metalles sogar fördern.

Um so verwunderlicher ist es, daß man den Korrosionsfragen bisher so wenig Beachtung geschenkt hat. Während sich unzählige Forscher dem Studium der physikalischen Eigenschaften und des mikroskopischen Gefüges des Eisens und seiner Verbindungen zugewandt haben, blieb die Erforschung seines Zerfalls nur wenigen überlassen, die die zunehmende Wichtigkeit dieser Frage vorausschauend erkannten und den Mut fanden, an ihre Untersuchung heranzugehen.

In den letzten Jahren hat man sich mehr und mehr mit der Notwendigkeit beschäftigen müssen, mit unseren natürlichen Hilfsquellen sparsam umzugehen. Daher ist den Ingenieuren und den Verbrauchern die Wichtigkeit der Korrosionsfragen immer deutlicher zum Bewußtsein gekommen. Erst in der allerneuesten Zeit ist man, auf wohlgegründeten Erkenntnissen fußend, den Korrosionsvorgängen nachgegangen. Vor einigen Jahren nahmen die wissenschaftlichen Diskussionen geradezu überhand, und auch heute gibt es noch viele Verfechter von gänzlich überwundenen Theorien. Chemiker, Physiker und Ingenieure haben abwechselnd an den Korrosionsfragen ge-

arbeitet, je nachdem sie in ihrer Berufsarbeit mit ihnen in Berührung kamen. Jeder hat sie von seinem Standpunkt aus und in seiner Gedankenrichtung behandelt. Daher kommt es, daß auch heute noch die Meinungen auf diesem Gebiet so auseinandergehen, und die zu Gebote stehenden Feststellungen oft recht kümmerlich sind. Ein kurzer Blick in die einschlägige Literatur offenbart uns die Gegensätzlichkeit der Folgerungen und Ergebnisse der Bearbeiter, wie vortrefflich die einzelnen Untersuchungen auch immer sein mögen. Häufig finden wir auch, daß manche Auffassungen von den Korrosionserscheinungen recht unvollkommen sind oder auch, daß für eine Korrosionsart keine von den ermittelten Ursachen wirklich zutreffend ist.

Wenn nun unsere Kenntnis von der Materie auch noch recht unvollkommen ist, so wissen wir heute doch bedeutend mehr als vor 15 oder 20 Jahren, und die zunehmende Wertschätzung des Korrosionsproblems, und das Interesse an der Bekämpfung der Korrosion hat die Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet erheblich angespornt. Über die Vorgänge bei der Korrosion des Eisens gehen die Meinungen jetzt nicht so sehr mehr auseinander, und der Einfluß vieler Faktoren, seien es äußere oder solche, die dem Metall selbst eigen sind, läßt sich entweder vermeiden oder wirksam bekämpfen. Es ist gelungen, durch Legieren widerstandsfähigere Metalle herzustellen, und mancherlei Schutzmittel sind gefunden, angewandt und noch verbessert worden.

Jeder Prozeß, der die Lebensdauer unserer vorhandenen Eisen- und Stahlbestände verlängert, erweist der Zivilisation einen großen Dienst, entweder in der oben angedeuteten Richtung oder indem er andere, ebenso wichtige, natürliche Werkstoffe, wie zum Beispiel Kohle, sparen hilft. Der Fortschritt der Zivilisation ist nicht an die Eisenvorräte so sehr gebunden wie an die der Kohle. Es sei hier darauf hingewiesen, daß 4 oder 5 t Kohle zur Erzeugung von 1 t Stahl nötig sind, der seinerseits aber in ganz kurzer Zeit sich zu seiner ursprünglichen und stabileren Verbindung, dem Oxyd, zurückverwandelt, wenn wir dem nicht entgegen wirken.

Mit dem Wort „Korrosion“ bezeichnet man häufig alle Zerfallsformen der Metalle mit Ausnahme der mechanischen Zerstörung. Ja, es wird sogar angewandt, wenn die Beschädigungen lediglich auf mechanische Abnutzung zurückzuführen sind und ist auch allgemein üblich für die Oxydation durch Feuergase und überhitzten Dampf. Das Wort „Korrosion“ läßt sich schwer definieren; aber in dem folgenden Zusammenhang wird es so gebraucht, daß es alle Zerfallserscheinungen der Metalle umfaßt, bei denen Feuchtigkeit (Flüssigkeiten) zugegen ist, und diese eine beeinflussende Rolle spielt, die andererseits bei Abwesenheit von Feuchtigkeit jedoch nicht eintreten würden. Da es nötig ist, das Arbeitsgebiet zu begrenzen, sollen alle diejenigen Zerstörungen der Metalle ausgeschlossen sein, die allein auf die Oxydation bei hohen Temperaturen, z. B. in Öfen, und auf die Berührung mit heißen Gasen zurückzuführen sind; ebenso die Oxydation der Turbinenschaufeln in den Stufen der Überhitzung. Es wird folgende Definition des Ausdrucks vorgeschlagen:

„Korrosion ist eine Oberflächenerscheinung, die hauptsächlich und primär auf einer Auflösung der Metalle durch Berührung mit einem Elektrolyten beruht, bei Legierungen auf Auflösung eines oder mehrerer ihrer Bestandteile.“

Diese Definition ist scharf, obwohl ziemlich weit gefaßt. Das Vorhandensein eines Elektrolyten ist stets wesentlich, mag die Berührung des Metalls mit ihm dauernd oder nur zeitweise stattfinden, und mag der Elektrolyt ein sehr schwacher Leiter, wie z. B. Wasser, oder ein sehr guter, wie z. B. eine konzentrierte Salzlösung, sein. Andererseits braucht nicht in jedem Elektrolyten Korrosion stattzufinden, noch werden alle Metalle von einem bestimmten Elektrolyten angegriffen. In vielen Fällen ist die Konzentration des Elektrolyten von bestimmendem Einfluß. Häufig hängt der Angriff eines Elektrolyten von besonderen Nebenumständen ab, jedoch können diese in Abwesenheit des Elektrolyten keine Korrosion hervorrufen. Es sei deshalb hier schon darauf hingewiesen, daß die Korrosion ein elektrochemischer oder auf der Wirkung der Ionen beruhender Vorgang ist. Diese Feststellung bezieht sich auch auf den Zerfall vieler nichtmetallischer Stoffe. So ist z. B. die Verwitterung der Felsen eine Folge der Korrosion oder der Auflösung ihrer einzelnen Bestandteile durch einen Elektrolyten, die noch von auswaschenden Wirkungen begleitet sein kann. Auch der Zerfall des Holzes kann auf ähnliche Weise gedeutet werden.

Friend (The Corrosion of Iron, Carnegie Scholarship Memoirs Vol. IX, 1922) unterscheidet zwei Korrosionsarten des Eisens, die er mit „Surrosion“ und „Erosion“ bezeichnet. Mit der ersteren Bezeichnung belegt er diejenigen Fälle, in denen dies Metall in einem neutralen Medium infolge Bildung eines unlöslichen Oxyds angegriffen wird, das wir gemeinhin Rost nennen.

Mit „Erosion“ bezeichnet er diejenigen Korrosionserscheinungen, bei denen sich mehr oder weniger lösliche Salze bilden, die bei ihrer Lösung immer neue Oberflächenteile des Metalls zu weiterem Angriff bloßlegen. Vom wissenschaftlichen Standpunkt mag diese Unterscheidung nützlich sein; da man aber allgemein unter „Erosion“ die Mitwirkung eines mechanischen Herauswaschens, ähnlich der Wirkung eines Sandstrahlgebläses, versteht, wollen wir dies Wort in diesem Buch auch nur in diesem Sinne gebrauchen. Unter „Korrosion“ verstehen wir alle diejenigen Vorgänge, die unter unsere oben gegebene Definition fallen; die verschiedenen Arten von Korrosionen werden auf andere Weise unterschieden werden.

„Die Schwierigkeit, eine zutreffende und umfassende Definition des Wortes „Korrosion“ zu geben, liegt vor allem darin begründet, daß dieses Forschungsgebiet noch gar nicht scharf umgrenzt ist. Die Zerstörungserscheinungen sind so mannigfaltig und die bei den Untersuchungen anwendbaren Theorien und Ansichten der Forscher noch so verschiedenartig und teilweise widersprechend, daß wir uns heute mit der Hoffnung begnügen müssen, daß die jetzt auch in Deutschland einsetzende systematische Arbeit auf dem Gebiete der Korrosionsforschung oder des Metallschutzes klare Richtlinien und scharfe Umgrenzungen bringen wird. In der deutschen Literatur findet sich eine Definition des Wortes „Korrosion“ von Fraenkel (Zeitschr. f. Metallkunde, Heft 4, S. 91 [1923]), die lautet: „Korrosion ist der unbeabsichtigte, mit dem Gebrauch des Werkstoffes nicht notwendig verknüpfte Angriff eines metallischen Gegenstandes.“ Diese Fassung entspricht in ihrem negativen Charakter den alltäglichen Anschauungen der Praxis, die in der Korrosion stets eine Zerstörung, d. i. einen Abbau sieht. Sie umfaßt im Gegensatz zu Pollitts Auffassung auch diejenigen Zerfallsvorgänge unserer metallischen Werkstoffe, die a) auf den Umwandlungsvorgängen der Metalle (z. B. die Zinnpest [Ztschr. f. phys. Chem. 35 S. 588]

oder der Zerfall von austenitischen Stählen), b) auf einfachen Lösungs- und Diffusionsvorgängen (z. B. bei der Berührung von Metallen mit anderen Metallen oder mit Nichtmetallen bei normalen oder erhöhten Temperaturen und Drucken) und c) auf direkten Reaktionen mit Gasen (besonders bei hohen Temperaturen) beruhen. Auch bei diesen Zerfallserscheinungen der Metalle spielt, wie uns die wissenschaftlichen Erkenntnisse lehren, das elektrochemische Verhalten der Moleküle und Atome eine Rolle. Die weitere Entwicklung der Korrosionsforschung muß zeigen, ob es für die praktische Bekämpfung der Zerstörung unserer metallischen Werkstoffe nicht doch erforderlich ist, auch die eben genannten Zerfallserscheinungen in den Bereich der Metallschutzuntersuchungen einzubeziehen.“

Die beiden Korrosionstheorien: die Säuretheorie und die elektrolytische Theorie, die man bisher unterschied und einander gegenüberstellte, werden durch die heutige Auffassung von dem Mechanismus der Korrosionsvorgänge zusammengefaßt. Zwar haben beide Theorien noch viele Anhänger, aber bei unparteiischer Betrachtung auf Grund der heute allgemein anerkannten Lösungstheorien kommen wir zu der Erkenntnis, daß beide aufs innigste miteinander zusammenhängen. Der Grund dafür, daß sich die Anhänger der elektrolytischen Theorie solange mit denen der Säuretheorie befehdeten, liegt hauptsächlich darin, daß die elektrolytischen Theorien und die der Dissoziation nicht weitherzig genug aufgefaßt wurden. Beide Theorien lassen sich elektrolytisch erklären. Es wird im folgenden dargetan werden, daß zum Einsetzen der Korrosion des Eisens die Gegenwart von Wasserstoffionen nötig ist. Beide Theorien, die Säuretheorie sowohl wie auch die elektrolytische, stimmen in dieser Erkenntnis überein. Die erstere behauptet jedoch, daß zur Aktivierung der Ionen eine Säure in freiem oder gebundenem Zustand zugegen sein muß. Die letztere erachtet die äußerst geringen Mengen von Wasserstoffionen im reinen Wasser — etwa 1 g in 10^7 Liter (Cushman und Gardner, *The Corrosion and Preservation of Iron and Steel*) — für hinreichend zum Beginn des Korrosionsvorganges und verneint die notwendige Gegenwart einer Säure, indem sie allerdings dem reinen Wasser bis zu einem gewissen Grade einen sauren Charakter beimißt. Dieser Sachverhalt macht die innere Einheit der beiden Theorien deutlich, und wie man ihn auch deuten will, die Korrosionsphänomene werden dadurch nicht beeinflußt. Nach der ersten Auslösung des Vorganges verläuft nach beiden Theorien der Korrosionsprozeß elektrochemisch, und man gebraucht diese Ausdrucksweise immer mehr für den Mechanismus der Korrosionen. Die elektrochemische Theorie umfaßt beide, die Säure- wie auch die elektrolytische Theorie, und sie ist auf alle Arten der Korrosion aller Metalle und Legierungen anwendbar, in welcher Art von Elektrolyten, ob in Frischwasser, Seewasser, technischen Flüssigkeiten oder Abwässern, sie auch immer vor sich geht. Nur sehr wenige Erscheinungen lassen sich durch sie nicht erklären. Alle Schutz- und Bekämpfungsmaßnahmen, die auf dieser Auffassung gegründet sind, werden im allgemeinen erfolgreich sein. Da, wo sie zuerst auch versagen, ist der Grund hierfür durch eine einsichtige Auslegung der Theorie festzustellen. Zurzeit haben wir keine praktische Arbeitstheorie, die gesicherter ist und den wirklichen Verhältnissen besser entspricht. Es ist zweckentsprechend an ihr festzuhalten, und ihre Entwicklung und ihren Ausbau aufmerksam zu verfolgen.

Die Korrosion ist das schlimmste Übel, das unsere Metalle entwertet und ist doch außerordentlich schwer zu verhindern und zu bekämpfen. Sie

führt sehr schnell zur vollständigen Zerstörung des Metalls, insonderheit des Eisens und Stahles. Eisen hat nun einmal die Eigenschaft zu rosten, und es ist zweifelhaft, ob es jemals gelingen wird, sie ganz zu beseitigen. Niemand wird deshalb bestreiten können, daß es von außerordentlicher Wichtigkeit ist, die Korrosionsvorgänge kennen zu lernen, nichtangreifbare oder wenigstens widerstandsfähigere Metallegierungen herzustellen, und Schutzmaßnahmen auszudenken und zu ergreifen.

Man sagt häufig, daß die jetzt erzeugten Eisen- und Stahlsorten und sonstigen Metalle den natürlichen Einflüssen weniger gut standhalten als diejenigen, die im Altertum oder selbst vor 10 Jahren hergestellt wurden. Dies ist bis zu einem gewissen Grade auch richtig, weil die Metalle durch die heutigen schnellen Herstellungs- und Bearbeitungsweisen vielfach innere Spannungen haben, die ihrerseits die Neigung der Metalle zur Korrosion begünstigen. Auch wird durch die zunehmende Produktion die sorgfältige Überwachung des Herstellungsganges erschwert, so daß häufig Ungleichförmigkeiten im Gefüge und Seigerungen auftreten, die die Widerstandsfähigkeit der Werkstoffe herabdrücken. So finden wir z. B. in Ägypten, Indien und anderen Ländern hervorragend gut erhaltene Eisengegenstände, die viele hunderte, ja tausende von Jahren den atmosphärischen Einflüssen ausgezeichnet widerstanden haben. Demgegenüber wurde jedoch festgestellt (Rosenhain, Trans. Faraday Soc. Vol. XI, 1915), daß Proben von solchen Gegenständen, wenn man sie hierher holte und unseren Witterungsverhältnissen aussetzte, ebenso schnell angegriffen wurden wie unsere modernen Erzeugnisse. Örtliche Verhältnisse spielen bei der Korrosion von Eisen usw. eine wichtige Rolle. Hierbei sind an erster Stelle die überaus große Luftfeuchtigkeit, die für England und für manche Teile Deutschlands charakteristisch ist, und die sie begleitenden physikalischen Verhältnisse zu nennen, wodurch die Feuchtigkeit sich in flüssigen Tröpfchen auf den Metallen niederschlägt. Nur in flüssigem Zustand bewirkt die Feuchtigkeit Korrosion. Andere zerstörende Wirkungen gehen von den ständig zunehmenden Industrieanlagen aus, die die Luft und Wasserläufe mit üblen Gasen und Abwässern verschmutzen. Endlich sei noch erwähnt, daß wir manche Fälle von starker Korrosion auf die vagabundierenden Ströme von Hochspannungsleitungen zurückführen können.

Das Studium der Korrosion besteht aus vielen Unterabteilungen, wie es in Abb. 1 dargestellt ist. Es sind in der Übersicht 3 Hauptabschnitte zu unterscheiden, nämlich: die allgemeine Theorie, die praktischen Ursachen und Einflüsse, die die Korrosion hervorrufen und beschleunigen, und die Maßnahmen, die zu ergreifen sind, um den Angriff aufzuhalten oder zu vermindern. Jeder hierin aufgeführte Abschnitt erfordert jahrelange Arbeit, und nur durch eine systematische Bearbeitung aller dieser Untersuchungszweige können wir eine vollständige oder befriedigende Überwachung aller Erscheinungen erwarten. Solange wir aber nicht ein sparsames Wirtschaften mit unseren Metallen und die Erhaltung unserer natürlichen Hilfsquellen erreicht haben, ist das Korrosionsproblem nur unvollkommen gelöst.

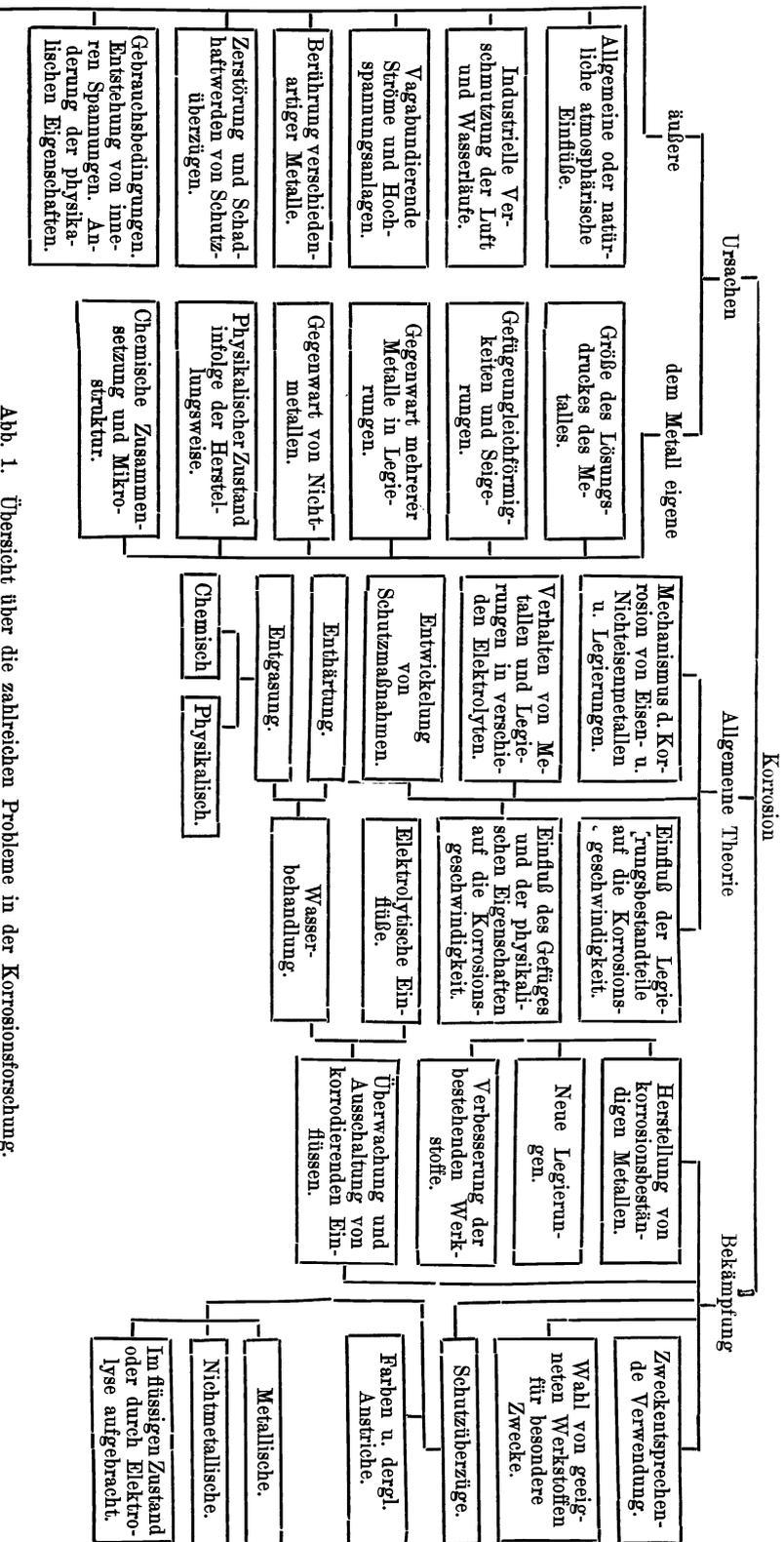


Abb. 1. Übersicht über die zahlreichen Probleme in der Korrosionsforschung.

2. Kapitel.

Die Korrosionstheorien.

Eine brauchbare Korrosionstheorie muß uns drei grundlegende Tatsachen erklären können:

1. daß das Eisen in trockener Luft, d. i. in Abwesenheit jeglicher Feuchtigkeit nicht angegriffen wird;
2. daß das Eisen in feuchter Luft nicht angegriffen wird, wenn sich kein Wasser in flüssigem Zustand auf seiner Oberfläche niederschlägt;
3. daß das Eisen in vollkommen reinem, flüssigem Wasser nicht rostet, wenn jeglicher Luftzutritt ausgeschlossen ist.

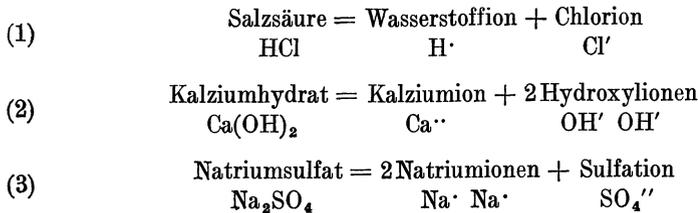
Mit der Zeit sind mehrere Theorien aufgestellt worden, die die Entstehung und den Verlauf der Korrosion erklären sollten; aber mit der Erweiterung der Kenntnisse hiervon haben nur zwei von ihnen der Kritik standgehalten. Dies sind die bereits erwähnten: die Säure- und die elektrolytische Theorie. Da sie sich beide auf gleiche Weise erklären lassen, wird es wünschenswert sein, daß wir, vor dem Eintritt in weitere Erörterungen über sie, einen kurzen Blick auf die verschiedenen Erscheinungen tun, von deren Kenntnis das Verständnis der meisten Probleme der Korrosionsforschung abhängt.

Lösung und osmotischer Druck. — Löst sich ein löslicher Stoff im Wasser, so verteilen sich seine Moleküle gleichmäßig in der Flüssigkeitsmenge und die Kraft, die sie hierzu befähigt, heißt „der Lösungsdruck“. Die der Lösung und der gleichmäßigen Ausbreitung der Moleküle entgegenwirkende Kraft wird der „osmotische Druck“ genannt. Es ist leicht einzusehen, daß direkt vor Beginn der Auflösung der Lösungsdruck am größten und der osmotische Druck am kleinsten ist, und daß mit fortschreitender Lösung beide einem gleichen Wert (mit entgegengesetzten Vorzeichen) zustreben. Ist dieser Gleichgewichtszustand erreicht, so hört die Lösung des Stoffes auf. Mit anderen Worten: wenn sich Lösungsdruck und osmotischer Druck die Wage halten, hat der sich lösende Stoff seine größtmögliche Löslichkeit erreicht, und das Wasser ist in bezug auf diesen Stoff bei den jeweils herrschenden physikalischen Druck- und Temperaturverhältnissen gesättigt. Jede von außen auf das System wirkende Kraft, die den osmotischen Druck zu erniedrigen sucht, wird die Löslichkeit des Stoffes erhöhen. Ist also genügend von dem zu lösenden Stoff und Wasser vorhanden, so wird bei einer dauernden Verringerung des osmotischen Druckes von dem Stoff immer mehr in Lösung gehen. Die Wichtigkeit und die Tragweite dieser Tatsache für den Korrosionsvorgang wird uns später klar werden.

Man findet sehr verschiedene Löslichkeit unter den Stoffen, wie z. B. zwischen Soda und Eisen oder Stein; in Wirklichkeit sind die Ausdrücke: löslich und unlöslich nur relativ aufzufassen, da es zweifelhaft ist, ob es überhaupt einen in Wasser unlöslichen Stoff gibt. Die allgemein als löslich bezeichneten Stoffe können einen recht beträchtlichen Lösungs- und osmotischen Druck haben. Pfeffer zeigte, daß eine 6prozentige Zuckerlösung bei 14° C einen osmotischen Druck von 4,094 Atmosphären erzeugte. Der Lösungsdruck

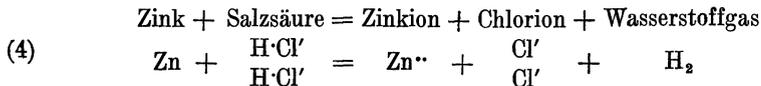
muß also einen entsprechend hohen Wert haben. Mag nun der Zucker auch besonders löslich sein, so werden doch zweifelsfrei auch die sogenannten unlöslichen Stoffe, wie z. B. Eisen, einen, wenn auch noch so kleinen, aber doch bestimmten Lösungsdruck haben.

Elektrolytische Dissoziation. — Zwei Fälle sind möglich, wenn sich Stoffe im Wasser lösen: entweder leitet die Lösung den elektrolytischen Strom oder sie behält ihren Charakter als Nichtleiter wie zuvor. Dieser letztere Fall tritt bei der Auflösung des Zuckers ein. Säure, Basen und Salze übertragen ihre leitenden Eigenschaften auf ihre Lösungen, und zwar geschieht dies durch Aufspaltung oder Dissoziation in Atome oder Atomgruppen, die statische elektrische Ladungen tragen. Solche geladenen Atome nennt man „Ionen“ und der Dissoziationsvorgang, bei dem sie entstehen, kann in folgenden Gleichungen erklärt werden:



Die Art der elektrischen Ladung wird durch die kleinen \cdot - oder $'$ -Zeichen oben an den symbolischen Abkürzungen gekennzeichnet, und die Größe der Ladung durch die Zahl der \cdot - und $'$ -Zeichen. So ist z. B. die Ladung der Gruppe SO_4'' doppelt so groß wie die des Chlorions Cl' . Die Ionen einer Verbindung bestehen stets aus positiven „Kationen“ und negativen „Anionen“, und in der Lösung ist die Summe der Kationen stets gleich der der Anionen, d. h. die entgegengesetzten Ladungen halten sich stets das Gleichgewicht oder neutralisieren sich, so daß die Lösungen keine potentielle elektrische Energie besitzen. Alle Säuren sind in ihren Lösungen durch das Wasserstoffkation gekennzeichnet, alle Basen durch das Hydroxylanion. Es ist wichtig festzustellen, daß die Eigenschaften des Ions ganz andere sind als die des ungeladenen Atoms; metallisches oder atomares Natrium kann nicht in Gegenwart von Wasser bestehen, wohl aber das geladene Natriumatom oder -ion^1).

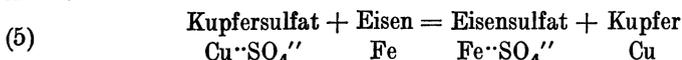
Ionen können auf mehrere Weisen entstehen; erstens durch Ladungsaustausch mit einem in der Lösung vorhandenen Ion. Ein sehr einfaches Beispiel hierfür ist die Auflösung des Zinks in einer Säure:



Die Wasserstoffionen, die aus der Dissoziation der Salzsäure stammen, haben ihre Ladungen an das metallische Zink abgegeben und entweichen als unlös-

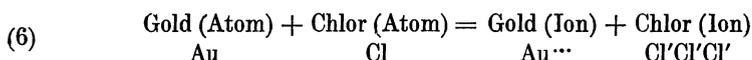
¹⁾ „Die Wasserstoffionenkonzentration“, die für den Korrosionschemiker so außerordentlich wichtig ist, wird von Prof. Dr. L. Michaelis in seinem gleichnamigen, zweibändigen Werk umfassend behandelt (J. Springer, Berlin 1923).

liches Gas. Die Zinkatome gehen nach Übernahme der Ladungen als Zinkkationen in Lösung. So kann man leicht die Auflösung eines sonst relativ unlöslichen Stoffes, z. B. eines Metalls, zeigen, und diesen Vorgang, der im folgenden weiter ausgeführt werden wird, muß man sich bei der Betrachtung der Säure- und der elektrolytischen Theorie gut einprägen. Eine weitere Art der Metallauflösung durch Übertragung der Ladungen von Ionen auf Atome ist die Fällung von Kupfer aus seiner Salzlösung durch metallisches Eisen:

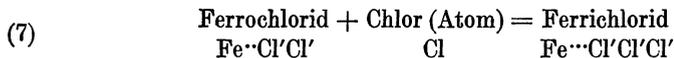


Dieser Ladungsaustausch ist eigentlich ein elektrischer Vorgang, da aber das Endergebnis sich chemisch offenbart, so sind wir berechtigt, solche Vorgänge als elektrochemische zu bezeichnen, und weil die Korrosion der Metalle auf solche Weise vor sich geht, ist es sinngemäß, die Korrosion vom elektrochemischen Standpunkt aus zu betrachten.

Eine dritte Art der Ionenbildung ist die durch Berührung zweier verschiedener Atome. Im Chlorwasser sind Chloratome enthalten; ein Streifen Blattgold, der in solche Lösung getaucht wird, löst sich auf und bildet positiv geladene Ionen; gleichzeitig bildet das Chlor Ionen, so daß ein Gleichgewicht zwischen Goldkationen und Chloranionen sich bildet:



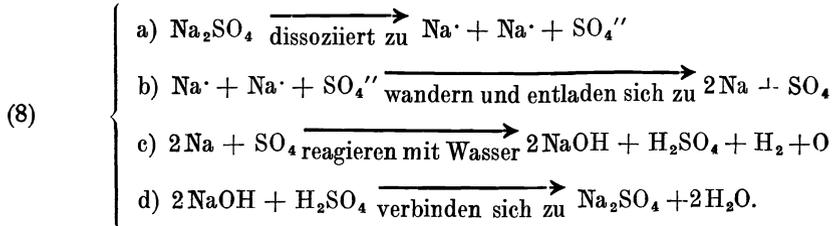
Endlich bilden sich Ionen auf Kosten der Ladung eines anderen anwesenden Ions. Wenn Chlorgas in eine Eisenchloridlösung geleitet wird, reagiert es mit dem zweiwertigem Eisenkation, indem das Eisen dreiwertig wird, und das Chlor aus dem atomaren in den Ionenzustand übergeht:



Diese 4 Bildungsarten der Ionen stehen alle mit den Korrosionserscheinungen der Praxis in engstem Zusammenhang.

Elektrolyse und Polarisation. — Wir stellten fest, daß, wenn ein Stoff sich unter Ionenbildung in Wasser löst, das entstehende System zu einem elektrischen Leiter wird. Wird nun der elektrische Strom mittels geeigneter Elektroden durch solch eine Lösung geschickt, so nennen wir diesen Vorgang: Elektrolyse. Sie bewirkt zunächst die mechanische Bewegung oder Wanderung der Ionen. Die Kationen wandern zur negativen, die Anionen zur positiven Elektrode. Sie geben ihre Ladungen an die Elektroden ab und werden zu Atomen. Sie entweichen entweder als Gasbläschen, wie z. B. bei der Elektrolyse von Salzsäure, oder sie schlagen sich in metallischer Form auf den Elektroden nieder, wie z. B. bei der Elektrolyse von Kupfersulfat. In anderen Fällen spielen sich auch sehr viel verwickeltere Vorgänge ab. In einer Lösung von Natriumsulfat wandern zunächst die Sulfat- und Natriumionen zu den entsprechenden Elektroden und geben dort ihre Ladungen ab; da jedoch weder metallisches Natrium noch der entladene Sulfatrest bei Anwesenheit von Wasser bestehen können, treten sekundäre Reaktionen zwischen ihnen und

dem Wasser auf, die zur Bildung von Natriumhydrat und Schwefelsäure führen, während Wasserstoff und Sauerstoff gasförmig entweichen. In dritter Stufe reagieren das Natriumhydrat und die Schwefelsäure derart miteinander, daß wieder Natriumsulfat zurückgebildet wird. Diese Folge von Reaktionen kann wie folgt ausgedrückt werden:



Der Gehalt an Natriumsulfat bleibt unvermindert, dagegen wird Wasser nach dem Vorgang unter c) verbraucht.

Nun kann eine Elektrolyse aber auch ohne Stromzuführung von außen vor sich gehen. Wenn zwei verschiedene Metalle teilweise in einen Elektrolyten getaucht werden und außerhalb der Flüssigkeit durch einen leitenden Draht miteinander verbunden werden, wird ein Strom zwischen den Metallen in der Flüssigkeit fließen und zwar auf Kosten des unedleren von ihnen, oder mit anderen Worten: auf Kosten desjenigen von ihnen, das den höheren Lösungsdruck hat. Dies Metall sendet nämlich positiv geladene Ionen aus seiner Oberfläche in die Lösung und lädt sich selbst dabei negativ auf, so daß es für den äußeren Stromkreis im Verbindungsdraht zum negativen Pol wird. Auch wenn die Metalle innerhalb der Flüssigkeit leitend miteinander verbunden sind, geht die Elektrolyse vor sich. Der Strom fließt vom elektropositiveren Metall zum negativeren. Die Handelsmetalle haben gewöhnlich ein aus verschiedenen Bestandteilen zusammengesetztes Gefüge und enthalten Verunreinigungen, Seigerungen usw., so daß aneinander grenzende Oberflächenteile verschiedene elektrolytische Lösungsdrucke oder Potentiale haben; dies macht beim Eintauchen in einen Elektrolyten denselben Eindruck, als bestände die Oberfläche aus lauter nebeneinander liegenden, verschiedenen Metallen. Zwischen diesen aneinander grenzenden Oberflächenteilen bilden sich elektrische Ströme aus, und die Teile mit dem edleren Potential lösen sich auf und schlagen sich auf den unedleren nieder. Die feinen, lochartigen Anfressungen an Legierungen lassen sich bisweilen durch diese Betrachtungen erklären.

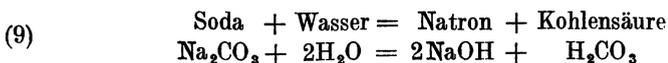
Löst sich ein Metall in einer Säure, so vollzieht sich die Ionenbildung des Metalls durch Ladungsaustausch zwischen den Wasserstoffionen und dem atomaren Metall nach dem Vorgang in Gleichung (4), während in einem neutralen Medium die Metallionen ihre Ladungen von der Elektrode oder der Metallmasse nehmen, die sich negativ auflädt. In einem nicht vollkommen neutralen Medium können beide Vorgänge eintreten, die Gasentwicklung ist aber zu gering, als daß sie sichtbar würde. Unter solchen Bedingungen tritt Polarisation ein. Die Wasserstoffionenkonzentration ist in einer solchen Lösung verhältnismäßig gering. Polarisation wird im wesentlichen dadurch bewirkt, daß sich das auflösende Metall mit einer Haut von geladenen Ionen

überzieht. Betrachten wir das Schulbeispiel, daß ein Stück reines Eisen in reines Wasser eintaucht und nehmen an, daß das Wasser ganz wenig in Wasserstoff- und Hydroxylionen dissoziiert ist, so geht nach obiger Darstellung folgendes vor sich: Infolge seines Lösungsdruckes sendet das Eisen positive Ionen in das Wasser aus, wodurch das Gleichgewicht zwischen den Wasserstoff- und Hydroxylionen gestört wird. Die Folge hiervon ist, daß das weniger positive Ion verdrängt wird. In unserem Fall geben die Wasserstoffionen ihre Ladungen an das Eisenstück ab und bilden auf ihm eine dünne Gashaut. Das Gleichgewicht zwischen den Ladungsmengen der verschiedenen Ionen ist dadurch wieder hergestellt. Es fließt also bei diesem Vorgang zunächst ein Strom, ausgehend von dem Eisenstück, über die Eisenionen in die Flüssigkeit und über die Wasserstoffionen wieder zurück zum Eisenstück. Da nun die Wasserstoffgashaut ein sehr schlechter Leiter ist und dem Strom einen außerordentlich hohen Widerstand bietet, wird der Strom nach ihrer Bildung vorläufig unterbrochen. Es kann infolge der polarisierenden Wirkung der Gashaut also kein Eisen mehr in Lösung gehen, ohne daß diese nicht entfernt ist, d. h. ehe nicht ein Depolarisator in Tätigkeit tritt.

An dieser Stelle müssen wir zweier anderer Vorgänge Erwähnung tun, die auch eng mit der Korrosion der Metalle und mit den gegen sie zu ergreifenden Schutzmaßnahmen zusammenhängen. Dies sind die „Oxydation“ und ihre Umkehrung, die „Reduktion“ und die „Hydrolyse“.

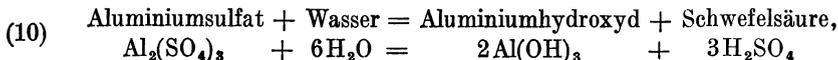
Oxydation. — In der Gleichung (7) sehen wir den Übergang von Ferrochlorid in Ferrichlorid, von denen das erstere bei der Dissoziation zweiwertige, das letztere dreiwertige Eisenionen aussendet. Während die Eisenmenge dieselbe geblieben ist, hat sich nach dem Übergang die Chlormenge vergrößert. Man nennt diesen Vorgang „Oxydation“. Er ist gekennzeichnet durch die Vermehrung der Menge des negativen Radikals und durch Vergrößerung der Ladung des elektropositiven Ions. Für den praktischen Gebrauch kann man die Zahl der Ladungen als synonym mit der Wertigkeit ansehen; das Eisenion Fe^{2+} ist also zweiwertig, und das Eisenion Fe^{3+} ist dreiwertig. Bei der Oxydation wird somit die Wertigkeit des elektropositiven Ions erhöht, während sie bei der Umkehrung, der „Reduktion“, verringert wird.

Hydrolyse. — Wir wissen, daß Salze, die durch Einwirkung einer starken Base auf eine schwache Säure entstehen, ihrer Lösung basischen Charakter verleihen, während umgekehrt die Salzlösungen, die durch Einwirkung einer starken Säure auf eine schwache Base entstehen, sauer reagieren. Solche Vorgänge, bei denen die Eigenschaften des jeweils stärkeren Radikals in Erscheinung treten, werden als „Hydrolyse“ bezeichnet. Zur Erläuterung möge folgendes Beispiel dienen:



Da das Natron sehr stark dissoziiert ist, die Kohlensäure dagegen nur schwach, genügen die Wasserstoffionen nicht, um die Hydroxylionen zu neutralisieren. So kommt es, daß in Wasser gelöste Soda keine neutrale Salzlösung, sondern

eine alkalische Lösung gibt. Umgekehrt erhalten wir bei der Lösung von Aluminiumsulfat eine sauer reagierende Lösung:



weil in diesem Fall die Hydrolyse einen stark dissoziierten, sauren Bestandteil und einen fast unlöslichen, daher nicht dissoziierten Bestandteil: das Aluminiumhydroxyd, erzeugt.

Die Korrosionstheorie.

Einen praktischen Nutzen würde es uns nicht bringen, wenn wir uns in spitzfindiger Erörterung über die größere oder kleinere Berechtigung der einen oder der anderen der beiden Haupttheorien verlieren würden. Der Verfasser neigt zwar zu der Ansicht, daß die Säuretheorie wissenschaftlich den Vorzug verdient, doch überläßt er es dem Leser, sich hierüber sein Endurteil selbst zu bilden. Hierzu sei in Sonderheit auf die eingehenden Besprechungen beider Theorien in den Arbeiten von Friend (The Corrosion of Iron and Steel) und von Cushman und Gardener (The Corrosion and Preservation of Iron and Steel) verwiesen, die sie aufs genaueste einer Kritik unterziehen und die, obgleich sie zu verschiedenen Endergebnissen kommen, darin einer Ansicht sind, daß man am besten tut, die Korrosionserscheinungen auf elektrochemischer Grundlage zu behandeln. Dieser Weg soll auch im folgenden eingeschlagen werden.

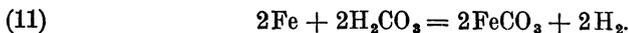
„Von den zahlreichen Arbeiten, die seit der Veröffentlichung des Franzosen Thenard (1819) über die Rostbildung ausgeführt worden sind, sind in der neueren Zeit besonders die von Heyn, Bauer und Vogel hervorzuheben, die in den Mitteilungen des königl. Materialprüfungsamtes, Berlin, von den Jahren 1908, 1910 und 1918 veröffentlicht wurden. Diese Forscher untersuchten die Rostbildung in destilliertem, in Leitungs- und in Seewasser und in den Lösungen von 35 verschiedenen Salzen. Von den überaus mannigfachen Beobachtungen seien hier nur die augenfälligsten erwähnt: Alkalihydroxydlösungen heben die Rostbildung nicht völlig auf, fördern sie aber nicht. In Lösungen von Chromsäure und chromsaurem Kalium findet kein Rosten statt. Auch in Kalkwasser bleibt Eisen lange blank. Obwohl Eisen in Seewasser stark rostet, wird gefunden, daß der Rostangriff in offenem, destilliertem Wasser stärker ist als in Kochsalz und Chlorkaliumlösungen. Besonders stark greifen Lösungen von Soda, Eisensulfat und Ammoniumsalzen an. Allgemein wird beobachtet, daß bei einer für jedes Salz bestimmten kritischen Konzentration ein stärkster Angriff erfolgt, und daß bei einer höheren sogenannten Schwellenkonzentration der Angriff plötzlich und fast ganz verschwindet. Für einige Salze, Kochsalz und Natriumsulfat, waren derartige prominente Konzentrationsstufen nicht nachweisbar. Bei gemischten Elektrolyten treten wechselvolle Störungen und Überlagerungen der Wirkungen ein. Auch über die Angriffswirkung bei der Berührung verschiedener Metalle im Elektrolyten und über das Durchleiten verschiedener Gase durch wässrige Lösungen und Wasser wird von den Autoren berichtet. Als wesentliche Faktoren für die Rostbildung werden das Wasser (Feuchtigkeit) und die Kohlensäure hingestellt, während Kohlensäure zwar als die Korrosion fördernd aber nicht zu ihrer Entstehung unbedingt erforderlich angesehen wird.“

Die Säure- und die elektrolytische Theorie. — Die Aufstellung der Säuretheorie wird Crace Calvert allgemein zugeschrieben. Sie fußt darauf,

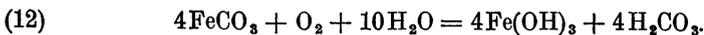
daß reines Wasser und reiner Sauerstoff allein die Korrosion von reinem Eisen nicht bewirken können, sondern ein dritter Faktor hierzu nötig ist. Calvert wird von Crum Brown, Moody und Friend sehr verteidigt, während Dunstan, Whitney, Tilden und Cushmann ihn heftig angreifen. Der notwendige dritte Faktor ist: die Gegenwart einer Säure, mag sie nun schwach dissoziiert sein wie die Kohlensäure, oder auch nur in gebundenem Zustand vorhanden sein, so daß infolge von Hydrolyse ihr saurer Charakter zum Vorschein gebracht wird.

Die zu diesem Vorgang nötige Säuremenge ist unendlich klein, da nach der Säuretheorie ein Säuremolekül genügt, um eine beliebige Menge Metall zu korrodieren. Gewöhnlich dient die Kohlensäure, die ja überall in der Luft und im Wasser vorhanden ist, zur Beweisführung. Man kann also auch sagen, daß der notwendige dritte Faktor die Gegenwart von Wasserstoffionen ist. Die elektrolytische Theorie sagt dagegen, daß keinerlei Säure für den Korrosionsvorgang nötig ist, sondern daß der Lösungsdruck von reinem Eisen in reinem Wasser zur Bildung von Ferroionen führt, die ihrerseits die äußerst geringen Mengen von vorhandenen Wasserstoffionen entladen. Obgleich Wasserstoff ein Gas ist, so kann man es doch zu den Metallen rechnen, da es elektropositiv ist und, wie aus Gleichung (4) hervorgeht, fähig ist, die Ladung seiner Ionen gegen die eines elektropositiveren Metalles, wie des Eisens, auszutauschen. Beide Theorien führen also den Beginn der Zerstörung des Eisens auf die Einwirkung der Wasserstoffionen zurück, und sie unterscheiden sich nur dadurch, daß sie den Ursprung der Wasserstoffionen verschieden deuten.

Im weiteren Verlauf des Angriffs stellen beide Theorien die Gegenwart von Sauerstoff als wesentlich für den Fortgang des Prozesses hin. Die Säuretheorie sieht die Korrosion als einen Kreisprozeß an, bei welchem (nach Art der katalytischen Wirkungen) eine unendlich geringe Säuremenge eine unendlich große Metallmenge korrodiert und erklärt den Reaktionsverlauf folgendermaßen: Erstens veranlaßt der Säureangriff (in unserem Beispiel der der Kohlensäure) auf das Eisen die Bildung von Ferrosalz (Ferrokarbonat):

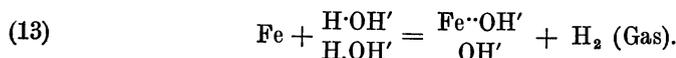


Zweitens wird das Ferrokarbonat durch den anwesenden Sauerstoff zu Ferrihydroxyd oxydiert, das unlöslich ausfällt. Dieser Vorgang ist von der gleichzeitigen Rückbildung der ursprünglichen Menge Kohlensäure und der Oxydation des Wasserstoffs aus Gleichung (11) zu Wasser begleitet:

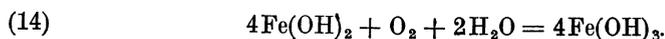


So ist der Kreislauf geschlossen, und die Korrosion wird solange fortschreiten, wie noch genügend Sauerstoff für den Vorgang in Gleichung (12) vorhanden ist. Man sieht, daß in Gleichung (11) gasförmiger Wasserstoff gebildet wird. Dies entspricht bei der elektrolytischen Theorie dem Freiwerden von Wasserstoff durch Entladung der Ionen, was ebenso klar und folgerichtig ist, wie der oben beschriebene Vorgang. Danach ist der erste Teil des Reaktionsvorganges bei der Korrosion von reinem Eisen in reinem Wasser lediglich die Übertragung der Ladungen von den Wasserstoffionen auf das Metall. Hierdurch geht das Metall in Lösung und zwar solange, bis die Polarisations-

wirkung (Bildung einer Wasserstoffgasschicht auf der Metalloberfläche) stark genug ist, die Reaktion zum Stillstand zu bringen. Die Stufe des Vorganges können wir durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Flüssigkeit stellt in diesem Augenblick eine Lösung von dissoziiertem Ferrohydroxyd dar, und im weiteren Verlauf folgt die Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$, und darauf die Ausfällung des gebildeten Ferrihydroxyds oder des Rostes:



Diese Auflösung des Ferrihydroxyds stört das Gleichgewicht des Systems, und durch die hierauf folgende Wirkung des Sauerstoffs, der durch seine Verbindung mit dem Wasserstoff die Metalloberfläche depolarisiert, schreitet die Auflösung des Metalls fort.

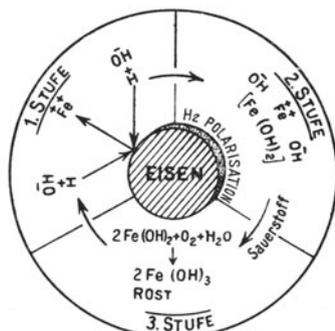


Abb. 2. Graphische Darstellung der elektrolytischen Korrosionstheorie.

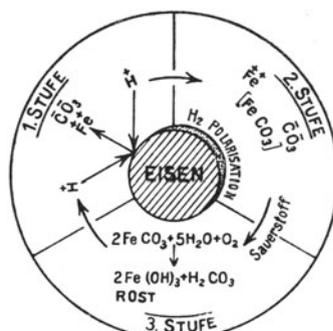
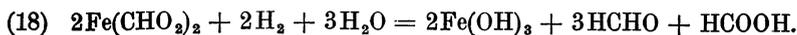
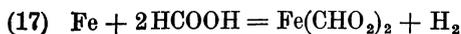


Abb. 3. Graphische Darstellung der Säuretheorie.

In Abb. 2 sind diese Vorgänge schematisch dargestellt. Zuerst sehen wir, wie das Metall seine Ionen in das Wasser aussendet, und sich die Wasserstoffgasschicht zu bilden anfängt. Dies geschieht so lange, bis durch die Polarisation Halt geboten wird. Dieser Zustand entspricht der Stufe 2, wo wir eine Lösung von Ferrohydroxyd vor uns haben. In der dritten Reaktionsstufe geht die Oxydation der Ferroionen und ihre Ausfällung als Rost vor sich, wobei die Metalloberfläche depolarisiert wird. Damit stehen wir wieder am Anfang unseres Kreisprozesses. Abb. 3 zeigt die Vorgänge, wie sie die Säuretheorie erklärt. Aus einem Vergleich beider Abbildungen wird es einleuchten, wie wertlos ein weiteres Streiten um den Vorrang der beiden Theorien für die Praxis ist.

Als Erweiterung der Säuretheorie können wir die von Paul (Boiler Chemistry and Feed-water Supplies) bei seinen Untersuchungen aufgestellte Schlußfolgerung ansehen, daß die Gegenwart überschüssiger Kohlensäure bei Sauerstoffabschluß die Korrosion nicht fördert. Er erklärt diesen Vorgang wie folgt:





Die erste Reaktion hat die Bildung von Ferrokarbonat und gasförmigem Wasserstoff zur Folge. In zweiter Stufe (Gleichung (16)) zersetzt das Wasser das Ferrokarbonat, so daß Ferrihydroxyd und Ameisensäure entstehen, und die Hälfte der ursprünglichen Menge Kohlensäure zurückgebildet wird. Diese Kohlensäure greift weiteres Eisen an, während die Ameisensäure nach Gleichung (17) die Bildung eines ameisen-sauren Ferrosalzes veranlaßt. Schließlich wirkt der nach Gleichung (15) und (17) gebildete, gasförmige Wasserstoff auf das Eisenformiat ein und führt zur Bildung von Ferrihydroxyd, Formaldehyd und Ameisensäure, Gleichung (18). Im Verlauf der Reaktion sehen wir, daß von der ursprünglich vorhandenen Menge Kohlensäure nur noch die Hälfte, von der Ameisensäure nur noch ein Viertel übrig bleibt. Für diese Art des Fortschreitens der Korrosion unter Sauerstoffabschluß ist also die Zuführung von Kohlensäure erforderlich. Wir haben hier also nicht die katalytische Wirkungsweise der Kohlensäure, wie sie vorhin bei der Säuretheorie erörtert wurde.

Durch die Anregung Pauls sind wir in der Lage, einige sonst schwer zu deutende Erscheinungen zu erklären; die Reduktion der Kohlensäure in wässriger Lösung zu Formaldehyd und die Beschleunigung des Vorganges durch Ferrihydroxyd wurde von Fenton festgestellt (Trans. Chem. Soc. 1907, 91, 687). Es ist also kaum daran zu zweifeln, daß bei der Einwirkung auf Eisen ein Überschuß von Kohlensäure zur Bildung von organischen Verbindungen führt, die wir als Reduktions- bzw. Abbauprodukte der Kohlensäure aufzufassen haben. Ebenso scheint bei der Bildung dieser Verbindungen auch die Bildung von Sauerstoff nicht ausgeschlossen zu sein. Ist dies aber der Fall, so können wir die Vorgänge der Gleichungen (15–18) im engsten Anschluß an die Säuretheorie so erklären, daß die Oxydation der Ferroverbindungen zu Ferrihydroxyd durch diesen entstehenden Sauerstoff herbeigeführt wird. Um jedoch die Deutung dieser Vorgänge ganz allgemein auf die atmosphärischen Korrosionen anwenden zu können, müssen die Verhältnisse erst eindeutiger geklärt werden.

„Zu der Bezeichnungsweise der Korrosionstheorie sei kurz folgendes gesagt: Pollitt behandelt in diesem Buch die Zerstörung von Metallen (in Sonderheit des Eisens) in Gegenwart von Flüssigkeiten und zwar von Elektrolyten. Damit ist gesagt, daß die elektrolytischen Vorgänge der Hauptbetrachtungsgegenstand sind. In der neuesten Fachliteratur ist der Begriff „Säuretheorie“ in dem Begriff der „elektrochemischen Korrosionstheorie“ aufgegangen. Elektrolytische Vorgänge sind natürlich elektrochemische Vorgänge; somit ist es gleichgültig, ob man sagt: „elektrolytische“ oder elektrochemische“ Korrosionstheorie. In dem „Corrosion-Symposium“ der Zeitschrift „Industrial and Engineering Chemistry“ Vol. 17 Nr. 4 vom April 1925 sind eine Reihe von Arbeiten der zurzeit bekanntesten, amerikanischen Autoren auf dem Korrosionsgebiete vereinigt. Hierin wird allgemein nur noch von der „elektrochemischen Theorie“ als der allgemein gültigen gesprochen. Es ist wohl angebracht, diese Bezeichnung beizubehalten.

Erwähnt sei ferner, daß in diesem Sammelbericht über den Stand der Korrosionsforschung Frank N. Speller eine neue maschinell-bildliche Darstellung des Korrosionsvorganges gibt. Es werden die primären und sekundären Einflüsse unterschieden und aufgezählt, und eine Übersicht über die

Verschiedenartigkeit der Korrosionsvorgänge in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen gegeben.“

Die Kolloidtheorie. — Obwohl wir mit der elektrochemischen Betrachtungsweise im weitesten Maße imstande sind, viele Erscheinungen, durch die Korrosionen hervorgerufen, beschleunigt und verhindert werden können, zu deuten, so reicht sie doch in einigen Fällen nicht aus, um die Vorgänge restlos zu erklären. Eine Untersuchung dieser Fälle hat Friend (Trans. Chem. Soc. 1921, 119, 932 und Carnegie Scholarship Memoirs Vol. XI, 1922), gestützt auf ausgedehntes, experimentelles Beweismaterial, zur Aufstellung einer neuen Theorie veranlaßt. Durch diese werden nicht nur die besonderen Fälle erklärt. Wir können sie auch auf die allgemeinen Korrosionsvorgänge anwenden und erhalten durch sie in vielen Fällen eine neue, andersartige Erklärung für die Erscheinungen. Die Anwendung neuer Hypothesen auf die einzelnen Reaktionsphasen macht es uns möglich, die Vorgänge allgemeiner als bisher zu erklären, ohne indessen die Grundsätze des elektrochemischen Reaktionsmechanismus umzustoßen.

Zum besseren Verständnis der Friendschen Theorie sei zuvor auf einige Eigenschaften der Kolloide hingewiesen.

Die Forschungen der Kolloidchemie begannen mit den Arbeiten von Graham 1851 (Phil. Trans. 1861, 151 und Annalen 1851, 77). Graham machte auf das verschiedene Verhalten der Stoffe bei der Diffusion aufmerksam und unterschied zwischen denjenigen, die sich aus Wasser auskristallisieren lassen und solchen, die sich nicht oder nur schwer kristallinisch erhalten lassen wie Gummi und Gelatine. Die Bezeichnung „Kolloid“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet „Leim“. Die kolloidal gelösten Stoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie nicht durch tierische oder pflanzliche Membranen hindurchzuwandern imstande sind. Diese negative Eigenschaft wird zur Trennung der sogenannten kolloiden und kristalloiden Stoffe benutzt. Die ersteren werden von den Membranen zurückgehalten, während die letzteren hindurchwandern. Diese Trennung wird „Dialyse“ genannt.

Mit dem Wort „Kolloid“ bezeichnet man nach den heutigen Auffassungen nicht etwa eine bestimmte Gruppe von Stoffen, sondern man bezeichnet damit einen physikalischen Zustand, in den man sehr viele Stoffe bringen kann. So kann man z. B. mehr oder weniger leicht kolloidale Lösungen von Eisenhydroxyden, Schwefel, Schwefelarsen, Metallen und Metallsalzen herstellen.

Eine kolloidale Lösung unterscheidet sich von einer echten oder kristalloiden Lösung in verschiedener Hinsicht: Der Lösungsdruck in einer solchen ist sehr gering und entspricht nicht der Menge der kolloidal gelösten Substanz; ebenso ist es mit den Gefrierpunktserniedrigungen und den Siedepunkterhöhungen kolloidal gelöster Stoffe. Kolloidale Lösungen können wir, zumal für die für uns in Frage kommenden Erscheinungen, als Suspensionen kleinster Teilchen in einer Flüssigkeit ansehen, die diese Teilchen vermöge ihrer Zähigkeit in der Schwebe hält. Die Größe der Teilchen ist verschieden und wechselt zwischen der Größe feiner mechanisch zerkleinerter Stoffe und der der Moleküle. Die zerteilte Materie wird als „disperse Phase“ oder „Dispersoid“, das Lösungsmittel als „Dispersionsmittel“ bezeichnet. Ein wesentlicher Unterschied zwischen wirklichen und kolloidalen Lösungen

besteht darin, daß die ersteren ein einphasiges, die letzteren ein zweiphasiges System bilden.

Für das Verständnis der Frienschen Theorie ist vor allem eine Eigenschaft der Kolloide hervorzuheben: die Zusammenballung (Koagulation) oder Ausfällung aus ihrer Lösung (oder besser Suspension) im elektrischen Feld und durch Einwirkung eines zugesetzten Agens.

Leiten wir mittels zweier Elektroden einen elektrischen Strom durch eine kolloidale Lösung, so setzt eine Wanderung der kleinsten Teilchen ein, ganz ähnlich wie die Ionenwanderung in echten Lösungen. Aber wir beobachten hier nur eine Bewegungsrichtung, entweder gehen alle Teilchen zur Kathode oder zur Anode. Man darf daher wohl mit Recht annehmen, daß sich die kleinsten Teilchen mit einer kleinen Elektrizitätsmenge beladen, und zwar wandern diejenigen Kolloide, die negative Ladungen annehmen, zur Anode, die positiv beladenen zur Kathode. Zu der letzteren Gruppe gehört auch das Ferrihydroxyd. Es ist also ein elektropositives Kolloid.

Durch Zusatz von dissoziierenden Verbindungen wie Säuren und Salzen können die Kolloide aus ihren Lösungen gefällt werden. Durch ihr Verhalten bei der Gegenwart solcher Verbindungen können wir sie in zwei Gruppen teilen:

1. „Suspensoide.“ Diese lassen sich nur auf indirekte Weise wieder in den kolloidalen Zustand versetzen, nicht durch einfache Auflösung im Lösungsmittel, z. B. nach dem Trockendampfen. Man nennt sie deshalb auch „irreversible“ Kolloide. Sie zeichnen sich durch große Elektrolytempfindlichkeit aus.
2. „Emulsoide.“ Sie sind gegen elektrolytische Lösungen weniger empfindlich und werden, da sie sich vom trockenen Zustand aus durch einfachen Zusatz von Lösungsmitteln (Wasser) wieder auflösen, auch „reversible“ Kolloide genannt.

Wir haben es hauptsächlich mit der ersten Gruppe zu tun. Bei Zusatz einer ganz geringen Menge eines Elektrolyten erfolgt die Ausfällung, und zwar scheint sie durch die Neutralisation der Kolloidladungen durch die entgegengesetzt geladenen Ionen hervorgerufen zu werden. Ein elektropositives Kolloid wird also durch das negative Ion eines Salzes, d. i. das Säureradikal, gefällt. Diese Auffassung wird auch dadurch gestützt, daß sich entgegengesetzt geladene Kolloide gegenseitig ausfällen.

Nun ist zwar die Menge eines Elektrolyten, die zur Ausfällung eines kolloiden Stoffes erforderlich ist, sehr gering, aber sie darf dennoch nicht eine Mindestgrenze unterschreiten. Dieser Minimalwert ist für alle elektrolytischen Substanzen bei gleicher Wertigkeit ihres Radikals gleich. So ist die Minimalkonzentration einwertiger Radikale stets dieselbe, mögen die Radikale nun aus Nitraten, Chloriden oder Bromiden stammen. Je höher dann die Wertigkeit des fällenden Ions ist, desto geringer ist die Minimalkonzentration. Diese kurzen Andeutungen über einige Eigenschaften kolloidaler Stoffe mögen für die Darstellung der Frienschen Theorie genügen.

Friens scheint hauptsächlich durch die Untersuchung zweier auffälliger Unregelmäßigkeiten zur Aufstellung seiner Kolloidtheorie veranlaßt worden

zu sein. In fließendem Wasser ist die Korrosionsgeschwindigkeit in eigenartiger Weise von der Wassergeschwindigkeit abhängig. Zuerst wächst die Korrosionsgeschwindigkeit schnell mit der des Wassers bis zu einem Höchstwert; bei weiterem Steigen der Wassergeschwindigkeit nimmt die Korrosion stark ab und hört fast ganz auf, so daß man annehmen könnte, der noch bleibende geringe Angriff rühre von der mechanischen Reibung her. Friends Versuchsergebnisse sind in Abb. 4 graphisch dargestellt. Bei ungefähr 2 Seemeilen Wassergeschwindigkeit in der Stunde beobachten wir ein Korrosionsminimum, dann steigt die Korrosion, die in der Darstellung auf Gewichtsverlust berechnet ist, wieder etwas. Da aber die Korrosion bei dieser Geschwindigkeit nicht

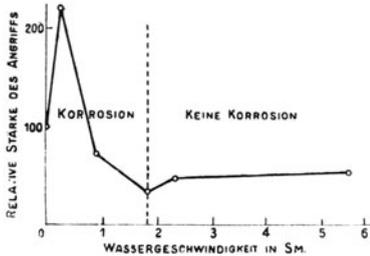


Abb. 4. Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit des fließenden Wassers.

sichtbar in Erscheinung tritt, und auch keine Rostbildung zu erkennen ist, darf man wohl annehmen, daß diese Gewichtsabnahme mit der mechanischen Auswaschung (Erosion) zusammenhängt.

Als diese Versuche mit Säurelösungen angestellt wurden, erhielt man ganz andere Ergebnisse. Man fand, daß die Korrosionsgeschwindigkeit in gleichem Verhältnis mit der Geschwindigkeit der vorbeistreichenden Flüssigkeit zunahm, auch noch bei sehr hohen

Geschwindigkeiten von mehr als 30 Seemeilen. Nahm also in Wasser die Korrosion bei höherer Strömungsgeschwindigkeit ab, so sehen wir bei verdünnten Säuren eine stetige Zunahme. Ferner wurde festgestellt, daß die Zunahme der Korrosion unabhängig von der Säurekonzentration in der Lösung war.

Diese auffälligen Erscheinungen lassen sich durch die bisher besprochenen Korrosionstheorien nicht erklären. Friend stellt hierüber in seinen neueren Veröffentlichungen folgende Vermutungen auf:

1. Das Eisen wird bei der Berührung mit Wasser zuerst zu Ferrohydroxyd oxydiert. Dies ist kolloidal gelöst.

2. Das Ferrohydroxyd wird durch die überschüssige gelöste Luft zu Ferrihydroxyd oxydiert, das ebenfalls in kolloidaler Lösung bleibt.

3. Das kolloidale Ferrihydroxyd wirkt nun als Katalysator und beschleunigt die Oxydation von weiterem Eisen, indem es zwar zu kolloidalem Ferrohydrat bzw. -hydroxyd reduziert wird, sich aber augenblicklich wieder nach dem Vorgang unter 2. oxydiert.

4. Das Korrosionsprodukt, der Rost, erscheint als flockiger Hydroxydsol oder fällt aus der Lösung aus.

Hiernach sind bei der Korrosion in Wasser also zwei Vorgänge zu unterscheiden: erstens ein einfacher Lösungsvorgang und zweitens ein katalytischer Vorgang, bei dem ein Korrosionsprodukt des Eisens die Rolle des Katalysators spielt. In Wasser oder neutralen Medien wird also in erster Linie die Bildungsgeschwindigkeit des Katalysators, in sauren Medien der einfache Lösungsvorgang für die Korrosionsgeschwindigkeit bestimmend sein.

Damit wird das unterschiedliche Verhalten des Eisens in neutralen und sauren Medien aufgeklärt. In neutralen Medien wird das katalytisch wirkende Kolloid durch das schnelle Vorbeiströmen von der Eisenoberfläche weggespült, und dadurch die Korrosion verhindert. In sauren Medien wird hingegen durch die schnelle Bewegung die Zahl der Wasserstoffionen vermehrt, und in der Zeiteinheit werden mehr von ihnen an die Eisenoberfläche herangebracht.

Durch diese Theorie wird also der Beweis erbracht, daß jedwedes chemische, physikalische oder mechanische Agens, das die elektropositiv-geladenen Kolloidteilchen entfernt oder zerstört, darauf hinwirkt, daß der Korrosion Einhalt geboten wird, während durch Erhaltung des gebildeten Kolloids die Korrosion beschleunigt wird.

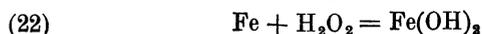
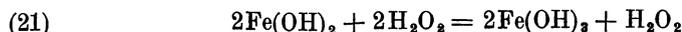
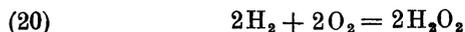
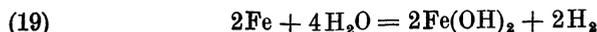
Die zweite unerklärliche Unregelmäßigkeit bei den Korrosionserscheinungen, zu deren Erklärung Friend seine Theorie benutzt, ist der wechselnde Einfluß der Salzlösungen von verschiedener Konzentration. Allgemein gilt die Regel, daß in Wasser aufgelöste Salze die Korrosion beschleunigen. Diese Zunahme wird sich mit der Konzentration der Lösung bis zu einem Höchstbetrag steigern, und schließlich wird eine weitere Konzentrationssteigerung die Korrosionsgeschwindigkeit wieder vermindern. Auch hierfür gibt uns die Kolloidtheorie eine recht einleuchtende Erklärung; doch müssen wir uns ihre ausführliche Erklärung für ein späteres Kapitel vorbehalten.

Die Peroxyd-, Oxyd-, Ammoniumnitrat- und biologische Theorie der Korrosion. — Häufig entsteht die Forderung nach einer neuen Theorie durch den Forschungsdrang auf einem neuen Wissensgebiet. Wenngleich solche Theorien die tatsächlichen Erscheinungen nur zum Teil erklären und bald wieder von der Bildfläche verschwinden, so werfen doch ihre Besprechung und die von ihnen ausgehenden praktischen Untersuchungen oft Licht auf neue Erscheinungen, deren Untersuchung dann wieder zur Entwicklung besserer und umfassenderer Theorien Anlaß geben. Aussprachen über gegensätzliche Auffassungen vermehren unser Wissen.

So sollen die folgenden Theorien, obwohl sie heute kaum noch aufrecht zu erhalten sind, der Vollständigkeit wegen kurz besprochen werden.

„Von M. Traube wurde die sogenannte Wasserstoffsperoxydtheorie (Ber. d. D. Chem. Ges. 18 [1887]) aufgestellt, die später von Dunstan, Jowett und Goulding (Trans. Chem. Soc. 87 [1905]) und von Haber (Ztschr. f. phys. Chem. 34 [1906]) weiter ausgearbeitet wurde.“

Viele sorgfältige Versuchsreihen führten zu der Annahme, daß Wasser und Sauerstoff allein für den Beginn der Korrosion nötig wären, und daß der Vorgang, wie folgt, verlief: Als Zwischenprodukt bei der Rostbildung entsteht Wasserstoffsperoxyd, dieses fördert durch seine oxydierende Wirkung die Korrosion, fällt das zuerst entstandene Ferrohydroxyd und greift selbst weiteres Eisen an:



In der Tat hat man bei der Korrosion von manchen Metallen Wasserstoff-superoxyd nachweisen können. Dunstan und seine Mitarbeiter stellten bei einer Reihe von Versuchen bei der Korrosion von Kupfer, Quecksilber, Blei, Silber, Zinn, Zink und Wismut Wasserstoffsuperoxyd fest, jedoch gelang ihnen dies nicht bei der Korrosion von Eisen. Sie versuchten diesen Umstand durch den schnellen Zerfall des Peroxyds in Gegenwart von Eisen zu erklären. Aber gegen die Annahme ihrer Theorie sprachen auch noch andere Tatsachen. Zunächst greift Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter Lösung das Eisen gar nicht an, damit wird die Gleichung (22) hinfällig. Zweitens müßten alle die Stoffe, die das Wasserstoffsuperoxyd zerstören, auch die Korrosion verhindern oder ihr wenigstens entgegenwirken. Dies trifft zum Teil zu, zum Teil aber auch nicht. Drittens muß man fragen, ob ein Agens, das das Peroxyd zerstört, es auch an seiner Bildung hindern kann. Wenn aber die Peroxydtheorie den Verhältnissen wirklich Rechnung trägt, so müßte bei seiner Bildung auch die Korrosion sichtbar in Erscheinung treten. Schließlich müßte durch unsere außerordentlich feinen Nachweismittel die Gegenwart des Wasserstoffsuperoxyd auch bei der Korrosion des Eisens feststellbar sein.

Die Oxydtheorie hält die Korrosion für einen einfachen Oxydationsvorgang, wie etwa der des Eisens beim Erhitzen in trockener Luft, nur mit dem Unterschiede, daß die Oxydationsprodukte in wässrigen Lösungen eben Hydrate sind. Sie ist wohl die älteste Theorie, wurde aber abgetan, sobald man erkannte, daß zur Korrosion unbedingt flüssiges Wasser nötig ist. Immerhin ebnete sie der Säuretheorie den Weg.

„Im Jahre 1913 trat Vaubel (Chem. Ztg. 37) mit einer neuen Rosttheorie hervor, die darauf fußte, daß das Ammoniumnitrat das Eisen besonders stark angreift. Die sich hierbei abspielenden Reaktionen lassen sich über die Bildung von Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat und der Wiederbildung von Nitriten und hieraus bei Zutritt von Sauerstoff von Nitraten zu einem Kreisprozeß zusammenstellen, mit dessen Hilfe man das Weiterfressen des Rostes sehr anschaulich erklären kann. Auch die Verhinderung der Rostbildung durch die Anwesenheit von Alkalien ließ sich dadurch deuten, daß die Nitrite und Nitrate der Alkalien nur sehr schwach auf Eisen einwirken. Die späteren Untersuchungen zeigten aber eindeutig, daß die Rostbildung ebenso bei völliger Abwesenheit von Ammoniumnitrat vor sich geht und man sieht die obige Theorie nur als einen sehr wohlmöglichen Einzelfall der Rostbildung an.“

Verschiedene Biologen haben darauf aufmerksam gemacht, daß es Organismen gibt, die mineralische und organische Eisensalze zerlegen und auf diese Weise die Ausfällung von Rost veranlassen. Man darf sich nicht wundern, daß hierauf versucht wurde, eine Korrosionstheorie aufzubauen. Wir wissen heute aber, daß die Metalle auch in Lösungen korrodieren, die bestimmt keine organischen Lebewesen enthalten und ferner ist auch bis jetzt kein Lebewesen ermittelt, daß von Eisen lebt oder es frißt. Zehren solche Tiere scheinbar von Eisen, so müssen sie dies notwendigerweise erst durch einen Absonderungsstoff, der Säure enthält, lösen und so assimilieren. Solche Vorgänge werden also von der Säuretheorie bereits gedeutet. Die Korrosion des Eisens ist also kein Werk von Bakterien, noch kann man sie durch Fernhaltung solcher Lebewesen verhindern. Sehr wahrscheinlich sind die

Beobachtungen der Biologen auf eine Zersetzung organischer Eisensalze durch die Tiere zurückzuführen, deren organischer Bestandteil zu ihrer Nahrung gehört. Das Eisen wird hierbei wahrscheinlich als Ferrohydroxyd frei gemacht und später nach der uns bekannten Weise in Rost umgewandelt.

3. Kapitel.

Arten der Korrosion.

Erkennen wir die elektrochemische Korrosionstheorie als richtig an, so ist es nicht schwer, die in der Praxis auftretenden Fälle von Korrosionen in drei Klassen einzuordnen:

1. Die Selbst- oder Autokorrosion.
2. Die Berührungs- oder Kontaktkorrosion.
3. Die Korrosion durch Fremderregung.

Die dritte Art wird durch äußere elektrische Ströme hervorgerufen, die durch das in einem Elektrolyten befindliche Metall gehen. Ist das Metall hierbei Anode, so korrodiert es; ist das Metall Kathode, so bildet sich eine Schutzschicht und die Korrosion wird, wenn der Strom stark genug ist, ganz verhindert. Diese Erkenntnis wird durch die Anwendung des Cumberlandverfahrens, über das später berichtet wird, in die Praxis umgesetzt.

Die Korrosion durch Fremderregung tritt im allgemeinen nicht so häufig in Erscheinung wie die beiden ersteren Arten, nimmt aber mit der zunehmenden Verwendung der Elektrizität als Kraftquelle mehr und mehr zu. Auf sie ist die Korrosion der eisernen Träger der überirdischen Leitungen der elektrischen Straßen- und Eisenbahnen infolge von schlechter Isolation zurückzuführen, desgleichen die Korrosion von Schiffsteilen. Wir haben es hier mit einer einfachen Elektrolyse zu tun, wie sie bei den galvanischen Arbeitsmethoden angewandt wird. Stehen die Eisen- und Stahlteile im Boden, so stellen das Metall und der mineralische Grund die Elektroden dar, während die Bodenfeuchtigkeit durch den Strom in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt wird. Der Sauerstoff oxydiert und erzeugt den Rost an Stelle des Luftsauerstoffs, da dieser oft so langsam in das Erdreich diffundiert, daß durch ihn allein die Korrosion sich nur sehr langsam entwickelt.

Am häufigsten treten uns die Selbst- und die Berührungskorrosion entgegen. Selbstkorrosion tritt dann auf, wenn ein Metall mit einem Elektrolyten in Berührung steht, ohne daß es gleichzeitig mit einem anderen metallischen oder nichtmetallischen Leiter verbunden ist. Bei der theoretischen Betrachtung über die Korrosion des reinen Eisens stellten wir fest, daß sie lediglich durch die Auswirkung des metallischen Lösungsdruckes im Zusammenhang mit der Gegenwart von Wasserstoffionen und gelöstem Sauerstoff vor sich ginge, wobei der letztere die Metalloberfläche depolarisiert und die primären Lösungsprodukte oxydiert und als Rost fällt. In der Praxis schreitet die Selbstkorrosion infolge galvanischer Vorgänge vorwärts, die durch die Gefügeverschiedenheiten des Metalls oder der Legierung hervor-

gerufen werden. Es gibt kein Handelsmetall, das vollkommen homogen ist. Stets finden wir Gefügeunterschiede, schwache Seigerungen und eingeschlossene Verunreinigungen in den Metallen, die zur Schaffung von Potentialunterschieden an benachbarten Oberflächenteilen führen. So stellt also die Selbstkorrosion eine Auflösung der elektropositiveren Oberfläche dar, die beim Eisen den Rost liefern. Starke Gefügeverschiedenheiten, wie z. B. bei der Bronze, beschleunigen natürlich den Angriff sehr und auch beim Eisen und seinen Legierungen haben wir zahllose Fälle, die uns beweisen, wie sehr solche Gefügeunterschiede und Seigerungen die Korrosion fördern (auswählende Korrosion).

Berührungskorrosion nennen wir die Art der elektrolytischen Zerstörung eines Metalls, die dadurch hervorgerufen wird, daß das angegriffene Metall in leitender Berührung mit einem anderen steht, welches in denselben Elektrolyten wie das erstere Metall eintaucht. Durch solche Berührung kann die Korrosion entweder verstärkt oder abgeschwächt werden, je nachdem wie das zweite Metall sich durch sein elektrochemisches Potential von dem ersteren unterscheidet. Ist das zweite Metall unedler, so schützt es das erstere, indem es selbst in Lösung geht, ist es edler, so beschleunigt es die Zerstörung des ersteren. Praktische Anwendung findet diese Erkenntnis bei der Verwendung von Zinkschutzplatten in Kesseln und Zinkschutzüberzügen. Unter sonst gleichen Verhältnissen schreitet die Berührungskorrosion gewöhnlich schneller vorwärts als die Selbstkorrosion. Ist der zweite Leiter ein Nichtmetall, so wirkt er in der Regel korrosionsfördernd, weil er positiver ist als das Metall.

Der Korrosionsvorgang bei der Selbstkorrosion und bei der Berührungskorrosion ist ein elektrolytischer Vorgang. Da die meisten Korrosionen auf solchen galvanischen Wirkungen beruhen, wollen wir sie eingehender betrachten.

Wir unterscheiden also zwischen sog. galvanischen und fremdelektrischen Wirkungen, die zwar an sich gleichartig sind, die sich aber in ihrer Stärke und Angriffsweise wesentlich voneinander unterscheiden. Der fremdelektrische Angriff erfaßt mehr oder weniger gleichmäßig die ganze Oberfläche des Metalles, das in seinen Bereich kommt. Die galvanische Wirkung bei der Berührungs- und Selbstkorrosion äußert sich infolge ihrer schwachen E.M.K. und der geringen Potentialdifferenzen häufig als auswählende Korrosion. So würde z. B. bei Berührung eines edleren Oberflächenteiles mit einem unedleren sich der letztere auflösen und zu einer lochartigen Zerfressung (pitting) führen. Ein gutes Beispiel bietet hierfür die Korrosion des Messings, die zur Entfernung des Zinks führt, während das Kupfer als loser Rückstand übrig bleibt.

Der galvanische Vorgang, mag er auf der Eigentümlichkeit des korrodierenden Metalls selbst oder auf der Berührung mit einem anderen beruhen, wird also durch Spannungsunterschiede oder wie wir auch sagen können, durch Unterschiede im Lösungsdruck hervorgerufen. Würden ein Stück Eisen und ein Stück Kupfer, die miteinander leitend verbunden sind, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, so löst sich das Eisen, und das Kupfer bleibt unangegriffen. Ersetzen wir das Kupfer bei dem Versuch durch Zink, so bleibt das Eisen erhalten, und das Zink löst sich auf. Das Zink wirkt also

gegenüber dem Eisen als das elektronegativere, ebenso wie das Eisen gegenüber dem Kupfer, und der elektrische Strom wird im Elektrolyten vom negativen zum positiven Metall fließen, also von Zink zum Eisen, von Eisen zum Kupfer. Wir können also sagen: das Metall, das für den im Elektrolyten fließenden Strom Kathode ist, wird nicht angegriffen.

Mit Bezug auf die durch Fremdströme erzeugte Korrosion können wir also sagen, daß ein Fremdstrom, der vom Metall in die Flüssigkeit (Elektrolyt) fließt, korrodierend wirkt, und, wenn er umgekehrt fließt, der Korrosion entgegenwirkt, vorausgesetzt, daß seine E.M.K. groß genug ist. Hierauf beruht das Cumberlandsystem. Wir müssen aber trotz der wissenschaftlich richtigen Grundlage dieses Systems in Betracht ziehen, daß in der Praxis bisweilen sekundäre Vorgänge eintreten, die die beabsichtigte Schutzwirkung beeinträchtigen, ja sogar umkehren können.

In der untenstehenden Übersicht sind die bekannteren Metalle nach ihren Lösungsdrucken oder elektrischen Potentialen geordnet. Jedes vorangehende Metall ist elektronegativer als das nachstehende:

„Kalium	Zink	Wasserstoff
Barium	Chrom	Antimon
Natrium	Eisen	Wismut
Kalzium	Kobalt	Arsen
Magnesium	Nickel	Kupfer
Aluminium	Blei	Silber
Mangan	Zinn	Gold.“

Tauchen also zwei von den obigen Metallen, die miteinander innerhalb oder außerhalb des Elektrolyten leitend verbunden sind, in einen beliebigen Elektrolyten, so wird das in der Spannungsreihe voranstehende von ihnen sich auflösen, d. h. Anode für den im Elektrolyten fließenden elektrischen Strom sein, während das andere Kathode wird.

Dies kann man allgemein als Regel annehmen. Aber es ist wichtig, dabei in Betracht zu ziehen, daß diese Beziehungen der Lösungsdrucke zweier Metalle dem Einfluß anderer Faktoren, wie: Konzentration, Zusammensetzung und Temperatur des Elektrolyten, unterworfen sind. Die Spannungsunterschiede können größer oder kleiner werden oder sogar ihr Vorzeichen ändern.

Aus diesen Tatsachen sehen wir deutlich, wie nutzlos und unrichtig es ist, alle Metalle nach einer allgemeinen Regel in Bezug auf ihre Neigung zur Korrosion abschätzen und einteilen zu wollen. Beispielsweise sei hier auf die Verschiedenheiten bei Gußeisen und Stahl hingewiesen. Aber solche Vergleichsversuche können doch wertvoll sein; wenn man sie nämlich für bestimmte Korrosionsbedingungen oder Verwendungszwecke oder für gleiche Eisen- oder Stahlsorten anstellt.

Bei der Erörterung der galvanischen Vorgänge stellten wir fest, daß die chemische Verschiedenartigkeit, die auf Seigerungen, Verunreinigungen oder Gefügeunterschiede beruhen kann, Anlaß zur Selbstkorrosion gibt. Wir müssen hier nun ergänzen, daß auch die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der Metalle eine gleiche Wirkung hat. Beanspruchte Teile eines Metallstückes zeigen andere Spannungen als nicht beanspruchte Teile.

Durch einen Versuch läßt sich dies leicht zeigen. Teilt man ein Eisenstück in zwei Teile, von denen man nur den einen durch Dehnung oder Torsion beansprucht und miteinander verbunden hat, und taucht sie in einen Elektrolyten, so wird man an einem eingeschalteten Galvanometer einen Ausschlag sehen. Es fließt also zwischen den Stücken, die vorher keinen Spannungsunterschied hatten, jetzt ein Strom. Eine allgemeingültige Regel dafür, ob das beanspruchte Metall elektropositiver oder negativer ist, läßt sich nicht aufstellen. Solche durch Dehnung hervorgerufenen Potentialunterschiede sind stets sehr klein.

Sehr charakteristisch für solche Wirkung infolge starker Beanspruchung des Metalls ist die oft beobachtete schnellere Korrosion der Stellen in Stahlblechen, Bandagen und Winkelleisen, an denen ein Nietloch ausgestanzt ist. Die Lochumgrenzungen werden außerordentlich hoch beansprucht, bekommen ein negatives Potential und korrodieren stärker als das umliegende Material.

Auf recht geistreiche und überzeugende Weise gelang es Cushmann und Walker (J. Amer. Chem. Soc. 1907, 25, 1275) durch Anwendung der sogenannten Ferroxyllösung die Vorgänge der Selbstkorrosion durch den Versuch sichtbar zu machen.

Haben wir einen Eisenblechstreifen, der durch Selbstkorrosion angegriffen ist, so werden sich an den negativen Oberflächenteilen Ferroionen sammeln, während an den positiveren Teilen, wo kein Eisen in Lösung geht, mehr Hydroxylionen zu finden sein werden. Bei Gegenwart von ganz wenig Phenolphthalein an den negativeren Stellen (Kathode) beobachten wir eine Rosafärbung, und an den positiveren Oberflächenteilen werden wir, wenn etwas Ferrizyankalium zugegen ist, die Bildung von Turnbells Blau beobachten können. Cushmann und Walker setzten ihrer Ferroxyllösung, die die beiden obigen Indikatoren enthielt, soviel Agar-Agar oder Gelatine zu, bis die Masse steif war und erreichten dadurch, daß die Farbwirkungen sich länger getrennt hielten, auch bei äußeren Erschütterungen usw. Abb. 5 zeigt uns drei Nadeln, die in Ferroxyllösung eingebettet sind. Die deutlich umgrenzten dunklen Zonen von Turnbells Blau, und die schattenhaften, rosagefärbten Zonen zeigen uns deutlich die Reaktionen, die auf die Ungleichartigkeit des Nadelmaterials zurückzuführen sind. Die Nadeln sind, so wie sie gekauft sind, in Alkohol abgewaschen und eingelegt. Abb. 6 zeigt zwei Nadeln und einen gewöhnlichen Nagel. Leider geben die photographischen Aufnahmen die drei verschiedenen Farbtöne der Lösung, des Phenolphthaleins und des Turnbells Blau nur undeutlich wieder.

Dieser Versuch liefert also einen sehr einleuchtenden Beweis für die Richtigkeit der elektrochemischen Korrosionstheorie. Das Ferroxyllösungsmittel ist ein sehr empfindliches Reagens und ist deshalb für die theoretischen Untersuchungen der Eisenkorrosionen von großem Wert. Es zeigt ganz klar, daß selbst das reinste Eisen Potentialungleichheiten aufweist, und läßt es fast aussichtslos erscheinen, daß es überhaupt gelingen wird, vollkommen homogenes Eisen herzustellen. Von der Stärke der Ungleichmäßigkeiten ist die Entwicklung, Deutlichkeit und Schärfe der Umgrenzung der Farberscheinungen abhängig.

Ferner kann man durch diese Versuchsanordnung auch die Umkehrung der gebildeten Pole in der Eisenoberfläche sehr hübsch nachweisen. Zuerst bilden sich die Polzonen, deutlich durch die Farbtöne erkenntlich, aus; nach längerer Einwirkungszeit ist dann bisweilen eine Umwandlung des Blau in Rosa und umgekehrt zu beobachten. Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Durch das fortwährende In-Lösung-gehen des Eisens an einer anodischen Stelle wird hier eine Zone gebildet, die noch elektronegativer ist als eine angrenzende kathodische Stelle, so daß die letztere als Anode wirkt. Solche Umkehrung der Pole ist häufig, und wir dürfen wohl annehmen, daß diese um so öfter auftritt, je homogener das Metall ist, dadurch wird auch der Gesamtangriff ein gleichmäßigerer. Starke Ungleichmäßigkeiten haben „stellenweise Korrosionen“ oder „lochartige Anfrassungen“ zur Folge.

So klar und einleuchtend diese Art, den Mechanismus der elektrochemischen Korrosion vorzuführen, ist, so dürfen wir sie doch nicht als Muster für Korrosionserscheinungen in der Praxis ansehen. Vor allem sind in dieser Lösung die äußeren Einflüsse vollkommen ferngehalten, wie dies in der Praxis nie der Fall ist. Auch können die Ursachen für die Potentialverschiedenheiten außer der Beanspruchung des Materials: Seigerungen, Verunreinigungen u. dgl. sein. In der Praxis werden die durch das außerordentlich empfindliche Reagenz angezeigten Potentialunterschiede durch andere zerstörende Einflüsse leicht überdeckt werden.

Passivität.

Der sog. „passive“ oder chemisch inaktive Zustand von Metallen ist schon lange bekannt, aber eine ganz befriedigende Theorie hat man dafür bis heute noch nicht gefunden. Ohne Zweifel hängt die Passivität, wie immer sie auch entstehen mag, mit oberflächlichen Eigenschaften des Metalls zusammen. Es lassen sich sehr viele Beispiele dafür anführen, wie durch physikalische Einflüsse bei gleichbleibendem Gefüge und gleicher chemischen Zusammensetzung die chemische Aktivität eines Metalles verändert werden kann.

Erklärt man das passive Verhalten mit der chemischen Inaktivität des Metalles, so sollte man eigentlich erwarten, daß die Passivität einem ganz bestimmten physikalischen Zustand des Metalles entspricht. Nimmt man aber an, daß das passive Verhalten durch eine oxydische oder Gasschicht hervorgerufen wird, so bleibt die Aktivität des darunterliegenden Metalles ganz ungeschwächt, es wird nur durch den geringen Lösungsdruck der Oberflächenschicht an der Ausübung seiner Aktivität gehindert. Wenn diese Annahme den Tatsachen entspricht, dann hat der Ausdruck „passiv“ nichts mit dem physikalischen Zustand des Metalles zu tun.

Allgemein versteht man unter dem Passivsein, daß der Lösungsdruck oder die chemische Aktivität eines Metalles sehr klein oder gleich null wird, ohne daß man irgendeine Veränderung seiner Oberfläche wahrnehmen kann. Dieser Zustand ist stets ein vorübergehender. Seine Dauer ist von der Entstehungsart abhängig und kann beim Eisen z. B. dadurch, daß man es in trockener Luft aufbewahrt, sehr verlängert werden (Heathcote, J. Soc. Chem. Ind. 1907, 26, 899).

Die Passivität des Eisens wurde zuerst beim Eintauchen in Salzsäure beobachtet. Dies ist auch die einfachste Methode, um sie zu erzeugen. Man fand jedoch bald, daß auch andere Säuren, ferner Mischungen von Säuren mit Salzen und einfache wässrige Salzlösungen diesen Zustand hervorrufen. Als solche sind zu nennen: Chromsäure, Jod- und Chlorwasserstoffsäure, und von den Salzen: Blei- und Silbernitrat, Kalziumpermanganat und -bichromat. Auch durch schnelles Erhitzen in Luft oder in Stickoxyd- oder Salpetersäuredämpfen werden die Metalle passiv. Eisen läßt sich auch dadurch passiv machen, daß man es als Anode bei der Elektrolyse einschaltet. Gewöhnlich verwendet man als Elektrolyt eine Lösung von kaustischem Soda.

Passives Eisen rostet nicht und ist in Säuren nicht löslich. Die Eigenschaft nicht zu rosten hat Anlaß zu vielen Versuchen gegeben, einen dauernden passiven Zustand zu erzeugen, aber bis jetzt ohne Erfolg, so daß das Verfahren in der Praxis keine Bedeutung erreicht hat, wenngleich die Verwendung von passivierenden Stoffen zum Schutz von Eisen und Stahl von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist.

Die älteste und zugleich den Tatsachen am besten gerechtwerdende Passivitätstheorie ist die Oxydtheorie. Wenn sie auch ziemlich allgemein anerkannt ist, so ist sie doch nicht über jeden Zweifel erhaben, wie wir im folgenden sehen werden. Sie nimmt an, daß die Ursache für die Passivität in der Bildung einer Oxydschicht zu suchen ist, die es verhindert, daß das reine Metall mit den angreifenden Agentien in Berührung kommt. Diese Schicht scheint oder muß vielmehr so dünn sein, daß sie auch mit dem Mikroskop nicht festzustellen ist. Ein eiserner Spiegel kann z. B. passiv gemacht werden, ohne im geringsten an seinem Reflexionsvermögen zu verlieren. Die zusammenhängende, feine Schicht ist etwa von molekularer Dicke. Man nimmt allgemein an, daß sie aus Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 besteht.

Eine zweite Theorie besagt, daß die Passivität nicht durch eine Oxyd-, sondern durch eine Gasschicht erzeugt wird. Dies Gas kann je nach der Entstehung verschiedener Art sein. In Schwefelsäure soll beispielsweise eine Sauerstoffschicht gebildet werden. Die Theorie wird die Gasschichttheorie genannt.

„Zwischen diesen beiden Theorien, daß der Sauerstoff eine reguläre Verbindung mit dem Metall eingeht und daß er nur eine Gashaut auf der Metalloberfläche bildet, steht die Vermutung, daß das passive Verhalten auf einer losen Bindung, einer Anlagerung des Sauerstoffs an die Oberflächenelemente des Metalls beruhe (Sotter und Tammann, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie 127 [1923]).“

Die dritte Theorie oder die physikalische Theorie nimmt an, daß mit dem Passivwerden eine physikalische oder elektrochemische Veränderung der Metalloberfläche einhergehe, so z. B. beim Eisen die Bildung von dreiwertigem Eisen. Wieweit diese Annahme gerechtfertigt ist, läßt sich schwer sagen, doch ist es fraglich, warum dreiwertiges Eisen weniger aktiv sein soll. Solange man noch nicht weiß, ob die Passivität wirklich eine metallische Eigenschaft ist oder nur auf einer Oxyd- oder Gasschichtbildung beruht, müssen wir die Anerkennung dieser Theorie von der weiteren Prüfung des augenscheinlichen Sachverhalts abhängig machen.

Mit Bezug auf die bekannten Eigenschaften des passiven Eisens können wir die obigen drei Theorien, wie folgt, bewerten. Die Erzeugung der Passivität durch Eintauchen in Flüssigkeiten erfolgt nur in oxydierenden Medien. Dies spricht zwar sehr für die Oxydhauttheorie, widerlegt aber noch nicht die beiden anderen Theorien. Der gasförmige Sauerstoff könnte sich auch anlagern, ohne eine Verbindung einzugehen, denn Eisen kann sehr lange in Berührung mit Sauerstoff sein, ohne daß eine nachweisbare Verbindung stattfindet. Auch kann solche Gasschicht wohl widerstandsfähig genug sein, um die Reaktion des Metalls zu verhindern. Andererseits sind aber auch gerade die oxydierenden Medien befähigt, zweiwertiges Eisen in dreiwertiges zu verwandeln.

Durch chemische sowohl wie auch mechanische Mittel läßt sich passives Eisen leicht in den gewöhnlichen Zustand zurückbringen. Es kann erreicht werden durch Eintauchen in verdünnte Säurelösungen; durch Erhitzen und Oberflächenaufrauung wird ebenfalls der Angriff beschleunigt. Ebenso wie durch oberflächliches Kratzen oder Reiben wird passives Metall durch Zusammenbringen mit einem elektropositiveren Metall in einen Elektrolyten, z. B. mit Zink aktiv. Diese Beobachtungen sind eine Stütze für die Oxyd- und Gasschichttheorien. Die Beseitigung der Oxydschicht kann man durch die Auflösung der Oxyde in verdünnten Säuren erklären und die Befreiung von der Gasschicht durch eine kathodische Wirkung des Eisens in Gegenwart von Zink durch einen Reduktionsvorgang. Durch das mechanische Abschaben wird erstens die Schutzschicht, ob sie nur aus Oxyden oder Gasen besteht, verletzt, d. h. vielfach unterbrochen, so daß dann zweitens ihre weitere Beseitigung in Flüssigkeiten auf galvanischem Wege durch die Wirkung von Spannungsunterschieden ermöglicht wird. Wird ein passives Eisenstück auf der einen Hälfte abgekratzt, auf der anderen nicht, so wird, wenn man jede Hälfte für sich in ein chemisches Agens taucht, die abgekratzte Hälfte sich aktiv, die unbeschädigte Hälfte sich passiv verhalten. Legen wir aber das ganze Stück in die Flüssigkeit, so wird das ganze Stück sofort aktiv werden.

Man hat die Tatsache, daß die Passivität nur eine vorübergehende Erscheinung ist, als Beweismittel gegen die Oxydtheorie angeführt. Der Verfasser hält jedoch diesen Schluß nicht für berechtigt. Er meint, daß eine so dünne Schicht wie die Oxydhaut, die durch Feuchtigkeit ja leicht beseitigt wird, auch durch Temperaturveränderungen bei Abwesenheit jedweder Feuchtigkeit zum Zerreißen oder Abspringen, ähnlich wie die Hammerschlagüberzüge, gebracht werden kann.

Eine andere Art, die Passivität zu beseitigen, ist das Überleiten von reduzierenden Gasen. Auch dieser Vorgang spricht sehr zugunsten der Oxyd bzw. Gasschichttheorie, weil die Reduktion von Oxyden oder der Sauerstoff- und Stickoxydschicht sehr begreiflich ist. Die physikalische Theorie wird durch diese Beseitigungsvorgänge der Passivität nicht sonderlich gestützt. Heathcote (J. Soc. Ind. 1097, 26, 899) glaubte die Gasschichttheorie deshalb in Zweifel ziehen zu müssen, weil er durch sorgfältige Untersuchungen nachweisen konnte, daß im Gegensatz zu früheren Beobachtungen die Passivität sich im Hochvakuum nicht beseitigen ließ. Man sollte annehmen, daß bei einem Vakuum von 0,025 mm jedwede Gasschicht auf einer Metalloberfläche zerreißen müßte.

Alle Besprechungen von weiteren Beobachtungen über die Passivität der Metalle würde nur dazu dienen, festzustellen, daß die wahre Ursache noch nicht erkannt ist. Es scheint jedoch so, als wäre die Passivität nicht auf eine einzige Ursache zurückzuführen, sondern als wäre ihre Entstehung und Auswirkung verschiedenen Faktoren zuzuschreiben, von denen bald der eine, bald der andere in den Vordergrund tritt.

„Die Forschung über das passive Verhalten von Metallen hat in Deutschland mit der Entdeckung dieses eigentümlichen Verhaltens beim Chrom durch Hittorf und Ostwald in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts begonnen und ist seitdem der Gegenstand vieler interessanter Untersuchungen geworden. (Über die mannigfachen Theorien und die Literaturnachweise siehe: Korrosionsforschung vom Standpunkt der Metallkunde, Creutzfeldt, Sammlung Vieweg 1924, Heft 71, S. 13ff.)“

Teil II.

Die Ursachen der Korrosion.

4. Kapitel.

Die Wirkung des Sauerstoffs.

Die Veröffentlichungen über Korrosionserscheinungen sind außerordentlich widersprechend in ihren Folgerungen, und es scheint auf den ersten Blick, als verhielten sich Eisen und Stahl gegen korrodierende Einflüsse völlig unregelmäßig. Bei richtiger Beurteilung der Verhältnisse kommen wir jedoch zu der Erkenntnis, daß in vieler Beziehung Gesetzmäßigkeiten vorherrschen.

Wenn eine Versuchsreihe sorgfältig und unter möglichst gleichen Bedingungen mit Metallproben von gleicher Herkunft und Form durchgeführt wird, so werden auch die Ergebnisse vergleichsfähig ausfallen. Die Verschiedenartigkeit der Korrosionserscheinungen in der Praxis ist vor allem darin begründet, daß die Korrosionsvorgänge selbst auch in den scheinbar einfachsten Fällen sehr verwickelter Art sind. Durch äußere wie durch innere Faktoren werden die Vorgänge beeinflußt, und auch diese wären noch leicht zu berücksichtigen, wenn sie einzeln aufträten. Wenn aber mehrere von ihnen gleichzeitig wirken, so ist jede unterscheidende Beobachtung sehr erschwert.

Ist der Korrosionsvorgang bei Verwendung von reinem Eisen und reinem Wasser schon kompliziert genug, so müssen wir damit rechnen, daß wir in der Praxis stets allerlei Verunreinigungen antreffen.

Die verschiedenen Faktoren, die die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflussen, können wir in zwei Weisen einteilen:

1. Die Korrosion, a) verstärkende und b) abschwächende Einflüsse.
2. Beeinflussungen, die a) auf dem Sauerstoffgehalt der Flüssigkeiten, b) auf der Zusammensetzung des Elektrolyten und c) auf den Eigenschaften der Metalle selbst beruhen, welche letztere von der Herstellungsart, der nachfolgenden Behandlung und den Verwendungsbedingungen abhängen.

Die erste Einteilung ist recht allgemeiner Art, die zweite bietet uns dagegen bessere Möglichkeit, die Fälle der Praxis zu prüfen; mit der Behandlung ihrer Unterabteilungen a, b, und c wollen wir uns in diesem und den beiden folgenden Kapiteln beschäftigen. Wir werden jedoch sehen, daß auch hier die Wirkungen und Vorgänge häufig miteinander in Zusammenhang stehen. Gemeinschaftliche Einflüsse wie z. B. durch Temperaturänderungen u. dgl. werden zusammenfassend erörtert werden.

Die Einwirkung des Sauerstoffs können wir bei Einwirkung von Luft und Wasser auf Eisen beobachten. Unter Luft soll gewöhnliche, atmosphärische Luft, die nicht von den Abgasen industrieller Werke verunreinigt ist, verstanden werden, und unter Wasser zunächst natürliches Quellwasser, frei von Abwässern und elektrolytischen Substanzen. Die durch Erhitzen in trockener Luft erzeugte Oxydation der Metalle ist nicht als Korrosion aufzufassen. Sie erzeugt lediglich eine gleichförmige Schicht von magnetischem Oxyd auf dem Eisen, die im Gegensatz zu den sonstigen Korrosionsprodukten die weitere Oxydation verhindert. Den angewandten Temperaturen entsprechend entstehen Färbungen auf der Oberfläche, die die Farbenfolge dünner Blättchen von gelb bis schwarz durchlaufen, je nach der Dicke der entstandenen Schicht. Diese ist von der Höhe und der Dauer der Erhitzung abhängig.

Die Einwirkung von reinem Wasser haben wir im Vorhergehenden schon eingehend besprochen. Die Einwirkung ist für die Praxis als verschwindend klein anzusehen, weil bei Abwesenheit von Sauerstoff die Flüssigkeit schnell mit Ferroionen gesättigt ist und, wenn keine Gleichgewichtsstörung eintritt, der Angriff hiermit beendet ist.

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn das natürliche, reine Wasser gelöste Luft enthält. Der darin vorhandene Sauerstoff oxydiert dann allerdings eine bestimmte Menge Eisen, aber dann kommt auch hier die Reaktion zum Stillstand. Soll aber die Korrosion fortschreiten, so müssen genügende Mengen Sauerstoff hinzutreten. Hieraus folgt, daß die Korrosionsgeschwindigkeit von der Menge des ergänzenden Sauerstoffs abhängt. Wir können also den Sauerstoff als primären Faktor für die Korrosion ansehen.

Gleich wichtig ist der Sauerstoff auch für die Korrosion des Eisens in schwach sauren Lösungen. Das Metall geht hierbei als Ferrosalz in Lösung, und wenn kein Sauerstoff hinzukommt, wird die Säure bald neutralisiert sein. Der neu hinzukommende Sauerstoff bildet aber weiter Ferrihydroxyd oder Rost, es wird wieder Säure frei, und der Angriff geht weiter.

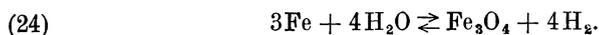
Das Zusammenwirken von Luft und Wasser ist bekannt und wurde in früheren Kapiteln genügend erörtert. Hier sei noch einmal betont, daß das Wasser flüssig sein und das Metall wirklich benetzen muß, wenn die Korrosion einsetzen und fortschreiten soll. Schlägt sich auf der Eisenoberfläche kein Wasser nieder, so kann man Eisen, ohne daß es angegriffen wird, beliebig lange in feuchter Luft aufbewahren.

Diese Feststellungen können auch auf eine Dampfatmosfera angewandt werden. Die Wirkung von Dampf auf Eisen bei hohen Temperaturen ist ganz ähnlich wie bei trockener Luft bei gleichen Temperaturen. Es bildet sich eine dünne Schicht von magnetischem Oxyd infolge Zersetzung des Dampfes unter Bildung von freiem Wasserstoff. Dies ist aber kein Korrosions-

vorgang nach unserer Definition im 1. Kapitel. Nur wenn das Metall mit nassem Dampf selbst in Berührung kommt, findet Korrosion statt. Als Beispiel sei hier wieder das Verhalten der Turbinenschaufeln in den Hochdruckstufen angeführt. Die Schaufeln überziehen sich mit dem erwähnten magnetischen Oxyd, welches sie sogar gegen Korrosionen schützt, aber eine fortschreitende Korrosion findet nicht statt. Diese beginnt erst bei den Schaufeln, die mit nassem Dampf in Berührung kommen. Ganz ähnliche Beobachtungen können wir an den stählernen Überhitzern machen: Die Einströmungs- oder „nasse“ Seite korrodiert; weiterhin ist die Korrosion an den Rohren aber nur bis zu dem Punkt zu verfolgen, von dem ab der Dampf trocken wird.

Wir können diese Wirkung des trockenen Dampfes zugleich als eine Schutzanwendung gegen die Korrosion betrachten. Hierzu läßt sich folgendes sagen:

Die hierbei vor sich gehende Reaktion ist reversible und läßt sich symbolisch durch die Gleichung ausdrücken:



In einem ruhenden System, in dem der Wasserstoff nicht durch den Dampfstrom dauernd fortgeführt wird, stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewicht zwischen dem Oxyduloxyd und Wasserstoff und dem Dampf ein. Die gebildete Wasserstoffmenge erreicht an ihrem Partialdruck gemessen einen von der Temperatur abhängigen Betrag. Dieser nimmt mit steigender Temperatur unregelmäßig ab. Mit der Fortführung des Wasserstoffs zerfällt mehr Dampf, was sich in der Bildung einer dickeren Oxyduloxyschicht äußert. Würde man durch Einblasen von Wasserstoff seinen Partialdruck erhöhen, so verschiebt das Gleichgewicht nach links. Geschieht dies bis zu einem Überschuß von Wasserstoff, so führt es zur Reduktion des Oxyduloxyds zu metallischem Eisen.

Friend versuchte die Mindesttemperatur festzustellen, bei der das Eisen vom Dampf angegriffen wird und fand, daß dies bei 350° C eintrat bei einer Versuchsdauer von einer Stunde. Er schloß hieraus, daß die Reaktion auch schon bei tieferen Temperaturen, aber nur sehr langsam, stattfände, so daß die Wirkung nur bei sehr langer Versuchsdauer nachweisbar wäre.

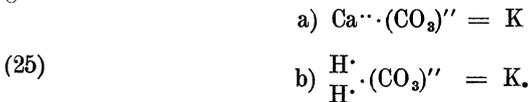
„Die ältesten Arbeiten über die Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen stammen von Deville (Liebigs Annalen **157** S. 76 [1870]). Sie wurden von Preuner (Ztschr. f. phys. Chemie **47**, 385 [1904]) und von Schreiner und Grimmes (Ztschr. anorg. Chemie **110**, 311 [1920]) fortgesetzt. L. Wöhler (Ztschr. f. Elektrochem. 1917 S. 199) untersuchte die Einwirkung des Wasserdampfes auf Wolfram.“

Kommen wir nun wieder auf die gemeinsame Wirkung von Luft und Wasser zurück, so müssen wir zunächst die Umstände ins Auge fassen, die dem Sauerstoff den Zutritt zu dem korrodierenden Metall ermöglichen, denn wir haben ja gesehen, daß die Korrosion wohl ohne Sauerstoffstrom beginnen, aber nicht weiter fortschreiten kann, wenn nicht eine der Reaktion entsprechende Sauerstoffmenge dauernd zugeführt wird.

Wohl jeder hat schon beobachtet, daß die Korrosion von eisernen Gebäuden gerade an der Stelle am stärksten auftritt, wo die Stützen in den

Boden führen. Bisweilen sind die Stangen an dieser Stelle fast durchgerostet, während sie oberhalb noch wie neu sind und auch im Boden noch gut erhalten sind. Dies alltägliche Beispiel zeigt uns deutlich, wie die Korrosion dort am heftigsten auftritt, wo der Sauerstoff am besten herankommen kann. Die Eintrittsstelle solcher Stützen in den Boden zeichnet sich dadurch aus, daß an ihr sich Feuchtigkeit und Wasser sammelt, und der Sauerstoff hier den leichtesten Zutritt hat. An dem oberen Teil fließt das Wasser (Regen u. dgl.) gut ab, und zurückbleibende Tropfen verdunsten schnell. Die unter der Erde liegenden Teile werden zwar dauernd von Feuchtigkeit benetzt, aber der Sauerstoff kann nur schwer in das Erdreich diffundieren, um den Rostprozeß im Gange zu halten. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird natürlich stark von der Beschaffenheit des Bodens abhängen.

Allgemein kann man sagen, daß die Korrosion von Eisen im Erdreich, sofern dieses nicht besondere Eigenschaften wie z. B. Säurehaltigkeit aufweist, mit der Tiefe abnimmt. Enthält das Erdreich korrodierende Salze, wie Magnesiumsulfat oder Salzgemenge, deren Einzelbestandteile auch ganz harmlos sein können, die im Lösungsgemisch aber sauer reagieren, so wirkt es natürlich korrodierend. Ein gewöhnlicher Bodenbestandteil ist das Kalziumkarbonat. Es neigt zur hydrolytischen Spaltung und verleiht dem Boden dadurch alkalische Eigenschaften. Ist aber Kohlendioxyd (Kohlensäure) zugegen, so tritt jene Neigung zurück, und der Boden reagiert leicht säuerlich. Folgende Dissoziationsgleichungen zeigen die hierbei auftretenden Gleichgewichte:



Ist auch noch Kalziumsulfat anwesend, so kommt als drittes Dissoziationsprodukt hinzu:



Durch Vermehrung des Kalziumgehaltes der Lösung infolge des Hinzutritts von Kalziumsulfat, wird die $(\text{CO}_3)''$ -Menge zurückgedrängt. Dadurch wird in b das Gleichgewicht gestört, und so müssen zur Aufrechterhaltung der Konstante K, wenn die $(\text{CO}_3)''$ -Ionen vermindert werden, die H-Ionen vermehrt werden. Die Folge ist also ein Überwiegen der sauren Reaktion.

Dadurch, daß wir berücksichtigen und ermitteln, ob der Sauerstoff günstigen Zutritt zu dem Ort der Korrosion hat, sind wir häufig in der Lage, Korrosionserscheinungen zu erklären. So müssen wir beispielsweise erwarten, daß ein in einen Regenwasserstrom getauchtes Stück Eisen sehr stark angegriffen wird. Regenwasser ist gewöhnlich mit Sauerstoff aus der Luft gesättigt, und in einem Flußlauf wird die Sättigung erhalten bleiben, weil die breite Oberfläche mit der Luft dauernd in Berührung ist — wir haben also sehr günstige Bedingungen für die Korrosion. Hierdurch erklärt sich die stark korrodierende Wirkung von Regenwasser, das in der Praxis doch als sehr arm an gelösten Salzen gilt. Ja, diese Abwesenheit von Salzen ist sogar fördernd für den Angriff, da der Salzgehalt die Löslichkeit für Sauerstoff

beschränkt, und dieser durch Absorption oder Verbindung mit den gelösten Verunreinigungen, besonders organische, entfernt wird.

Oft rufen gerade Wässer, die besonders wenig feste Stoffe gelöst enthalten, bei der Verwendung für industrielle Zwecke, zur Dampferzeugung u. dgl. sehr üble Korrosionen hervor. Der Ausscheidung der Gase aus dem Wasser ist gerade in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit zugewandt worden, und durch die Speisewasseraufbereitung will man die störenden Wirkungen vollkommen vermeiden.

In den meisten Fällen, sehen wir also, ist die Menge des im Wasser vorhandenen Sauerstoffs ein Faktor von grundlegender und nicht zu unterschätzender Wichtigkeit.

Auch die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers über die metallische Oberfläche ist direkt von Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit. In tiefem oder abgeschlossenem Wasser tritt dies deutlicher in Erscheinung als in flachem, da hier der Luftsauerstoff nicht so leicht hinzu diffundieren kann. Es ist schon ein ziemlich kräftiger Strom nötig, um die dicht an der Metalloberfläche lagernden Wasserschichten fortzuleiten, zumal, wenn die Oberfläche schon mit einem rauhen Rostüberzug bedeckt ist, der die Wassertheilchen festhält. Ähnliche Betrachtungen können wir auch über die Verhältnisse im Inneren von Wasserrohren anstellen, da hier der Zutritt von Luftsauerstoff ganz unterbunden ist, und die Korrosion allein von dem gelösten Sauerstoff abhängt, der durch den Strom an der Metalloberfläche vorübergeführt wird.

Nur bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten kann auch wohl eine Abschwächung oder gar Verhinderung der Korrosion eintreten, nämlich unter den Umständen, wie wir sie im 2. Kapitel bei Besprechung der Friend'schen Kolloidtheorie darlegten. Ganz ähnlich wie die Strömung des Wassers wirken natürlich Wirbel und Strudel, die man durch Rühren u. dgl. erzeugen kann.

Andere Verhältnisse treten beim Rosten des Eisens in ruhendem Wasser auf. Nehmen wir an, eine eiserne Säule oder Träger stände in einem Teich oder See, so wird natürlich der günstigste Angriffspunkt für die Korrosion dicht an der Wasserlinie liegen, weil der Sauerstoffzutritt hier am günstigsten ist. Weiter nach unten wird die Korrosion schwächer, weil der Sauerstoff nur langsam dahin diffundieren kann. Diese Erscheinung wird außerdem auch durch Abhaltung des Lichtes unterstützt. Es ist ja bekannt, daß viele Reaktionen durch das Tages- oder Sonnenlicht beschleunigt werden. Von Friend wurde festgestellt, daß dies auch für den Rostvorgang zutrifft.

Die bisher dargestellten Erscheinungen treffen auch auf die Verhältnisse in eisernen Wassertanks, in Bohrlöchern und Rohrleitungen zu, durch die Wasser nur ganz langsam oder nur zeitweise fließt. Der Sauerstoff der Atmosphäre hat keinen Zutritt, und der im Wasser selbst oder in dem kleinen darüber befindlichen Luftraum vorhandene Sauerstoff ist schnell verbraucht. Nur beim Fließen des Wassers oder Öffnen des Luftraums wird er wieder ergänzt.

Sehr deutlich wird uns die Einwirkung des aus der Luft ins Wasser diffundierenden Sauerstoffs, wenn wir die Oberflächenausdehnung in Betracht ziehen. Je größer die Oberfläche ist, desto mehr Gelegenheit ist dem Ein-

dringen des Sauerstoffs geboten. Friend hat auch hierüber Versuche an- gestellt. Er legte gleich große Blechstücke aus reinem Eisen in mehrere gleich geformte und gleich große Glasschalen, die er mit der gleichen Wassermenge übergoß. Die Wasseroberfläche deckte er mit Wachsplatten ab, in die er

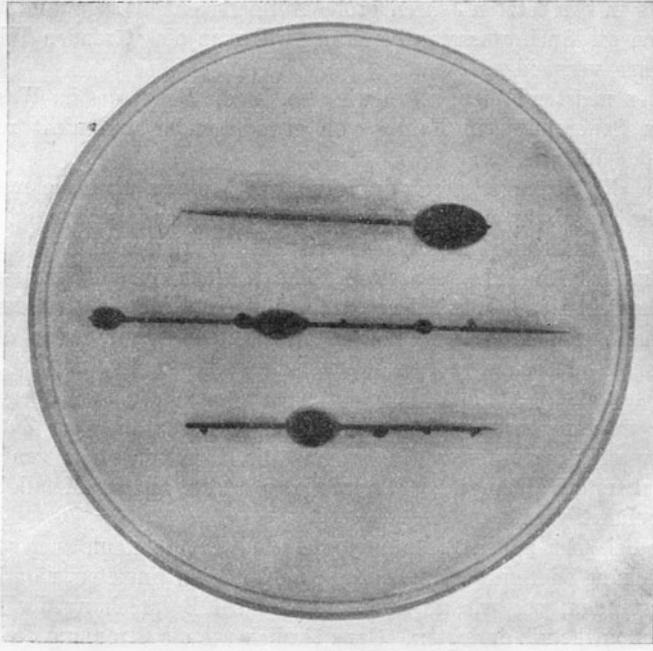


Abb. 4. Stahlnadeln in Ferroxyll

verschieden große Löcher schnitt. Der Einfluß der verschieden großen mit der Luft in Berührung stehenden Wasseroberflächen ist in der folgenden Übersicht deutlich aus den Gewichtsverlusten durch die Korrosion zu erkennen:

Mit der Luft in Ver- bindung stehende Oberfläche	Ursprüngliches Ge- wicht des Bleches	Gewichtsverlust	Relative Korrosion
56,8 qcm	7,9490 g	0,0382 g	100
12,6 qcm	7,9100 g	0,0220 g	58
0,8 qcm	7,8926 g	0,0052 g	14

Temperaturänderungen haben auf die Korrosionsstärke einen zweifachen Einfluß. Zunächst beschleunigt die Temperatursteigerung den chemischen Korrosionsvorgang. Gleichzeitig aber verringert sich mit steigender Temperatur auch die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser, wodurch eine Verminderung der Korrosion erfolgt. Beim Siedepunkt des Wassers ist die Sauerstofflöslichkeit gleich null: es findet also auch keine Korrosion durch ihn statt. Man hat daraus gefolgert, daß es für diese beiden Temperaturwirkungen auch eine Mitteltemperatur geben müsse, bei welcher die Summe beider Wirkungen

am größten sei. Genau ließ sich diese Temperatur aber nicht feststellen. Die Ergebnisse der verschiedenen Bearbeiter liegen zwischen 60° und 80° C.

In der Praxis wird es uns häufig begegnen, daß durch die Temperatursteigerung Faktoren in Tätigkeit treten, die normalerweise als unwesentlich

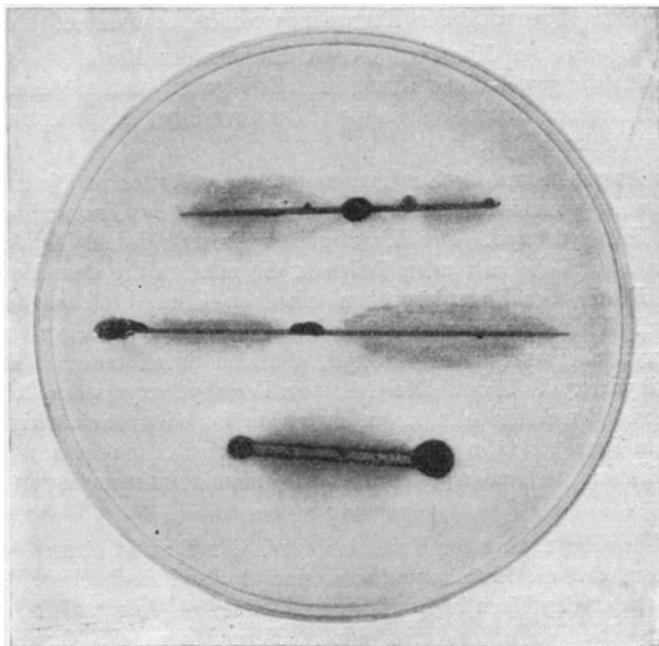


Abb. 5. Nagel und Nadeln in Ferroxyl.

unberücksichtigt bleiben. So werden z. B. alle galvanischen Vorgänge durch Temperaturerhöhung sehr beschleunigt und bisweilen auch erst durch ungleichmäßige Erhitzung verschiedener Teile des metallischen Gegenstandes erzeugt, weil sich zwischen den heißeren und kälteren Stellen Spannungsunterschiede ausbilden können. Die Bildung von Säuren kann durch Steigerung der Temperatur gefördert werden, und damit auch ihr Angriff auf das Metall hervortreten. Treten ausnahmsweise hohe Temperaturen auf, so können sich die festen Bestandteile im Kesselwasser zersetzen oder hydrolytisch spalten, so daß sich Säureradikale bilden, die, ohne daß Sauerstoff Zutritt, die Kesselbleche und -rohre angreifen.

Solche Angriffe sind dann häufig sehr heftig. Die Chloride und Nitrate der Erdalkalien sind in dieser Hinsicht recht gefährlich. Die Nitrate liefern als Oxydationsmittel den nötigen Sauerstoff, während die Chloride katalytisch wirken und so Sauerstoff aus dem Wasser selbst erzeugen.

Auch die Wirkung der Temperaturänderungen auf die Leitfähigkeit der festen und flüssigen Leiter darf bei den Vorgängen nicht vergessen werden.

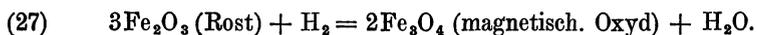
Aus dem bisher Angeführten möge deutlich genug ersichtlich sein, welche außerordentliche Wichtigkeit gerade dem Sauerstoffzustrom bei der Kor-

rosion zukommt. Wenn man auch die starke Beeinflussung durch die physikalischen Behandlungen und Zustände der Metalle nicht unterschätzen darf, so bleibt doch der Sauerstoff der entscheidendste Faktor, der im Anfangsstadium der Korrosion die Wirkungen der Zusammensetzung und des Zustandes der Metalle überdeckt und auch im weiteren Verlauf des Angriffs durch die direkte und indirekte Erzeugung der Korrosionsprodukte bestimmend bleibt.

Für die meisten Menschen ist die Bildung des Rostes das Charakteristikum für die gewöhnliche Korrosion. Es ist aber auch möglich, daß sein Auftreten nur eine Nebenerscheinung ist, während der Hauptfaktor der Korrosion versteckter liegt.

Das Aussehen und die Zusammensetzung des Rostes sind je nach seiner Bildungsweise verschieden. In den meisten Fällen ist das Endprodukt wasserhaltiges Ferrihydroxyd. Der Wassergehalt ist verschieden. Die direkt an der Metalloberfläche haftenden Teilchen, die man an der dem Metall zugekehrten Fläche der Rostschüppchen erkennen kann, bestehen aus Ferrohydroxyd. Vielfach findet man auch Ferrokarbonat dazwischen und Eisenoxyduloxyd oder magnetisches Oxyd, das sich durch teilweise Reduktion des Ferrihydroxydes bildet. Der Gehalt an Ferrohydroxyd wechselt in weiten Grenzen; ist der Sauerstoffzustrom ungleichmäßig oder sehr dürftig gewesen, so ist sein Prozentsatz in dem Rost recht hoch, ist sehr reichlich Sauerstoff bei der Bildung vorhanden gewesen, so wird man kaum nennenswerte Mengen finden.

Die Beschleunigung der Korrosion durch den Rost ist einerseits dadurch zu erklären, daß die Metalloxyde edler sind als das Metall selbst. Die Folge davon ist, daß das Eisen in Berührung mit ihnen als Anode wirkt, und seine Auflösung dadurch beschleunigt wird. Ferner kann das Oxyd auch als Depolarisator wirken. Solche Wirkung ist dem magnetischen Oxyd zuzuschreiben. Sie geht nach folgender Gleichung vor sich:



Endlich wird eine Beschleunigung der Korrosion damit zu begründen sein, daß der Rost hygroskopisch ist und Sauerstoff aus der Luft zu der Feuchtigkeit in seinem porösen Gefüge sammelt.

Die physikalischen Eigenschaften des Rostes spielen für den Korrosionsfortgang eine wichtige Rolle. Seine Bildung hängt von der Gegenwart von Wasser und atmosphärischem Sauerstoff ab, aber seine physikalischen Eigenschaften werden wesentlich davon bestimmt, unter welchen Bedingungen der Angriff des Metalles erfolgt. Manchmal ist der Rost fest, trocken und festhaftend, manchmal auch locker, feucht und leicht abzureiben. Während die letztere Art die Korrosion natürlich sehr fördert, wirkt die erstere bisweilen sogar schützend. Andererseits neigt die Rostschicht, je dichter sie ist, um so mehr dazu, abzublättern oder abzuspringen. Solches Abblättern setzt aber immer wieder neues Metall dem direkten Angriff aus und trägt so zu stärkerer Korrosion bei, die, wenn die abgesprengten Teilchen klein sind, zu lochartigen Anfressungen führt. Auf diese Weise kann der ursprünglich allgemeine und gleichförmige Angriff seine Charakteristik gänzlich ändern und zu löcherigen Anfressungen an einzelnen Stellen führen.

Werden Rostteilchen vom Wasser mitgeführt und an Eisenteilen abgesetzt, so können dadurch an diesen tiefe, lochartige Anfrassungen entstehen. Der sich hierbei abspielende Vorgang ist zunächst elektrolytischer Art.

Es ist interessant, den Mechanismus des Vorganges, der zu den lochartigen Korrosionen führt, näher zu betrachten und dabei gleichzeitig die Entstehung der Rosthäufchen, die mit den lochartigen Anfrassungen stets auftreten, zu besprechen.

Nehmen wir an, wir hätten ein Stück Eisen, das bis auf die eine Stelle A physikalisch und chemisch ganz homogen ist. Die Stelle A aber habe ein unedleres Potential infolge irgendeiner Gefügeverschiedenheit als das ganze übrige Stück. Dann wird sich bei einem Angriff das Material an der Stelle zuerst auflösen. Wie tief die hierdurch entstehende Anfrassung geht, hängt natürlich von der Größe des verschiedenartigen Gefügebestandteiles ab. Genau derselbe Vorgang wird sich abspielen, wenn wir nun an die Stelle von A ein kleines Rost- oder Koksstückchen setzen, das ein wesentlich edleres Potential als das Eisen hat. Dies Stückchen bildet mit dem Eisen seiner nächsten Umgebung in dem Elektrolyten ein galvanisches Element, und da das Eisen die Anode ist, wird es sich auflösen. Solche kleinen Koksstückchen und ähnliches hat man auch als Urheber mancher Korrosionen in den Kondensatorrohren festgestellt.

Kommen wir wieder auf unsere Abb. 6 zurück, so sehen wir, daß aus der Lösung bei A positiv geladene Ferrohydroxydteilchen nach dem negativen Metall in die Umgebung von A wandern werden. Hier werden sie von dem anwesenden Sauerstoff oxydiert und setzen sich als Ferrihydroxyd ab. Der Vorgang geht weiter, und es häuft sich ein Rostwall um die elektropositive Zone. Dieser Wall wächst, bis sich eine Kuppe oder ein Hügelchen gebildet hat, oder er wird, wenn die Flüssigkeit, die über dem Eisen steht, nur ganz flach ist, sobald die Ränder die Oberfläche berühren, durch eine Schicht von kolloidalem Ferrihydroxyd abgedeckt. In Abb. 7 sind die Verhältnisse sehr stark vergrößert dargestellt; in Wirklichkeit sind die Häufchen schon gebildet, ehe man sie deutlich erkennen kann. Ihr Aufbau geschieht von innen her. Auf stillen Wasseroberflächen, unter denen Eisen in Ruhe und Gleichförmigkeit korrodiert, kann man öfters dünne Häutchen von gefälltem Eisenhydroxyd beobachten.

Ist, wie es in der Abb. 7 gezeichnet ist, bei A ein positives Körnchen der Erreger, so bilden sich die Rosthügelchen durch Fällung des Ferrihydroxyds, das auf der Oberfläche von A aufgehäuft wird, da das es umgebende negative Metall zersetzt wird.

Auf einer polierten Oberfläche setzt die Korrosion sehr viel schwerer ein als auf rauhen Oberflächen; hat sie aber erst begonnen, so geht sie schnell weiter. Als Grund für diesen schnellen Fortgang müssen wir die Anwesenheit des Rostes annehmen. Die zunehmende Aufrauung der vorher polierten Oberfläche durch den Angriff wird auch bisweilen als Grund hierfür angenommen, doch zeigt die praktische Beobachtung nur allzu deutlich, daß, wenn Eisen oder Stahl einmal angefangen haben zu rosten, dieser Vorgang solange



Abb. 6.

Entstehung von Rosthäufchen und Lochanfrassungen.

eine erhebliche Beschleunigung erfährt, wie noch Rost mit dem Eisen in Berührung ist.

In einem vorhergehenden Kapitel stellten wir fest, daß Eisen auch in einer Dampfatmosphäre nicht angegriffen wird, wenn die Temperatur so hoch gehalten wird, daß der Taupunkt nicht unterschritten wird. Es bedarf hier der Hinzufügung, daß die Korrosion aber dennoch einsetzt, sobald sich Rost auf der Eisenoberfläche befindet, weil dieser vermöge seiner hygroskopischen Eigenschaft Feuchtigkeit aus der Atmosphäre aufnimmt und dadurch Mittel zum Angriff liefert.

Der Sauerstoff fördert nicht nur die Korrosion, wie wir sahen, sondern erregt sie auch. Nur ausnahmsweise übertreffen ihn andere Stoffe in der Stärke der Wirkung. Vor allem gibt es solche, die die Sauerstoffzuführung wesentlich unterstützen. Unter diesen steht der Rost an erster Stelle.

„Bei einer neueren Arbeit beobachtete U. R. Evans (Journ. Inst. f. Metals 30, 239 [1923]) die elektrischen Ströme, die zwischen zwei gleichartigen Elektroden fließen, die in gleichartige Elektrolyten tauchen, wenn man zu dem einen Elektrolyten die Luft hinzutreten läßt, sie von dem anderen aber fernhält. Hierbei zeigte sich, daß die Elektrode als Anode fungierte — also angegriffen wurde —, von der die Luft ferngehalten war. Diese Tatsache erklärt eine Erscheinung, die in der Praxis entgegen der obigen bisher allgemein vertretenen Auffassung häufig beobachtet werden kann, daß sich gerade an den Stellen der Metallgefäße, Röhren usw. die stärksten Korrosionen zeigen, zu denen der Sauerstoff am wenigsten Zutritt hat. Evans erklärt diese Beobachtung folgendermaßen: An den Stellen, zu denen der Sauerstoff der Luft Zutritt hat, bilden sich kathodische Flächenteile aus, die ihrerseits den elektrolytischen Stromfluß von den ihnen benachbarten anodischen Flächenteilen hervorrufen. Bildliche Wiedergaben an Wassertropfen auf Eisenblechen bringt er als Belege für seine Auffassung.“

In der atmosphärischen Luft sind 0,3–0,4 Liter Kohlendioxyd im cbm enthalten. Dies Gas löst sich gut in Wasser und erscheint in der Lösung als schwache Säure: Koblensäure. Früher sah man sie als den hauptsächlichsten Korrosionserreger an. Diese Auffassung hat sich mit der Zeit geändert, aber man spricht ihr auch heute noch die Eigenschaft zu, daß sie die Korrosion verstärkt, sobald sie in übernormaler Konzentration vorhanden ist. Andere Bestandteile der Luft, in Sonderheit in Städten und Industriezentren, mögen nach ihrer chemischen Natur bewertet werden. Hier sind an erster Stelle die Verbindungen des Schwefels: das Dioxyd, das Trioxyd und Schwefel-Kohlenstoff und -Wasserstoff zu nennen. Sobald sie ins Regenwasser gelangen, säuern sie dieses an und wirken als Säuren korrodierend. Die in der Luft — als Anhydride — festgestellten Schwefelverbindungen machen in großen Städten durchschnittlich 1,5–2,0 cem auf den cbm Luft aus. An Orten, wo sie entstehen oder austreten, überschreiten sie die Konzentration natürlich sehr. Man hat auch festgestellt, daß große Mengen Kochsalz mit dem Regen auf die Erde niederfallen (ca. 20 kg im Jahre auf 2 Morgen). Auch andere Salze wie Ammoniumnitrat, Sulfate und Chloride sind häufig im Regenwasser enthalten. Sehr verdünnte Salzlösungen wirken deutlich verstärkend auf die Korrosionsvorgänge, wenngleich sie nur als Faktoren zweiten Ranges in Betracht zu ziehen sind.

Beeinflussung der Korrosion durch Öle. Allgemein gelten Öle als korrosionsverhindernd, weil sie den beiden Hauptkorrosionserregern: dem

Wasser und dem Sauerstoff, den Zutritt zum Metall verwehren. So wirken z. B. die Schmieröle, und auch die sog. Trockenöle haben diesen Zweck bei ihrer Verwendung als Anstrichmittel. Sie absorbieren den Sauerstoff und verbinden sich mit ihm unter Bildung eines zähen und dichten Überzuges, der keinen Sauerstoff mehr durchläßt.

Der direkte Angriff reiner Öle auf Eisen ist praktisch ganz unbedeutend. Einige Öle und Schmierfette haben die Fähigkeit, unter gewissen Verhältnissen die Metalle anzugreifen. Hierher gehören die tierischen und pflanzlichen Öle, die aus Glycerinen der Fettsäuren bestehen. Sie werden leicht hydrolytisch gespalten in freie Säuren und Glycerine. Bisweilen kann solche Zersetzung durch Einwirkung der atmosphärischen Luft schon in wenigen Tagen oder gar Stunden zum Ranzigwerden oder zur Säurebildung führen. Beschleunigt wird dieser Vorgang durch Feuchtigkeit, Wärme und Kochen mit Wasser unter Druck.

Die in der obigen Weise gebildeten freien, organischen Säuren greifen Eisen etwa so an wie Kohlensäure. Die Reaktion verläuft unter Rückbildung als eine Art Kreisprozeß. Es bilden sich zuerst Ferrosalze, die dann unter Bildung von Ferrihydroxyd und der ursprünglich vorhandenen Menge organischer Säure durch den Sauerstoff zerlegt werden. Eine geringe Menge solcher Öle oder Fette kann also zu erheblichen Angriffen führen, und man sollte darauf bedacht sein, solche Fette besonders da fernzuhalten, wo sie zur hydrolytischen Aufspaltung Gelegenheit haben, z. B. in Berührung mit heißen, alkalischen Wässern.

Vorzuziehen sind Kohlenwasserstoffe und Mineralöle, die vom Wasser nicht angegriffen werden, wie die eben genannten Fette und Öle. Indessen können auch sie saure Eigenschaften zeigen, die jedoch auf anderen Vorgängen beruhen. Setzt man die Fette längere Zeit bei höheren Temperaturen der Luft aus, so bilden sich auch in ihnen durch Oxydationsvorgänge saure Reaktionsprodukte, die Eisen und Kupfer angreifen und gewöhnlich unter dem Sammelbegriff „Schlamm“ einbegriffen sind. Die so gebildeten sauren Bestandteile treten in sehr verschiedenen Mengen auf, die aber stets geringer sind als bei den fetten Ölen. Daher werden in der Praxis auch allgemein Mineralöle verwandt, und man erneuert sie, bevor sie ihre sauren Eigenschaften entwickeln können.

Die stark unterschiedliche Geeignetheit der fettigen Öle und die Prüfung der Schmieröle auf Verfälschungen, zu denen auch die Beimengungen von Terpentin und Terpentinöl zu rechnen sind, bedürfen also sorgfältiger Beachtung, wenn man Korrosionsstörungen vermeiden will.

„Hierzu sei auf die Bücher: „Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstoffe (Verlag Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig) und „Die Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden, Lunge-Berl (Verlag Julius Springer) Bd. III, 7. Aufl.“, hingewiesen.“

5. Kapitel.

Der Einfluß der Elektrolyten auf die Korrosion des Eisens.

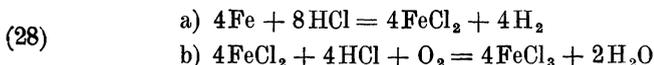
Während der Sauerstoff der eigentliche Korrosionserreger ist, wirken angesäuerte Flüssigkeiten fördernd auf den weiteren Verlauf des Angriffs; alkalische Flüssigkeiten hingegen verzögern oder verhindern sogar den Fortgang. Die Beeinflussung durch Salzlösungen ist nicht ohne weiteres vorauszusagen, doch kann man gewöhnlich auf eine Verstärkung des Angriffs rechnen. Salze einer starken Säure und einer schwachen Base reagieren in der Lösung sauer, da sie infolge von Hydrolyse Wasserstoffionen bilden. Man kann sie in ihrer Korrosionswirkung also wie Säuren betrachten.

Diese Überlegungen erweisen sich auch in der Praxis als zutreffend. Sauerreagierende Elektrolyten fördern den Angriff, alkalische, in denen die Hydroxylionen überwiegen, halten den Angriff auf oder bringen ihn zum Stillstand. Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel müssen im einzelnen untersucht werden und verdienen deshalb besondere Beachtung, weil sie zu ganz unerwarteten Störungen führen.

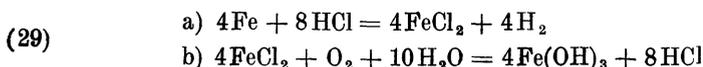
Von Säuren wird Eisen stets aufgelöst. Auch die passivierende Wirkung beim Eintauchen in starke Salpetersäure ist in ihrem ersten Stadium eine lösende. Wenn wir nämlich die Passivität als auf Bildung einer Oxydschicht beruhend annehmen, so muß der Eisengehalt dieser Schicht auch erst in Lösung gegangen und dann wieder als Oxyd niedergeschlagen sein. Bei der Auflösung des Eisens in Säuren entstehen zuerst Ferrosalze und gasförmiger Wasserstoff. Gewöhnlich entweicht der letzte als Gas, doch kann er in oxydierenden Lösungen auch gleich bei seiner Bildung zu Wasser oxydiert werden. Das Endprodukt beim Angriff des Eisens durch Säuren sind jedenfalls Ferrisalze, die durch Oxydation des Anfangsproduktes durch die überschüssige Säure entstehen.

Ist die Säure nicht oxydierend wie z. B. Salzsäure, so ist der Oxydationsvorgang von dem Zutritt des Sauerstoffs aus der Luft abhängig, und die Zusammensetzung der Endprodukte richtet sich danach, wieviel Säure im Verhältnis zur Metallmenge vorhanden ist. Ist Salzsäure im Überschuß da, so wird sich lösliches Eisenchlorid bilden; ist nur wenig Säure zugegen, so wird der Sauerstoff das Eisenchlorür, das entsteht, in Rost verwandeln und fällen, wobei natürlich wieder Säure frei wird. Diese beiden Vorgänge gehen nach folgenden Gleichungen vor sich:

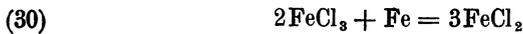
Wenn Säure im Überschuß vorhanden:



Wenn nur Spuren von Säure vorhanden:



Sollte, auch wenn nur wenig Säure vorhanden ist, eine Oxydation nach Gleichung 28b eintreten, so würde das entstehende Eisenchlorid durch Einwirkung auf das Eisen auch nach folgender Gleichung reduziert werden:



In ähnlicher Weise entsteht durch die Einwirkung von Schwefelsäure: Ferrosulfat. Dies Salz läßt sich nicht so leicht oxydieren wie das Chlorür; daher kommt es auch, daß sich Eisen in Schwefelsäure schwerer löst als in Salzsäure von gleicher Wasserstoffionenkonzentration. Da Eisensulfat in konzentrierter Schwefelsäure nicht löslich ist, bildet sich auf dem Eisen beim Angriff eine dichte Schicht dieses Salzes, die das Eisen vor weiterem Angriff schützt.

Der Angriff von Phosphorsäure auf Eisen verläuft in ähnlicher Weise, da die Phosphorsalze auch unlöslich sind und das Metall schützend überziehen. Diesem Umstande kann man auch wohl die Widerstandsfähigkeit zuschreiben, die hoher Phosphorgehalt dem Eisen verleiht. Bei der Korrosion wird dieser zu Phosphorsäure oxydiert, diese greift das Eisen an und bildet dabei den schützenden Überzug. Unter geeigneten Bedingungen kann man auf diese Weise einen festen und zusammenhängenden Schutzüberzug gegen korrodierende Einflüsse erzeugen. Dieser Vorgang findet in dem sogenannten „Coslett-Verfahren“ praktische Anwendung.

Kohlensäure Lösungen wirken ähnlich wie die verdünnten salzsauren Lösungen. Es entstehen zuerst Ferrokarbonate oder Bikarbonate, die von dem Sauerstoff der Luft als Rost gefällt werden. Die Wirkung von überschüssiger Kohlensäure bei Abwesenheit von Sauerstoff (Bildung von Ameisensäure) wurde im 2. Kapitel besprochen. In der Praxis kann man eigentlich immer mit der Gegenwart von Kohlensäure rechnen und ihre zerstörende Wirkung ist recht erheblich, wenn genügend Sauerstoff hinzutreten kann, auch wenn sonst keinerlei korrosive Einflüsse vorhanden sind. Der Grund hierfür liegt vor allem darin, daß das Ferrokarbonat leichter als alle anderen Ferrosalze durch Sauerstoff zersetzt wird, infolgedessen sich die Kohlensäure schnell wieder bildet, und so ein gleichmäßiges Fortschreiten der Auflösung des Eisens gewährleistet ist. Bei dem Angriff einer verdünnten Salzsäurelösung werden wir solange eine kräftige Auflösung beobachten, bis die Säure fast verbraucht ist, und durch die Reaktion nur eine geringe Säurekonzentration aufrecht erhalten wird, weil ja die Neubildung der Säure so erheblich viel langsamer vor sich geht als bei der Kohlensäure.

Salpetersäure greift durch Lösung im Verein mit ihrer oxydierenden Eigenschaft Eisen stark an, vorausgesetzt, daß sie nicht so konzentriert ist, daß sie passivierend wirkt. Die stark oxydierend wirkende Chromsäure unterscheidet sich in ihrer Korrosionswirkung durchaus von allen anderen Säuren. Sie verhindert die Korrosion, ebenso wie auch ihre Salze: die Chromate und Bichromate. Man erklärt dies gewöhnlich durch ihre passivierenden Wirkungen und dies mit Recht, wenn wir die Richtigkeit der Oxydschichttheorie anerkennen, zumal die Oxyde in Chromsäure nicht löslich sind. Gegen diese Anschauung spricht allerdings der Umstand, daß die Chromsäurelösungen, die die Korrosion verhindern, sehr verdünnt sind. Auf diese Wirkung sehr verdünnter Chromsäurelösungen kommen wir später noch bei der Wir-

kung der Chromate und Bichromate zu sprechen, für die Friend neuerdings in Verbindung mit seiner Kolloidtheorie eine Deutung gefunden hat.

In alkalischen Flüssigkeiten von nicht allzu großer Verdünnung korrodiert Eisen nicht. Alkalien wirken der Korrosion entgegen und verhindern sie bei genügender Konzentration vollkommen (vgl. hierzu die Untersuchungen von Heyn und Bauer S. 12). Es gibt mehrere Erklärungen hierfür; jede einzelne von ihnen vermag aber die Tatsachen nur teilweise zu belegen. Nach der Säuretheorie besteht die Wirkung der Alkalihydroxyde darin, daß sie die Kohlensäure vernichten. Dies ist ein selbstverständlicher alkalischer Vorgang. Umfassender ist die elektrochemische Erklärung; sie sagt, daß Wasserstoff- und Hydroxylionen nicht in einer Lösung gleichzeitig bestehen können, wenn die einen im Überschuß sind. Daher wird Eisen in Lösungen, die Hydroxylionen im Überschuß enthalten, nicht angegriffen. Bei sehr großer Verdünnung könnte man annehmen, daß an einzelnen Stellen, wo kein Überschuß an Hydroxylionen ist, Korrosion eintritt. So wäre eine Deutung dafür vorhanden, daß in sehr verdünnten alkalischen Lösungen gerade die lochartigen Anfressungen auftreten.

Friend ist der Ansicht, daß die fällende Wirkung des negativen Hydroxylions auf das positive geladene, kolloide Ferrihydroxyd (2. Kapitel) die beste Erklärung ist. Die Fällung eines positiv geladenen Kolloids erfordert eine ganz bestimmte minimale Konzentration an negativen Ionen. Solange also diese alkalische Konzentration nicht erreicht ist, findet keine Fällung des Sols statt, und die Korrosion kann fortschreiten. Aus diesem Grunde haben sehr verdünnte, alkalische Lösungen korrodierende Wirkungen. Der Mindestgehalt solcher Lösungen zur Ausübung der Schutzwirkung ist 1 g Natriumkarbonat und 1 bis 3 g Kaliumhydroxyd im Liter (Friend, The Corrosion of Iron and Steel).

Wie schon an früherer Stelle erörtert wurde, gelang es Friend auch, eine bisher fehlende, befriedigende Erklärung für die Einwirkung der Salzlösungen auf die Korrosion zu geben. Sehen wir von den sauren und basischen Salzen ab, die eigentlich als Säure und Basen zu betrachten sind, so hängt die Wirkung der Salze hauptsächlich von ihrer Konzentration ab. Ist die hoch genug, so verzögern sie die Korrosion oder halten sie ganz auf, ist sie niedrig, so fördern sie allgemein die Korrosion. Tragen wir in einem Diagramm auf der Ordinate die Korrosionsstärke, auf der Abszisse die Salzkonzentration in der Lösung ab, so



Abb. 7.

Einfluß der Salzkonzentration auf die Korrosionsstärke.

erhalten wir normalerweise eine Kurve von untenstehendem Verlauf. Der Punkt A entspricht der Korrosion in reinem Wasser. Mit steigender Konzentration der Salzlösung nimmt auch die Korrosion zu bis zum Punkt C; bei weiterem Steigen der Konzentration nimmt die Korrosion ab, bis sie beim Punkt L vollständig aufhört. Die diesem Punkt entsprechende Konzentration nennt man die Endkonzentration, während man die, welche dem Korrosionsmaximum entspricht, als kritische Konzentration bezeichnet. Bei einigen Salzen liegt der Punkt L jenseits des Sättigungs-

punktes, d. h. daß bei diesen Salzlösungen stets geringe Korrosion zu erwarten ist.

Bei den bisherigen Betrachtungen nahmen wir an, daß der verzögernde Einfluß von Salzlösungen auf die Korrosion von der mit ihrer zunehmenden Konzentration abnehmenden Löslichkeit des Sauerstoffs abhinge. Für das anfängliche Wachsen der

Korrosionsstärke gab es bisher keine brauchbare Erklärung. Nun stellte sich heraus, daß die Korrosionsabnahme auch nicht proportional mit der Abnahme der Sauerstofflöslichkeit verläuft. So kann z. B. die Korrosionsstärke fast den Wert null erreichen, während der Sauerstoff noch 40–50 % seiner Löslichkeit in reinem Wasser hat.

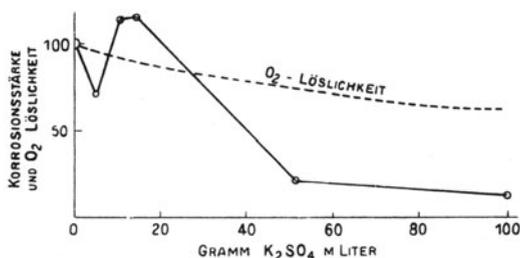


Abb. 8.

Einfluß der Salzkonzentration auf die Korrosionsstärke und auf die Löslichkeit des Sauerstoffs.

Dies ist in Abb. 9 (aus Friend, The Corrosion of Iron and Steel) für eine Lösung von neutralem, schwefelsaurem Kalium dargestellt.

Es ist schon im Vorangehenden darauf hingewiesen, daß die sogenannten End-Konzentrationen mit zunehmender Wertigkeit der negativen Ionen in ihnen abnehmen.

Dieses wechselvolle Verhalten verschiedener Salzlösungen und der Lösungen eines Salzes von verschiedener Konzentration wird von Friend (The Corrosion of Iron, Carnegie Scholarship Memoirs, Vol. XI, 1922) folgendermaßen gedeutet: Bis zur kritischen Konzentration nimmt die Korrosion ähnlich wie bei alkalischen Lösungen zu. Von der Konzentration des Punktes C (Abb. 8) an setzt die fallende Wirkung der elektronegativen Radikale des Salzes ein. Die Korrosionsstärke nimmt ab, bis sie am Punkt L gleich null wird, vorausgesetzt, daß die Endkonzentration nicht jenseits der Sättigungskonzentration liegt. Friend zeigte, daß die Unterschiede in den Wirkungen, die durch die verschiedene Wertigkeit hervorgerufen werden, mit den Kurven von Linder und Picton übereinstimmten, die folgende Stufenfolge im Fällungsvermögen verschiedener negativen Ionen feststellten:

Chromate und Bichromate	1000
Sulfate	670
Chloride und Nitrate	3

Er führt dann weiter aus, warum bei Chromatlösungen schon so geringe Konzentrationen so stark korrosionshindernd wirken, während Lösungen von Kochsalz und anderen Chloriden bei verhältnismäßig großem Salzgehalt noch angreifen. In bezug auf die Chromate und Bichromate scheint diese Erklärung sehr viel einleuchtender als die der passierenden Wirkung dieser Salze.

Der Leser wird sich dessen erinnern, daß in reinem Wasser der Einfluß der Temperatur auf die Korrosionsstärke ein zweifacher ist. Bei Anwesen-

heit von gelösten Salzen tritt durch diese eine weitere Verwicklung auf, da mit der Temperatur auch die kritische Konzentration sich ändert und zwar dahin wirkt, daß mit steigender Temperatur ein früheres Auftreten des kritischen Punktes und somit eine Korrosionsverminderung erfolgt.

Wenn zwei oder mehrere Salze in der Lösung vorhanden sind, treten weitere Komplikationen auf. Z. B. kann das eine Salz die kritische Konzentration noch nicht oder gerade erreicht haben, während das andere schon schwächend auf den Angriff wirkt. Oder es können zwischen den Salzen Reaktionen auftreten, die der Lösung einen sauren oder alkalischen Charakter verleihen. Sind beispielsweise Kaliumbichromat und Kochsalz gleichzeitig in der Lösung, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, in welchem sich freie Salzsäure bildet:



Es stehen sich also zwei Wirkungen gegenüber: die angreifende der Säure und die schützende der Chromate. Wird die Säure bei ihrem Angriff auf das Eisen verbraucht und durch den Vorgang von links nach rechts immer wieder ergänzt, so kann die die Korrosion steigernde Wirkung überwiegen.

Am stärksten ist wohl die Wirkung der verdünnten Salzlösungen im Kesselspeisewasser u. dgl., denn beim Kochen wirkt sie nicht nur verhängnisvoll auf den Kessel, sondern auch auf alle Teile der Dampfanlage. Sie soll deshalb später ausführlicher erörtert werden. Für Bauwerkstoffe kommt diese Korrosionswirkung weniger in Frage, da die Teile durch Anstriche und metallische Überzüge geschützt werden können, was bei Kesselanlagen an den wasser- und dampfführenden Teilen nicht möglich ist. Friend behandelt die Wirkungen der verdünnten Salzlösungen in seinen beiden häufig zitierten Werken mit sehr viel größerer Ausführlichkeit, als es in diesem Kapitel geschehen konnte. Wer sich hierüber eingehender unterrichten will, sei deshalb auf diese Bücher verwiesen.

6. Kapitel.

Die Wirkungen der Eigenschaften der Metalle auf die Korrosion.

Es ist im folgenden nicht beabsichtigt, die Beziehungen zwischen der allgemeinen Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Eisen- und Stahlsorten aufzustellen. Das Verhalten jeder einzelnen Werkstoffart schwankt in weiten Grenzen je nach den Verwendungsbedingungen, und bei jeder Art müssen wir zwischen guten, mittleren und schlechten Qualitäten unterscheiden. Selbst ein Vergleich der guten Qualitäten aller Werkstoffarten ist aber unmöglich, weil ihre Zahl und Verwendungsmöglichkeiten fast unbegrenzt sind. Schließlich wäre solch ein Vergleich der relativen Widerstandsfähigkeit z. B. in reinem Wasser oder sonst einem als Norm gewählten Elektrolyten auch nur von sehr beschränktem Wert, weil die hierdurch erhaltenen Prüfungsergebnisse für alle anderen Verwendungsmöglichkeiten wertlos sind.

Oft stellt sich heraus, daß, wenn von 2 Werkstoffen sich der eine unter irgendwelchen bestimmten Verhältnissen als der bei weitem widerstandsfähigere zeigt, diese Tatsache bei geringer Änderung der Angriffsverhältnisse sich umkehrt, so daß der zuerst beständigere Werkstoff nun der schlechtere wird. Wir sehen daraus, daß es wenig Nutzen bringen würde, wenn wir versuchten, eine allgemeine Widerstandsfähigkeitsübersicht über alle Eisen- und Stahlsorten aufzustellen und wollen uns darauf beschränken, die mehr oder minder große Geeignetheit bekannter Werkstoffe zu betrachten unter den Angriffsbedingungen, die ihrer besonderen Verwendung entsprechen. Die sorgfältig zusammengestellten Ergebnisse zahlreicher Versuchsreihen und mannigfacher praktischer Erfahrung werden uns in der Regel zeigen, daß in den einzelnen Verwendungsgebieten nicht viel Auswahl zwischen den verschiedenen Eisenwerkstoffen bleibt, soweit ihre Korrosionsbeständigkeit in Frage kommt.

Wer sich eingehender mit der mehr oder minder starken Angreifbarkeit der Eisen- und Stahlsorten befassen will, wird darüber reichen Stoff in Friends Zusammenstellung der Beobachtungen vieler Forscher finden (Carn. Schol. Mem. Vol. XI, 1922). In den Transactions of the Faraday Society, Vol. XI, 1915 bespricht derselbe Autor ausführlich die Frage der relativen Angreifbarkeit und beleuchtet die Schwierigkeiten, die einer allgemeinen Einteilung nach Angreifbarkeitsgraden entgegenstehen. Er schließt mit den Worten:

„Unsere Aufgabe löst sich also in dem weiteren Problem auf, festzustellen: nicht welches Eisen oder welcher Stahl ist besser oder schlechter, sondern welche Eisen- oder Stahlart eignet sich am besten für einen bestimmten Verwendungszweck.“

Im 4. Kapitel faßten wir in der 3. Gruppe der Faktoren, die die Korrosion beeinflussen, diejenigen zusammen, die durch die Eigenschaften und Zustände der Metalle selbst bestimmt werden. Diese wollen wir jetzt betrachten. Sie lassen sich in folgender Weise zusammenstellen:

- a) die Gegenwart von Zusatzmetallen und von gewöhnlich anwesenden, nichtmetallischen Beimengungen, wie Kohle und Schwefel;
- b) das Vorhandensein oberflächlicher Unreinigkeiten oder von außen herangebrachter Stoffe;
- c) Gefügeverschiedenheiten oder Seigerungen;
- d) physikalische Verschiedenheiten oder lokale Spannungen.

Der Einfluß metallischer und nichtmetallischer Bestandteile. Es ist längst bekannt, daß Unterschiede in der Zusammensetzung der Metalle einen erheblichen Einfluß darauf haben, wie schnell die Korrosion fortschreitet, und es sind schon recht viele gründliche und systematische Untersuchungen ausgeführt, um qualitativ und quantitativ diese Verhältnisse aufzuklären. Leider haben die Forscher meistens ganz unabhängig voneinander gearbeitet, so daß es recht schwierig ist, ihre Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Unsere Kenntnis von der Korrosionsbeeinflussung durch den Zusatz von Metallen oder anderer Stoffe ist fast ausschließlich nur qualitativer Art. Es wäre daher weder gerechtfertigt noch möglich, sie von einem anderen Gesichtspunkt zu erörtern.

„Eine Zusammenstellung von Arbeiten über Korrosionsuntersuchungen am Schluß des Buches enthält einige neuere Arbeiten über das Verhalten der verschiedenen Legierungen und über die Wirkung von verschiedenen Zusatzstoffen bei der Einwirkung von korrodierenden Agentien.“

Wir wollen zunächst die Einflüsse derjenigen Beimengungen besprechen, die sich stets im Eisen und Stahl finden, ohne Rücksicht darauf, was für eine besondere Eisen- oder Stahlart wir vor uns haben.

Kohle. Die Kohle beeinflusst die Stärke der Korrosion sowohl durch ihre Menge, als auch besonders durch die Form, in der sie auftritt. Sie kann in verschiedenen Formen auftreten. Als Graphit kommt sie als Schuppen von ziemlicher Größe oder in sehr fein verteiltem Zustand vor. Gebundene oder karbidische Kohle erscheint im Perlit, Troostit, Martensit u. dgl. und in einer noch nicht näher bestimmten Form, die bei Behandlung mit Salzsäure Kohlenwasserstoffe entwickelt.

Jede von diesen Arten hat einen ihr charakteristischen Einfluß auf die Angreifbarkeit des Metalles, so daß sich ein großes Untersuchungsgebiet vor uns ausbreitet. Auch hier müssen wir, wie schon häufiger bei den Korrosionsuntersuchungen, feststellen, daß die bisherigen Veröffentlichungen hierüber spärlich und meistens einander widersprechend sind. Es sei indessen hervorgehoben, daß der Einfluß der Kohle wesentlich von der Behandlung des Metalles, wie Wärmebehandlung, Tempern usw. abhängt.

Bei Stahl scheint es, als nähme die Angreifbarkeit des geglühten Stahles bis zu einem Kohlegehalt von 0,89% zu und dann wieder ab. Abgeschreckte und getemperte Stähle zeigen diese Änderung bis zu einem Kohlegehalt von 0,96% nicht.

Kohle in Form von Graphitschuppen beschleunigt die Korrosion, weil sie als kleine Stellen von negativerem Potential in Erscheinung tritt und dadurch zu einer galvanischen Reaktion Anlaß gibt. Allgemein wird angenommen, daß „härtende“ Kohle der Korrosion entgegenwirkt (Parker, J. Iron and Steel Inst. 1881, 1, 39). Auch weißes Gußeisen, das die Kohle in feinverteilter Zustand enthält und feinkörnig ist, wird weniger leicht angegriffen als die Gußeisensorten, die die Kohle in wohlausgebildeten Schuppen enthalten.

Eine besondere Art der Korrosion des Gußeisens ist die „Graphitisierung“. Bei ihrem Auftreten bedeckt sich das Metall mit einem Graphitüberzug, der das Aussehen und die Gestalt des metallischen Gegenstandes bewahrt. Das entstehende Produkt ist so weich, daß man es mit dem Messer schneiden kann, und das in Oxyd verwandelte Metall füllt die Zwischenräume zwischen den stehengebliebenen Graphitschuppen aus. An Roheisen, das lange im Seewasser gelegen hat, hat man dieselbe Erscheinung beobachtet. Reinere Eisensorten bleiben davor bewahrt.

In der Erde liegende gußeiserne Rohrleitungen zeigen diese graphitische Korrosion bisweilen in ihrer ganzen Ausdehnung, bisweilen auch nur an einzelnen Stellen. Die Gestalt der Rohre bleibt dabei erhalten, während bei Stahlrohren, an denen die Korrosion gewöhnlich als lochartige Anfressungen (pitting) auftritt, die Korrosionsprodukte meistens fortgewaschen werden.

„Über diese Art des Zerfalls von Gußeisen auch „Spongiose“ genannt, berichtete O. Kröhnke (Verlag von J. Sittenfeld, Berlin 1914 und Metallurgie VII. Heft 21) und genauere Untersuchungen wurden von Bauer und Wetzell

darüber angestellt (Mitteil. d. königl. Materialprüfungsamtes 1916). Die Zerstörung des Metalls wird auf elektrochemische Auflösung des Eisens in salzhaltigem Wasser (feuchtem Boden) zurückgeführt. Auch ohne Mitwirkung von außen stammender elektrischer Irrströme genügt der Spannungsunterschied zwischen Graphit und reinem Eisen, (in 1proz. Kochsalzlösung ca. 1 Volt) diese Zersetzung hervorzurufen.“

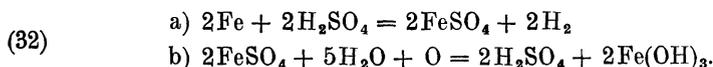
Silizium. Bei einem Siliziumgehalt von mehr als 3% wird die Widerstandsfähigkeit von Eisen und Stahl ganz erheblich gesteigert, so daß Legierungen mit hohem Siliziumgehalt als säurebeständige Metalle auf den Markt gebracht werden. Jouve (J. Iron and Steel Institute 1908, 1, 109) zeigte durch Versuche, daß im Verlauf von zwei Monaten in heißer Schwefelsäure Eisen mit 20,6% Silizium nur 0,06 Gewichtsprozent, solches mit 3,0% Silizium dagegen 44,6 Gewichtsprozent verlor. Gußeisen nahm im Verlauf von 2 Stunden 46% seines Gewichtes ab. Erst über 3,0% Silizium steigert sich die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien, während bei geringeren Gehalten sogar eine Erhöhung der Angreifbarkeit zu beobachten ist. Der gewöhnliche Siliziumgehalt in Stählen ist nur sehr gering und hat kaum einen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit, immerhin ist solcher Einfluß eher beeinträchtigend als günstig. In den siliziumreichen Legierungen bildet sich eine Eisensiliziumverbindung, die diese hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse besitzt. Der hohe Siliziumgehalt macht das Eisen spröde und schwer bearbeitbar, so daß seine Verwendung dadurch sehr begrenzt wird.

„Ergänzend kann über die Erhöhung der Säurebeständigkeit durch den Siliziumzusatz noch gesagt werden: Bis 16% Silizium haben wir es in dem Gußmaterial mit einem Mischkristall $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{Si}_2$ zu tun, der mit steigendem Gehalt an der Verbindung Fe_3Si_4 langsam säurebeständiger wird. Sehr viel säurebeständiger als der Mischkristall ist die Verbindung durch Fe_3Si_4 selbst, die bei 16% Silizium das Material eutektisch zu durchsetzen beginnt und bei 26% Silizium allein vorhanden ist. Allerdings macht diese Verbindung das Gußmaterial spröde und nahezu unbearbeitbar. Im Handel wird Gußeisen mit 3–6% Silizium als „säurefestes Gußeisen“ bezeichnet, während sogenannter „säurefester Guß“ 14–18% Silizium enthält und unter verschiedenen Bezeichnungen in der chemischen Industrie Verwendung findet, da wohl kaum eine Legierung gegen alle Säuren (mit Ausnahme der Flußsäure) so widerstandsfähig und dabei so billig ist wie dieses Gußmaterial. Gegen starke Temperaturänderungen ist es zwar empfindlich, aber durch geeignete Formgebung und günstige Abkühlungsbedingungen beim Guß hat man diese Nachteile zum Teil überwunden. Das von der Friedr. Krupp-AG. hergestellte Material heißt „Thermisilid“; das Siliziumgußeisen des Wesseling Gußwerks G.m.b.H. wird „Antacid“ genannt. Die englischen Legierungen kommen unter dem Namen „Duriron“ und „Tantiron“ in den Handel, während in Frankreich ein Siliziumgußeisen mit 16–18% Silizium und einem geringen Wolframzusatz hergestellt. Dabei ist jedoch zu bemerken, daß der Wolframzusatz keinen Vorteil bringt.

Gegen Alkalien sind die Siliziumeisensorten nicht irgendwie widerstandsfähig.“

Schwefel. Ohne Zweifel verstärkt der Schwefelgehalt in Metallen die Angreifbarkeit. Diese Wirkung ändert sich im gleichen Verhältnis mit seiner vorhandenen Menge. In guten Stahlsorten ist der Schwefel stets als Mangansulfid zu finden, und bei gleichmäßiger Verteilung ist sein Einfluß sehr gemildert. In geringeren, manganarmen Stählen ist der überschüssige Schwefel

als Eisensulfid vorhanden. Es ist sehr schwer, die Seigerungen von Sulfiden bei der Stahlherstellung ganz zu verhindern. Die dadurch entstehenden Ungleichförmigkeiten lösen galvanische Wirkungen aus, da die Sulfide andere Potentiale haben als das Eisen. Ferner kann der Schwefel, wenn die Korrosion einmal eingesetzt hat, zu Schwefelsäure oxydiert werden, die ihrerseits natürlich das Fortschreiten der Korrosion sehr fördert. Bei der Bildung von Rosthäufchen wird die sich bildende Säure meistens in dem Häufchen eingeschlossen. Diese Tatsache gibt uns eine gute Erklärung dafür, daß die lochartigen Anfrassungen vielfach so schnell und tief fortschreiten. In der Tat finden wir diese lochartigen Anfrassungen gerade an Werkstoffen mit starken Sulfidseigerungen, besonders bei ruhendem Elektrolyten. Durch die Wiederbildung der Säure nimmt ihre Konzentration fortlaufend zu:



Eisensulfid wird leicht zu Ferrihydroxyd und Schwefelsäure oxydiert. Pulverisieren wir ein Stückchen Eisen und bedecken das Pulver mit destilliertem Wasser, so läßt sich nach wenigen Stunden in der Lösung Eisensulfat nachweisen.

Fassen wir die beschriebene doppelte Wirkungsweise des Schwefels zusammen, so tritt als wesentliche Tatsache der Umstand in den Vordergrund, daß eins der Korrosionsprodukte den Angriff hervorruft und beschleunigt.

Phosphor. Infolge seiner starken Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Eisens ist man gezwungen, seinen Gehalt stets sehr niedrig zu halten. Seine Wirkung auf die Angreifbarkeit des Eisens ist eher günstig als schädlich zu bezeichnen, so daß man ihm die höhere Widerstandsfähigkeit gewöhnlicher Eisensorten im Vergleich zu den reineren zuschreibt. Der Phosphor wird ähnlich wie der Schwefel beim Korrosionsvorgang in Säure verwandelt. Aber im Gegensatz zum Schwefel sind seine Salze, die beim Angriff entstehen, unlöslich und überziehen die Metalloberfläche mit der schützenden Schicht.

Korrosionsbeschleunigend kann der Phosphor dadurch wirken, daß die Phosphide in den Metallen ungleichmäßig verteilt sind und so galvanische Wirkungen auslösen. Seigerungen irgendwelcher anderen Beimengungen können natürlich ihren schädlichen Einfluß geltend machen und dadurch die individuellen Eigenschaften des Phosphors verdecken. Dies ist z. B. für Mangan sehr typisch.

Mangan. Was seinen Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit betrifft, so hat dies Element einen sehr schlechten Ruf, aber in neuerer Zeit neigt man dazu, diese Eigenschaft mehr seinem gewöhnlichen Begleiter im Stahl, dem Schwefel, zuzuschreiben und ist der Ansicht, daß die Wirkung des Mangans dabei sehr gering einzuschätzen ist. Mangan wird der Schmelze zugesetzt, um den Schwefel daraus zu entfernen. Der größte Teil geht auch als Mangansulfid in die Schlacke. Aber das im Metall zurückbleibende Mangansulfid ist der die Zerstörung beschleunigende Stoff. Beim Abkühlen des Metalles neigt er zum Seigern und löst, wenn das Metall mit einem Elektrolyten

in Berührung kommt, an den Orten verschiedenen Potentials galvanische Wirkungen aus. Im Verlauf der Korrosion wird das Mangansulfid zu Mangan- bzw. Manganihydroxyd und Schwefelsäure oxydiert. Die bei dem entsprechenden Vorgang beim Schwefel gemachten Angaben sind auch auf diese Reaktion sinngemäß anzuwenden.

Die hochprozentigen Ferromangane sind recht widerstandsfähige Legierungen. Sie gehören etwa in die Kategorie des Ferrosiliziums, da man sie kaum noch als Stähle, sondern als Sonderlegierungen ansehen kann. Zu dieser Klasse gehören auch die sehr widerstandsfähigen Stahllegierungen mit den Elementen: Wolfram, Nickel, Chrom und Vanadium.

Die Wirkung von zugesetzten Metallen auf die Angreifbarkeit der Legierungen werden in alphabetischer Reihenfolge der Zusatzmetalle im folgenden mitgeteilt.

Aluminium. Burgess und Aston (Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1913, 22) stellten Proben von reinem Eisen mit 0,067% und 1,30% Aluminium her und fanden, daß das Verhalten der ersteren sich bei der Korrosion nicht vom reinen Eisen unterschied. Die zweite Probe wurde von Säuren leichter angegriffen, zeigte aber etwas höhere Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse.

Arsen. Über die Widerstandsfähigkeit von arsenhaltigem Eisen und Stahl liegen uns keine schlußberechtigenden Untersuchungsergebnisse vor. Heyn und Bauer glaubten aus ihren Untersuchungen folgern zu können, daß der Zusatz von Arsen zum Stahl zu stärkerer Korrosion Anlaß gäbe. Diese Folgerung schränkten sie jedoch durch die Bemerkung ein, daß diese Wirkungen in einem ganz homogenen Stahl andere sein könnten. Sie führten ihrem Metall das Arsen zu, indem sie es in eine Arsenwasserstoffatmosphäre brachten. Burgess und Aston wiederholten diese Versuche neuerdings und kamen zu ähnlichen Ergebnissen. Hiernach scheint Arsen die Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse nicht zu heben, und die Angreifbarkeit in sauren Flüssigkeiten nimmt mit steigendem Arsengehalt zu. Im übrigen ist die Beeinflussung durch Arsenzusatz praktisch von geringer Bedeutung, da die mechanischen Eigenschaften erheblich leiden, wenn mehr als Spuren davon im Eisen vorhanden sind.

Chrom. Aitchison (Trans. Faraday Soc. 1915, 11) veröffentlicht einige interessante Untersuchungen über den Einfluß dieses Metalles, deren Ergebnisse von anderen Autoren bestätigt werden. Bis zu einer bestimmten Grenze (etwa 10%) wirkt der Zusatz von Chrom nicht vermindern auf die Angreifbarkeit des Eisens. Wird diese Grenze überschritten, so tritt eine deutliche Zunahme der Widerstandsfähigkeit ein. Stähle, die 19,5% Chrom enthalten, werden in Salzlösungen gar nicht und in 1,0%iger Schwefelsäure nur sehr wenig angegriffen. Bei noch höheren Gehalten nimmt die Widerstandsfähigkeit noch etwas zu, um bei den höchsten Gehalten wieder etwas abzunehmen. In 10%iger Schwefelsäure werden Legierungen mit mehr als 10% Chrom schneller gelöst.

Kobalt. Normale Kobaltstähle zeigen im Vergleich mit einfachen Stählen keinen wesentlichen Unterschied in ihrer Beständigkeit. Bei höher steigenden

Kobaltgehalten wurde eine geringe Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren sowohl wie auch gegen atmosphärische Einflüsse festgestellt. Ein Nickelzusatz von gleicher Menge hat einen stärkeren Einfluß auf die Erhöhung der Widerstandsfähigkeit als der des Kobalt. Da Kobalt außerdem teurer ist als Nickel, hat sein Zusatz zur Erreichung dieses Zweckes keinen praktischen Wert.

Kupfer. Über die Wirkung des Kupferzusatzes zum Stahl auf die Korrosionsbeständigkeit ist man sehr geteilter Ansicht, und obwohl die neueren Untersuchungen ergeben haben, daß seine Wirkung günstig ist, so betrachtet man diese Feststellung doch immer noch mit großer Vorsicht. Aitchison (a. a. O.) ist der Ansicht, daß die Gegenwart von Kupfer die Widerstandsfähigkeit gegen Chlornatriumlösungen von ähnlicher Konzentration wie im Seewasser und gegen 1,0%ige Schwefelsäure nicht günstig beeinflußt, dagegen in stärkeren Säuren besonders bei höheren Kupfergehalten mit diesen steigend eine gewisse Steigerung der Widerstandsfähigkeit eintritt. Er führt die letztere Feststellung auf die Bildung eines schützenden Kupferüberzuges zurück, den er auch beobachtete. Diese Erklärung ist einleuchtend, und je mehr Kupfer vorhanden ist, desto stärker und schneller wird sich die schützende Schicht ausbilden.

Derselben Ansicht wie Aitchison sind auch Burgess und Aston (Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 1913, 22), die feststellten, daß Stahlproben mit 0,089 bis 7,05% Kupfer sowohl gegen Säuren, als auch gegen atmosphärische Einflüsse beständiger waren. Sie fanden außerdem, daß auch schon geringer Kupferzusatz einen günstigen Einfluß ausübte. Sie erklärten die Wirkung des Kupfers folgendermaßen. Kupfer und Eisen bilden bis zu 3% Kupfergehalt eine feste Lösung miteinander. Ist die Legierung gut durchgemischt, so bilden sich auch keine Lokalströme durch Potentialunterschiede. Er nimmt an, daß durch die Lösung des Kupfers der Lösungsdruck des Eisens erniedrigt wird und daß dort, wo sich das Eisen löst, sich eine feinverteilte, schützende Kupferschicht bildet.

Auch Hadfield (Proc. Roy. Soc. 1922, 101, 472) fand, daß schon sehr kleine Kupferzusätze günstig auf Stahl wirkten und stellte eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse (besonders schwefelhaltige) fest. Die erhöhte Widerstandsfähigkeit zeigte sich deutlicher, wenn aller Glühspan, Walzhaut u. dgl. entfernt war, als wenn man solche Schichten darauf sitzen ließ. Er beobachtete ferner, daß Stahl mit 0,28% Kupfer gegen Seewasser beständiger war als gewöhnlicher Stahl; besonders zu Anfang der Prüfungen trat dies deutlich in Erscheinung. In 50%iger Schwefelsäure wurden kupferhaltiger und gewöhnlicher Stahl anfänglich gleich stark angegriffen, aber nach etwa drei Wochen ging der Angriff bei dem kupferhaltigen Werkstoff zurück, während er am gewöhnlichen Stahl unvermindert blieb. In 20%iger Schwefelsäure war dagegen bei gleicher Versuchsanordnung zwischen den beiden Stahlsorten kein Unterschied festzustellen.

Durch Zusatz von 1–2% Kupfer werden auch die mechanischen Eigenschaften in ähnlicher Weise wie durch Nickelzusatz verbessert. Abschließend können wir also sagen, daß der Kupferzusatz zum Stahl wohl der Beachtung wert ist, zumal Kupfer nicht so sehr teuer und leicht zuzusetzen ist.

„Nach den neueren Beobachtungen ist man von der Auffassung, daß die sehr geringen Legierungszusätze von Kupfer zum Eisen und Stahl irgendwelchen nennenswerten Einfluß haben können, mehr und mehr zurückgetreten. Es müßte ja erst ein vollkommen dichter, lückenloser Kupferüberzug gebildet sein, wenn das edlere Kupfer das darunterliegende unedlere Eisen schützen sollte. Würde im Elektrolyten Eisen neben Kupfer bloßliegen, so würde bei leitender Verbindung sich das Eisen sogar anodisch auflösen. Ob der Mischkristall Eisen-Kupfer ein merklich edleres Potential hat, ist auch bisher nicht festgestellt. Die in Amerika seit langem laufenden Versuche sind noch nicht abgeschlossen (siehe die Literaturzusammenstellung am Schluß des Buches). Bisher wurde nur festgestellt, daß in Wässern und Salzlösungen durch Kupferzusatz die Korrosionsbeständigkeit nicht merklich erhöht wird, nur gegen gewisse atmosphärische Angriffe soll eine günstige Wirkung erkennbar sein.“

Nickel. Daß Nickelstähle recht widerstandsfähig gegen Korrosionen sind, ist eine allgemein bekannte Tatsache. Zwar findet man in der Literatur bisweilen gegenteilige Äußerungen, aber die Ergebnisse der praktischen Verwendung sprechen gegen sie. Die Korrosionen setzen nicht so leicht ein und schreiten auch langsamer vorwärts. 5%iger Nickelstahl hat sich in seiner Widerstandsfähigkeit gewöhnlichem Kohlenstoffstahl gegenüber so überlegen gezeigt, daß sehr große Mengen von ihm sich in Gebrauch befinden, wo hohe Beständigkeit verlangt wird, und die Mehrkosten des Nickelstahls gegenüber Kohlenstoffstahl sich durch seine bessere Widerstandsfähigkeit bezahlt gemacht haben.

Die Versuchsergebnisse vieler voneinander unabhängiger Forscher kamen zu dem gemeinsamen Schluß, daß Stahl durch Nickelzusatz von mehr als 1% gegen Säure- und Luftangriff geschützt wird und zwar zunehmend mit steigendem Nickelgehalt. Besonders deutlich ist diese Wirkung bei 3% Nickel. Stähle mit über 10% sind sehr korrosionsfest. Der handelsübliche Nickelstahl enthält ungefähr 5% Nickel. Höhere Zusätze verteuern das Material unverhältnismäßig und machen es schwer bearbeitbar.

Die schützende Wirkung des Nickelzusatzes beruht ähnlich wie beim Kupfer auf der Bildung einer festen Lösung des Nickels im Stahl und der Entstehung einer schützenden Nickelschicht im Verlauf des Angriffs.

„Besonders beachtenswert ist bei den Nickelstählen ihre höhere Widerstandsfähigkeit gegen Chlor und verdünnte Chlorwasserstofflösungen. Hierdurch unterscheiden sie sich deutlich von den Chromstählen, da der Chromzusatz die Empfindlichkeit gegen Chlor und Chlorwasserstoff verstärkt. So eignen sich z. B. 33—36 %ige Nickelstähle auch für starkbeanspruchte Teile an Chlorkompressoren u. dgl.“

Selen, Silber, Zinn und Blei. Es sind mit diesen Metallen nur wenig Versuche gemacht; wahrscheinlich, weil die entstehenden Legierungen (sofern diese herzustellen sind) entweder zu teuer sind oder zu schlechte mechanische Eigenschaften haben. Von Zinn weiß man, daß es beim Verzinnen des Eisens mit diesem eine oberflächliche Legierung bildet. Aston und Burgess stellten fest, daß mit steigendem Zinngehalt die Legierungen weniger säurebeständig werden.

Wolfram. Aitchison (a. a. O.) beobachtete, daß die Widerstandsfähigkeit der Wolframlegierungen gegen chemische Angriffe mit steigendem Wolframgehalt bis zu 21% abnahm. Noch weiterer Zusatz von Wolfram

machte sie beständiger. Die Untersuchungen von Aston und Burgess (a. a. O.) bestätigen dies nicht, sondern ergaben eine stetige Steigerung der Widerstandsfähigkeit mit steigendem Wolframgehalt. Allerdings muß hinzugefügt werden, daß eine wesentliche Beeinflussung erst bei höheren Wolframgehalten zu erwarten ist, als wie sie im Handel üblich sind. Allerdings kämen sie für die Werkzeugsstähle zum Tragen.

Vanadium. Bei Vanadiumstählen tritt die Neigung zu Korrosionen mit zunehmendem Vanadiumgehalt immer deutlicher hervor. Doch sind auch hierüber bisher wenig Versuche gemacht.

„Die ausländische Eisenhüttentechnik hat eine sehr große Zahl korrosionsbeständiger, sog. rost sicherer Eisen- und Stahllarten in den Handel gebracht. Auch in Deutschland gibt es verschiedene derartige Werkstoffe, von denen zurzeit wohl der Kruppsche V₂A-Stahl als das hochwertigste Produkt angesehen werden kann. Er ist ein austenitischer Chrom-Nickel-Stahl. Von den gegen chemische Angriffe sehr widerstandsfähigen Nichteisenlegierungen verdient das sog. Borchersmetall hier der Erwähnung.

Die metallurgischen Vorgänge, die sich beim Mischen verschiedener Metalle im flüssigen Zustand und bei ihrer Abkühlung von der Schmelz- bis zur normalen Außentemperatur abspielen, lassen sich durch die thermische Analyse beobachten. Die bald langsame, bald schnellere Bildung der verschiedenen Kristallformen, die Umwandlungen der Kristallarten, die Bildung fester Lösungen (Mischkristalle) und die Entmischungen, das Entstehen von Verbindungen und sehr fein verteilter eutektischer Gemische sind für die Angreifbarkeit der Metallegierungen von flüssigen und gasförmigen, chemischen Agentien von großer Bedeutung. Deshalb muß sich jeder Eisen- oder Metallhüttenchemiker, bevor er einen metallischen Werkstoff auf seine Korrosionsbeständigkeit untersucht, davon überzeugen, aus welchen Gefügebestandteilen dieser besteht. Als Unterlagen hierfür bieten sich die zahlreichen Lehr- und Handbücher der Metallkunde und der Metallographie, von denen hier einige aufgeführt seien: Lehrbücher der Metallographie von Tammann, Goerens, Ruer, Oberhoffer („Das schmiedbare Eisen“).

Die Schmelz- und Kristallisationsdiagramme finden sich in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein.

Die elektrochemischen Grundlagen, auf denen die vorstehenden, kurzen Angaben über die Einwirkung von chemischen Agentien und ihre Legierungen fußen, finden sich in unseren elektrochemischen Lehrbüchern (Arndt, Arrhenius, Le Blanc, Kohlrausch, Holborn usw.). Den Korrosionsvorgängen besonders nahe steht das Handbuch der „Elektrochemie wässriger Lösungen“ von Foerster (Verlag Ambr. Barth, Leipzig), in welchem die Potentiale der Metalle, ihr kathodisches und anodisches Verhalten, die Passivitätserscheinungen, die Überspannung an metallischen Elektroden usw. klar und eingehend behandelt werden.

Eine „elektrochemische Metallkunde“ schrieb Kremann (Verlag Bornträger, Berlin). Auch Tammann liefert neue und wichtige Beiträge zu der Frage der chemischen Widerstandsfähigkeit der Metalle und ihrer Legierungen in seinen Betrachtungen und Untersuchungen über die Resistenzgrenzen in Mischkristallen („Lehrbuch der Metallographie“, Verlag Leopold Voß, Leipzig). In Sonderheit arbeitete der kürzlich verstorbene Prof. Borchers an der Aachener techn. Hochschule über die Wirkung der Zusätze zu den verschiedenen reinen Metallen und zu den technischen, metallischen Werkstoffen (siehe die Mitteilungen der Hochschule).

Sehr viele und wichtige Ergebnisse der Legierungskunst finden wir endlich in Guertlers „Handbuch der Metallographie“ (Verlag Bornträger, Berlin). Eine für den Handgebrauch sehr geeignete schematische Übersicht über die Mischbarkeit der wichtigsten Metalle und ihre physikalischen und

chemischen Eigenschaften gab Guertler im „Metalltechnischen Kalender“ (1923, 1924, 1925) (Verlag Gebr. Bornträger).

Dieser kurze Literaturhinweis möge genügen, um einerseits dem Leser zu zeigen, welch vorzügliches Rüstzeug für die Weiterarbeit auch durch unsere deutschen Forscher geschaffen worden ist, um andererseits aber diejenigen, die sich mit den Fragen der Verbesserung unserer metallischen Werkstoffe befassen wollen, davor zu bewahren, ohne Kenntnis der schon vorgearbeiteten Grundlagen sich an schon gemachten oder überholten Versuchen abzumühen.“

Der Einfluß von Unreinigkeiten und Fremdstoffen an der Metalloberfläche. Hier ist als wichtigster Faktor der oberflächlich anhaftende Glühspan zu nennen. Im 4. Kapitel wurde gesagt, daß oberflächlicher Rost, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$, korrosionsbeschleunigend wirke. Die Zusammensetzung des Glühspans ist Fe_3O_4 und man könnte hieraus schließen, da er weniger hoch oxydiert ist als der Rost und auch kein so stark negatives Potential zeigt, daß er auch weniger stark korrosionsfördernd wirken müsse. Aber vielfache Erfahrungen zeigen, daß dies keineswegs der Fall ist, sondern daß er in besonders hohem Maße die Korrosion beschleunigt. Dies läßt sich etwa folgendermaßen aus einem betrachtenden Vergleich der beiden Oxydarten erklären. Rost ist bekanntlich recht locker und porös und haftet nur lose an der Metalloberfläche. Der Glühspan ist dagegen recht dicht und sitzt ganz fest auf dem Metall, so daß er im Vergleich zum Rost ein sehr viel besserer Leiter für schwache elektrische Ströme ist.

Ein vollkommen dichter, zusammenhängender Oxyduloxydüberzug wirkt als ausgezeichnete Schutz gegen Korrosion, da aber bei den im Handel befindlichen Werkstoffen dieser Überzug stets verletzt und unterbrochen ist, tritt gewöhnlich die beschleunigende, elektrolytische Wirkung ein. Mit dem Vorhandensein des Glühspans sind sehr häufig die lochartigen Anfressungen verknüpft, und diese sind viel gefährlicher als der gleichmäßige Angriff, obgleich der letztere größere Eisenmengen zerstört. So kann z. B. ein Kesselblech durch den gleichmäßigen Angriff ruhig einige Pfund an seinem Gewicht verlieren, ohne daß es durch ungenügende Festigkeit unbrauchbar wird; wohingegen es nur wenige Gramm durch einige lochartige Anfressung zu verlieren braucht, um den Kessel unbrauchbar zu machen, weil die Platte fast oder ganz durchgefressen ist. Gründe dieser Art haben die Wirkung des Glühspans so berüchtigt gemacht, und die allgemeine Erfahrung gibt der Furcht vor seiner schädlichen Wirkung recht. Haftete der Glühspan nicht so außerordentlich fest auf dem Eisen, so würde der an den Kanten der Schuppen oder Stücke sich bildende Rost unter diesen weiterfressen oder, da sein Volumen ja zehnmal so groß wie das des Eisens ist, die Glühspandeeke absprengen, wie er es so häufig bei anderen Schutzüberzügen tut.

G. C. und M. C. Whipple wiesen durch Versuche nach (Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1912, 22), daß ein Stahl mit anhaftendem Glühspan löcherige Anfressungen zeigte; sobald der Glühspan vor dem Versuch beseitigt wurde, trat nur allgemeine Korrosion ein. Hieraus folgt ganz klar, daß man vor Aufbringen einen Überzuges, wie es auch alle guten Anstreicher tun, den Glühspan so gut wie möglich entfernen muß.

Andere Verunreinigungen wie Schlacke oder Asche, die man oft in der Metalloberfläche findet, rufen ebenfalls Ungleichmäßigkeiten der Oberfläche

hervor, die in Berührung mit einem Flektrolyten zu zerstörenden galvanischen Vorgängen Anlaß geben. Sehr oft stammen solche oberflächlichen Verunreinigungen vom Walzvorgang her.

Obwohl man die Wirkung okkludierter Gase im Eisen bisher wenig beachtet hat, so darf man doch annehmen, daß sie die Korrosion beeinflussen. Hier sind zu nennen: Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd. Okkludierter Wasserstoff ist edler als Eisen, und dies Metall kann verhältnismäßig große Mengen von diesem Gase absorbieren. Die Einwirkung starker Säuren (Beizen) oder hochüberhitzten Dampfes und der Ablöschvorgang in Wasser haben oberflächliche Wasserstoffaufnahme zu Folge und machen dadurch das Metall leichter angreifbar. Für Elektrolyteisen trifft die allgemeine Regel, daß Metall um so widerstandsfähiger ist, je reiner es ist, auch nicht zu. Dies ungünstige Verhalten ist wahrscheinlich auch auf die Wasserstoffaufnahme bei der Elektrolyse zurückzuführen.

Gefügeungleichmäßigkeiten. — Spannungen. Bei dem Gehalt an Mangansulfiden haben wir bereits von Seigerungen gesprochen. Die Korrosion beginnt, wie wir sahen, mit der Auflösung, und elektrolytische Wirkungen treten in der Oberfläche hinzu. Ist das Metall homogen, d. i. frei von Seigerungen und Verunreinigungen, so können sich keine Lokalelemente bilden. Bevor Rost gebildet werden kann, muß Eisen in Lösung gehen. Hierdurch wird ein Strom erzeugt, der von der Lösungsstelle zu anderen Punkten der Metalloberfläche einen Ausgleich sucht. Jeder Umstand, der das Fließen des Stromes begünstigt, erleichtert das Fortschreiten der Korrosion; so auch die Seigerungen, die Stellen von edlerem Potential als das Eisen darstellen.

Hierbei ist es gleichgültig, ob die Seigerungen durch Verunreinigungen oder von wesentlichen Bestandteilen des Eisens hervorgerufen werden; mit ihrer Stärke wächst auch die Korrosionszunahme. Es ist also Pflicht der Stahlerzeuger, möglichst wenig verunreinigte (Schlackeneinschlüsse u. dgl.) und seigerungsfreie Werkstoffe herzustellen. Ganz allgemein ist die Tatsache anerkannt, daß je reiner und homogener Eisen, Stahl und auch jedes andere Metall der Legierung ist, um so widerstandsfähiger ist es. Da jedoch in den meisten Fällen der größte Wert auf Erreichung guter mechanischer Eigenschaften gelegt wird, tritt die Sorge, gute, chemische Eigenschaften zu erzielen, in den Hintergrund.

Nach Besprechung des Einflusses, den die Inhomogenität des Metalles auf die Korrosion hat, sei auch auf die Wirkung der Inhomogenität des Elektrolyten hingewiesen. Taucht ein metallischer Gegenstand in eine Flüssigkeit, die aus irgendwelchen Gründen an verschiedenen Berührungstellen mit dem Metall verschiedene Konzentrationen aufweist, so bilden sich zwischen solch verschiedenen Punkten am Metall sogenannte Konzentrationselemente aus. Die Stellen des Metalles, die mit dem verdünnteren Elektrolyten in Berührung kommen, werden schneller angegriffen, als die mit dem konzentrierteren. Dies läßt sich leicht zeigen, indem man einen Eisenblechstreifen in einen Glaszylinder taucht, der zur unteren Hälfte mit der gesättigten, zur oberen Hälfte mit einer verdünnten Lösung eines Salzes gefüllt ist. Der Gewichtsunterschied der beiden Lösungen wird die beiden Schichten lange genug getrennt

halten, um den Angriff in der oberen Hälfte deutlich erkennen zu lassen, während in der unteren noch kein Angriff erfolgt ist.

Sehr interessant ist auch die Feststellung, daß poliertes Eisen und besonders Stahl sehr viel widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse sind,

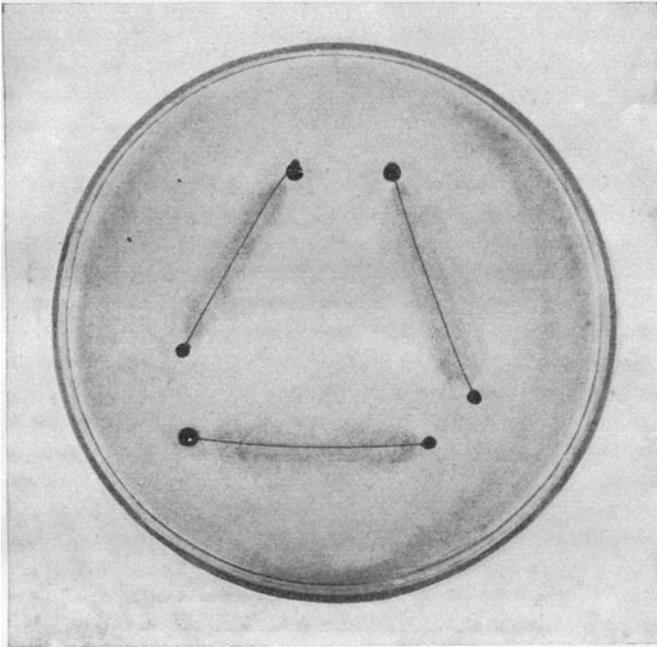


Abb. 9. Beanspruchte Eisendrähte in Ferroxyl.

als wenn die Oberfläche rauh ist. Hochglanzpolierter Stahl ist schwer angreifbar von Säure, er ätzt sich schwer an, und ein Flüssigkeitstropfen ballt sich zur Kugel und benetzt ihn kaum. Man nimmt an, daß sich durch das Polieren eine dünne Schicht reinen Eisens bildet, die alle Gefügeverschiedenheiten überdeckt. Ob diese Erklärung nun zutrifft oder nicht, die höhere Beständigkeit besteht einmal, und man hat sogar daran gedacht, Kessel- und Kondensatorenoberflächen zu polieren, um dadurch ihre Lebensdauer zu erhöhen. Andere Untersucher sind der Ansicht, daß die größere Beständigkeit dadurch entstehe, daß durch das Polieren die Porosität der Oberfläche und die Stärke der Gefügeverschiedenheiten ausgeglichen würden. Die so hervorgerufene Schutzwirkung ist auch nur vorübergehend, denn wenn der Angriff erst festen Fuß gefaßt hat, so geht er weiter, als wäre die Oberfläche unpoliert.

Physikalische Verschiedenheiten. Lokale Beanspruchungen. Durch die Reaktion in Ferroxyl läßt sich sehr deutlich zeigen, daß beanspruchte Teile eines Metallstückes eine von den nicht beanspruchten Teilen verschiedene Spannung haben. In den Abb. 10, 11 und 12 ist diese Erscheinung an reinen Eisendrähten dargestellt. Die Stücke sind mit der Schere abgeschnitten.

Im Bilde macht sich die Schwerwirkung an den Enden der Stückchen durch die dunkelblauen Farbpunkte bemerkbar. Die Beanspruchung hat an diesen Stellen ein höheres Potential des Eisens erzeugt. Abb. 11 zeigt drei ebenso abgesechnittene Drahtstücke, die in der Mitte durch einen scharfen Schlag

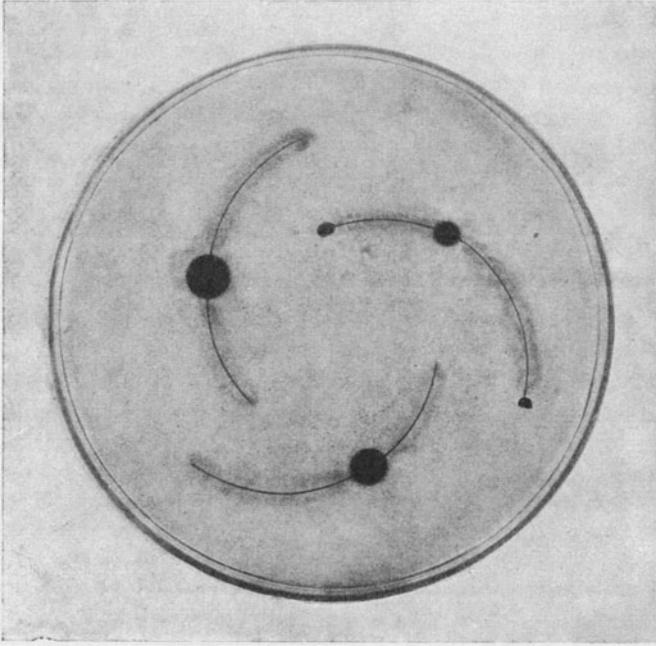


Abb. 10. Beanspruchte Eisendrähte in Ferroxyd.

glatt geschlagen sind. Auch hier zeigen die blauen Stellen die Erhöhung des Potentials durch die Bearbeitung. An zwei Drahtstücken überwiegt die Schlagwirkung noch die Schwerwirkung an den Enden. Die Drahtstücke in Abb. 12 wurden vor dem Einlegen mehrere Male in der Mitte gebogen. Diese Kaltbearbeitung zeigt ebenfalls dieselben Wirkungen auf das Potential.

Während der Herstellung und bei der Verwendung der Werkstücke können solche lokalen, örtlichen Spannungen entstehen. Durch die neuzeitlichen, schnellen Arbeitsweisen bei der Herstellung und Bearbeitung der Werkstoffe treten die Seigerungserscheinungen häufiger auf, und bei der maschinellen Formgebung durch Schneiden, Pressen, Hämmern, Walzen usw. können die erzeugten molekularen Ungleichförmigkeiten sich nicht wieder ausgleichen, so daß die inneren Spannungen bestehen bleiben. Sorgfältiges Glühen würde solche Heterogenitäten zum größten Teil beseitigen. Die langsameren Abkühlungsbedingungen und Bearbeitungsmethoden früherer Zeiten hatten gegenüber den heutigen den Vorteil, daß die erzeugten Werkstücke homogener waren.

Die früher schon erwähnten Anfrassungen und Aushöhlungen an Stanzlöchern in Stahlplatten, an Stringern und Winkeleisen, und die lochartigen

Anfressungen an Nietköpfen, die man an Kesseln oft beobachten kann, all diese Korrosionserscheinungen sind auf Spannungen zurückzuführen. An Kesseln sind außerdem solche inneren Spannungen darin begründet, daß erhebliche Temperaturunterschiede an ein und demselben Werkstück

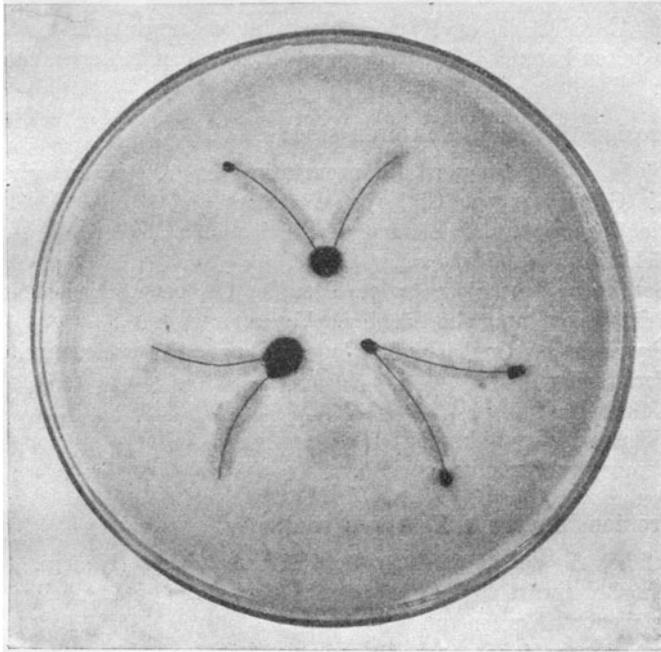


Abb. 11. Beanspruchte Eisendrähte in Ferroxyd.

auftreten und Ausdehnungen und Zusammenziehungen verursachen, denen das Material nicht folgen kann.

Kaltbearbeitung von Material bei Temperaturen unterhalb der Rekristallisationsgrenze bewirkt, daß sich zwischen den Kristallkörnern amorphzertrümmertes Metall bildet. Dies ist gegen die Kristalle elektropositiv. Die Korrosionsansätze verlaufen bei so behandelten Werkstücken ausgesprochen auf mehr oder weniger ausgeprägten Grenzlinien, sie zeigen deutlich, daß hier heterogene Gefüge vorhanden sind.

Bekanntlich treten die Korrosionen oft an den Stellen der Metallstücke auf, wo diese durch Bruch oder durch Kratzen, Schaben oder Reibung verletzt sind. Auch diese Erscheinung läßt sich durch die obigen Ausführungen leicht erklären, weil ja in all diesen Fällen eine örtliche Beanspruchung des Metalles stattgefunden hat. Bei dem so empfindlichen Gleichgewicht, das in dem metallischen Gefüge besteht, werden durch solche Verletzungen auch Spannungsunterschiede hervorgerufen.

„In den Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers“ veröffentlichte C. Benedix im April 1925 eine Arbeit, in der auseinandergesetzt wird, daß die Wirkung ungleich heißer Wandungen ein

wichtiger, ursächlicher Faktor für die örtlichen Anfressungen an Wasserrohren und Blechen in Kesseln ist. Wie der Verfasser selbst sagt, ist die Beobachtung nicht neu und stellt eine praktische Anwendung des Ludwig-Soretischen Phänomens dar. Hervorgerufen können die Temperaturungleichheiten außer durch Kesselsteinbildung durch Seigerungen, Lunker usw. werden.“

Beim Abschluß dieses Kapitels erscheint es angebracht, noch einmal die behandelten korrosionsfördernden und -hindernden Faktoren zusammenzustellen:

Korrosionsfördernde Faktoren sind:

- a) solche, die die Sauerstoffkonzentration am Angriffsort erhöhen,
- b) die Gegenwart von Glühspan, Walzhaut,
- c) die Gegenwart von Elektrolyten in feuchten Medien,
- d) elektrische Fremdströme,
- e) Berührung verschiedenartiger Metalle, Gefügeverschiedenheit,
- f) Seigerungen und oberflächliche Verunreinigungen,
- g) physikalische Ungleichheiten oder Spannungsverschiedenheiten,
- h) Verletzungen,
- i) Kaltbearbeitung,
- j) die Gegenwart okkludierter Gase.
- k) Temperaturverschiedenheiten.

Korrosionshindernde Faktoren sind:

- a) solche, die den Sauerstoffzutritt zum Angriffsort hindern,
- b) die Gegenwart von Chromaten, Bichromaten und Alkalien in hinreichender Konzentration,
- c) gut zusammenhängende Oxyduloxydüberzüge,
- d) die Berührung mit unedleren, schützenden Metallen,
- e) absichtlich und richtig zugeführte elektrische Ströme,
- f) die Vermeidung von Verunreinigungen und Seigerungen (Glühen),
- g) allgemein: die Erzeugung solcher Faktoren, die denen der vorangehenden Zusammenstellung entgegenwirken.

Bemerkung über Eisen im täglichen Gebrauch. Oft kann man beobachten, daß im Gebrauch befindliche eiserne Werkstücke viel weniger unter Korrosionen zu leiden haben als das ungebraucht daliegende Eisen. Dies ist z. B. sehr deutlich an Eisenbahnschienen zu beobachten: während die Hauptschienenstrecken nur wenig angegriffen werden, rosten die selten befahrenen Nebenstrecken und die auf den Bahnkörpern liegenden Ersatzschienen sehr stark. Der geringere Angriff bezieht sich nicht etwa nur auf die abefahrenen Oberseiten, sondern auf die Schiene im ganzen. Ähnliche Beobachtungen lassen sich noch in vielen ähnlichen Fällen machen.

Es gibt allerlei Erklärungen hierfür, die sich jedoch meistens auf einen speziellen Fall beziehen. So vermutete man beispielsweise, daß die in Ruhe sich auswirkenden elektrolytischen Vorgänge stärkere Korrosion zur Folge hätten. Bei Rohrleitungen wurde mehrmals beobachtet, daß gerade dann die Anfressung am stärksten war, wenn der durch sie geleitete Flüssigkeitsstrom die geringste Geschwindigkeit hatte. Alsdann blieben die entwickelten

Gasbläschen am Metall haften, während sie vom schnelleren Strom fortgerissen wurden. Hiernach würde also in Stahlrohren durch das sehr langsame Durchströmen die Gefahr der lochartigen Anfrassungen erhöht werden. Diese Erklärung ist ganz einleuchtend und gewinnt durch die Verbindung mit der Friendedschen Kolloidtheorie für die Vorgänge in Rohrleitungen noch an Überzeugung und Kraft.

Das bessere Verhalten von in Betrieb befindlichen Eisenbahnschienen gegen die Korrosion ist wahrscheinlich einer Reihe von Einflüssen zuzuschreiben. Man könnte sich z. B. denken, daß ein stark befahrener Schienenstrang durch die dauernde Benutzung stets auf einer etwas erhöhten Temperatur gehalten wird, so daß die Feuchtigkeit der umgebenden Luft sich nicht so leicht daran niederschlägt. Ferner werden die gebildeten Rostteilchen durch die fortwährende, starke Erschütterung abgestoßen und können die Korrosion nicht mehr beschleunigen. Die Lauffläche solcher Schienen ist ja stets mehr oder weniger poliert, und vorhandene innere Spannungen werden durch das Herüberfahren der Züge immerzu verändert. Eine neue Ergänzung zu diesen Erklärungsversuchen, die sich auf die ganze Oberfläche der Schienen bezieht, liefert Friend, indem er darauf hinweist, daß die Erschütterung die Ausfällung der Kolloide beeinflusst. Er ist der Ansicht, daß durch Ausfällung des katalytisch wirkenden kolloidalen Ferrihydroxyds infolge der Vibrationen die Korrosion vermindert wird.

„Kühnel und Marzahn berichten in einer Arbeit (Glas. Annal. Gew. Bauwesen 46 Nr. 1102, S. 134 (1923)) über den Zusammenhang zwischen Rosterscheinungen und Baustoffeigenschaften. Ihre Beobachtungen erstrecken sich auf Eisenbahnschienen und -schwelle, Brückenträger und Kesselmaterial. Sie fanden, daß verstärkte mechanische Beanspruchung die Rostneigung vermehrt. In keinem der untersuchten Fälle konnte der schnelle Rostangriff auf den Gefügebau des Werkstoffs zurückgeführt werden. Örtliche äußere Umstände waren fast stets für den Angriff bestimmend.“

7. Kapitel.

Die Herkunft, die Eigenschaften und die Beimengungen der verschiedenen Wasserarten.

Da es ja chemisch reines Wasser in der Natur nicht gibt, so ist unser besonderes Interesse auf die Beimengungen gerichtet, die es auf dem langen Wege von seinem Entstehungsort bis zur Verbrauchsstelle aufgenommen hat.

Das Wasser ist nicht nur für alle Lebensformen, sondern ebenso für alle Arbeiten der Industrie wichtig und unentbehrlich. Seine Eigenschaften werden durch die Verunreinigungen bestimmt, die, von allen möglichen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen stammend, in ihm gelöst sind. Zu vielen Vorgängen in der Natur ist das Wasser die Veranlassung, so wie wir gesehen haben auch für die Korrosionen. Die Brauchbarkeit des Wassers zur Dampferzeugung und die Verfahren, es brauchbar zu machen, sind heutigentages von außerordentlicher Wichtigkeit; denn von der Verwendung reinen Speisewassers ist die Lebensdauer und das sparsame Arbeiten der Kessel und sonstigen Dampfkraftanlagen abhängig.

Nur ganz wenige natürliche Wasser sind ohne weiteres zum Gebrauch im Kessel zu verwenden, die meisten erfordern irgendeine vorherige Behandlung, wenn die Kessel rein und frei von Anfressungen bleiben sollen. Von den schweren Schäden, die infolge roher Verwendung ungeeigneter Speisewasser entstehen können, seien hier nur aufgeführt: Die schnelle Korrosion der Kesselbleche, Rohre und Armaturen, das Reißen der Nieten, das Undichtwerden infolge ungleichmäßiger Erwärmung, die durch schlechtwärmeleitende Ablagerungen hervorgerufen werden kann, das Ausbauchen und Verziehen (hogging) der Kesselrohre usw. Auch bleiben diese Störungen nicht allein auf die Kessel beschränkt, sondern erstrecken sich in gleicher Weise auf die übrigen Teile der Dampf- und Kraftanlagen, von den Vorwärmern bis zu den Turbinen.

Es war eigentlich die Absicht des Autors, hier nur von den Verunreinigungen des Wassers zu sprechen, die die Veranlassung zu Korrosionen sind. Aber der Vollständigkeit halber, und weil sie sich kaum von den obigen trennen lassen, sollen auch die kesselsteinbildenden Beimengungen mitbehandelt werden. Es werden ja auch bei den verschiedenen Methoden, das Wasser von den kesselsteinbildenden Stoffen zu befreien, gleichzeitig diejenigen Beimengungen beseitigt, die die Korrosionen hervorrufen.

Zu Korrosionen Anlaß geben vor allem die Salze (mit Ausnahme von Kalzium- und Magnesiumkarbonat), ferner die Mineralsäuren, organische Säuren, Fette und gelöster Sauerstoff und Kohlensäure. Kesselsteinbildend sind Kalzium- und Magnesiumkarbonat, Kalziumsulfat und Kieselsäure. Andere leicht lösliche Salze unterstützen die Kesselsteinbildung auch durch Zwischenreaktionen, und bei der Ausfällung der obigen Karbonate, oder besser Bikarbonate, bildet sich gleichzeitig Kohlensäure.

Sobald sich das Wasser zu Tropfen vereinigt oder als Regen niederfällt, beginnt es Verunreinigungen aufzunehmen. Aus der Luft nimmt es, während es auf die Erde niederfällt, vor allem Sauerstoff, Kohlendioxyd und Stickstoff auf, aber außerdem auch geringe Mengen Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure usw. In der Nähe der Städte kommen schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff hinzu und ziemlich beträchtliche Mengen fester Bestandteile, die aus dem herumwirbelnden Staub und Ruß stammen. Die Mengen an gelösten Gasen wechseln im Regenwasser sehr, durchschnittlich kann man 2,5—3,5 ccm Kohlensäure und 4,5—7,0 ccm Sauerstoff im Liter Wasser rechnen. Dieser geringe Kohlensäuregehalt spielt bei der weiteren Verunreinigung unserer Bodenwässer eine sehr wichtige Rolle. Auf die dadurch entstandene Ansäuerung ist zum Beispiel die Verwitterung der Felsen und Silikate und die Auflösung der Kalzium- und Magnesiumsalze beim Hindurchfließen des Wassers durch Kalk- und Kalksteinlager zurückzuführen. Die Kieselsäure, die aus dem Felsen herausgewaschen wird, geht teils als solche, teils als Natriumsilikat in Lösung.

Die Zerstörung der Felsen wird durch Temperaturschwankungen in Sonderheit um den Gefrierpunkt des Wassers herum und durch fressende Wirkung strömenden Wassers unterstützt. Auch die voraufgehende Hydrolyse gewisser Stoffe hat örtliche Ausdehnungen und damit Absprengungen kleiner Teilchen zur Folge. Andere Salze wie z. B. Chlornatrium gehen direkt in Lösung. Allgemein kann man sagen, daß die endgültige Charakteristik des

Wassers davon abhängt, über und durch welche Stoffe das Wasser geflossen ist. Man unterscheidet daher die verschiedenen Wasserarten nach ihrer Herkunft:

1. Regenwasser,
2. Flußwasser (aus dem Oberlauf oder von der Mündung),
3. Quellwasser,
4. Brunnenwasser (tiefe, artesische und flache Brunnen),
5. Wasser aus Süßwasserseen,
6. Oberflächenwasser,
7. Leitungswasser,
8. Grubenwasser,
9. Seewasser.

Nach dieser Einteilung kann man die Wasserarten in gewisser Hinsicht nach ihrer Herkunft unterscheiden; zur Unterscheidung für die Zwecke der Dampferzeugung ist sie weniger geeignet. Wenn wir mit dem Regenwasser beginnen, so erkennen wir schon, daß es zweckmäßig ist, die vielen Verunreinigungen, die darin enthalten sein können, nach der Häufigkeit ihres Auftretens und ihrer Herkunft zusammenzufassen. Fluß-, Quell-, Brunnen-, Binnensee- und Grubenwasser enthalten beispielsweise alle ähnliche Beimengungen je nach der Art der von ihnen durchflossenen Bodenschichten, und es ist ziemlich gleichgültig, ob man sie in Quellbecken, Brunnen oder sonstwie sammelt.

Regenwasser (Schnee, Hagel, Tau). Dies ist wohl die reinste Form von natürlichem Wasser. Es kommt nur mit der Atmosphäre in Berührung und enthält daher kaum irgendwelche gelösten festen Stoffe, daher die volkstümliche Bezeichnung „weiches Wasser“. Demnach wirkt Regenwasser gewöhnlich stark korrodierend, weil es mit Sauerstoff und Kohlendioxyd nahezu gesättigt ist. Durch die Berührung mit Mineralien und anderen Bodstoffen können diese Gase entfernt oder gebunden werden, so daß das Wasser nach dem Durchfließen des Bodens in der Regel nicht mehr soviel von diesen Gasen enthält wie das Regenwasser und daher unter Umständen weniger stark korrodierend wirkt. Der Sauerstoff wird hierbei zur Oxydation tierischer und pflanzlicher Stoffe, die Kohlensäure zur Verwendung unlöslicher Karbonate in lösliche Bikarbonate verbraucht.

In Städten und Industriegegenden ist der Gehalt des Regenwassers an gelösten Verunreinigungen höher als man gewöhnlich denkt, schweflige und Schwefelsäure aus den Schornsteingasen sind stets darin gelöst. Schweflige Säure erreicht Mengen bis zu 0,01 von Hundert. Bei solchen Säuregehalten darf man sich nicht wundern, daß Eisen, das mit dem Wasser in Berührung kommt, angegriffen wird, und daß Baustoffe wie Marmor, Sandstein oder Kalkstein allmählich zerstört werden. In derartigen Gegenden finden wir auch gewöhnlich Ammoniak und seine Salze, ferner Nitrate und Schwefelwasserstoff im Regenwasser und besonders viel Kohlen- und Straßenstaub (Sott, Kalziumsulfat und -karbonat, Magnesiumsalze und Kochsalz). Der Kochsalzgehalt ist natürlich in der Nähe der See am größten. Beim Verdampfen des durch die Luft geschleuderten Gisches bleiben die gelösten Salze als ganz fein verteilter Staub in der Luft und werden vom Wind dann weit über das Land getragen.

Fällt der Regen auf den Erdboden, so wird er je nach der Bodenbeschaffenheit entweder tiefer eindringen oder oberflächlich ablaufen. Im letzteren Fall erhalten wir ein weiches Wasser mit allerlei suspendierten Teilchen darin, die durch die Verwitterung der Felsen und der organischen Stoffe sich mit der Zeit auf dem harten Gestein ablagern und aus kolloidaler Kieselsäure und anderen mineralischen und organischen Substanzen bestehen.

Man bezeichnet dies Wasser wohl als oberflächliches Brunnenwasser (shallow-well water); es ist nur oberflächlich zusammengelaufen. Wenn es in bewohnten Gegenden oder auf Ackerland zusammengelassen ist, so ist es besonders reich an organischen Verunreinigungen, die dem Wasser durch Ammoniak, Nitrite und die höchstoxydierten Nitrate seine Eigenart geben. Auch Phosphate sind oft darin. Die Nitrite und Nitrate bilden sich aus den entsprechenden Säuren und den nie fehlenden Kalzium-, Magnesium- und Natriumsalzen. Nun enthält aber auch der vom Regenwasser niedergeschlagene Sott (Ruß) oft Ammoniumsulfat. Durch anwesendes Kalziumkarbonat kann das Ammoniumkarbonat gebildet werden, und hieraus durch Oxydation Salpetersäure entstehen. Dies stellt eine zweite Bildungsmöglichkeit für die Nitrate in natürlichen Wassern dar. Dort, wo keine Abwässer der Industrie hinkommen, sind diese beiden Bildungsarten die einzig möglichen. Der Gehalt an Nitraten ist aber für die Kesselspeisung sehr schädlich, während die Verunreinigung dieser oberflächlich gesammelten Wasser durch die erwähnten organischen Substanzen sie auch für den menschlichen Genuß ungeeignet machen.

Im Hochland oder Gebirge ist solch oberflächlich zusammengelassenes Wasser fast so rein wie Regenwasser. Da die organischen Bestandteile nur von pflanzlichen Stoffen herrühren können, sind auch kaum Ammoniak oder Nitrate darin. Mit der Gegend und der Bodenbeschaffenheit schwanken also die Mengen und Arten der Beimengungen in weiten Grenzen, und es ist nicht immer leicht, sie zum Gebrauch als Kesselspeisewasser sorgfältig zu reinigen.

Sehr viel von diesen oberflächlichen Abflüssen gehen unmittelbar in die Flüsse hinein. Daher ist Flußwasser oft weicher als Quell- oder tiefgebohrtes Wasser. Dies hat auch noch einen zweiten Grund darin, daß sich das Flußwasser auf seinem Wege selbst reinigt. Vorausgesetzt, daß keine Fabrikabwässer hinzutreten, so wird es um so reiner, je länger der Flußlauf bis zum Mündungsgebiet ist. Fünf Wirkungen sind es hauptsächlich, die die Selbstreinigung des Flußwassers bewerkstelligen: 1. durch langes, langsames Fließen im Flußbett setzen sich die in ihm schwebenden festen Bestandteile allmählich ab. 2. Durch den Luftzutritt wird das Freiwerden von Kohlendioxyd erleichtert und damit auch die Ausfällung unlöslicher Karbonate der Erdalkalien. 3. Bei der stetigen Verdampfung entweicht auch der Ammoniak. 4. Durch den Luftzutritt werden der Schwefelwasserstoff und etwaige Sulfide beseitigt und die Eisensalze gefällt. 5. Durch bakteriologische Vorgänge werden die organischen Beimengungen zerstört. Endlich könnte man auch noch die Einwirkung des (ultravioletten) Lichtes und elektrischer Ströme anführen und die Möglichkeit, daß durch Abflüsse industrieller Anlagen die saure oder alkalische Reaktion des Wassers neutralisiert werden kann.

Sobald im Mündungsgebiet die Gezeitenströmungen zu wirken beginnen, werden auch die Beimengungen vermehrt. Die Stärke der hierdurch hervor-

gerufenen Verunreinigung ist natürlich nach den örtlichen Verhältnissen, den Jahreszeiten und dem Wetter sehr verschieden. Bei großer Trockenheit sind die Gezeiteneinflüsse sehr viel weiter flußaufwärts zu spüren als in feuchten Jahreszeiten. Diese Umstände sind oft an den periodisch auftretenden Kesselstörungen schuld und an den Schwierigkeiten, die infolgedessen bei der Reinigung des Speisewassers auftreten. Die wichtigeren Bestandteile des Seewassers sind: Chlornatrium, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Kalziumsulfat, Kalziumkarbonat und Kaliumchlorid. Alle diese sind für den Dampfkesselbetrieb schädlich.

Sehr verschieden in seinen Eigenschaften von dem oberflächlich gesammelten Wasser ist das aus der Tiefe heraufkommende, sei es, daß es gebohrt oder hochgepumpt wird, oder daß es wie in den artesischen Brunnen selbsttätig hervorströmt. Vor allem enthält es weniger suspendierte Stoffe, weil durch die verschiedenen Gesteinsschichten, durch die es hindurchsickert, eine gründliche Filterung vor sich geht. Dies ist ein außerordentlich wichtiger Punkt, weil die künstliche Filterung häufig nicht wirksam genug ist und durch allmähliches Absetzenlassen für die Praxis zu viel Zeit verbraucht wird. Man hat sich dann durch Koagulationsmittel zu helfen gesucht, aber auch diese sind nicht zuverlässig und verschlimmern die Betriebsstörungen bisweilen noch.

Das aus der Tiefe kommende Wasser ist auch in seiner Zusammensetzung gleichmäßiger als oberflächlich zusammengeflossenes Wasser. Beim Hindurchfließen oder -sickern durch Kalk- oder kalksteinhaltigen Boden nimmt es das sehr wenig lösliche Kalziumkarbonat auf, das dann durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure in lösliches Bikarbonat übergeführt wird. In ähnlicher Weise gelangt auch das Magnesiumkarbonat in das Wasser, dessen Menge meistens in einem bestimmten Verhältnis zum Kalziumkarbonatgehalt steht. Aus den gleichen Bodenschichten werden auch Kalziumsulfat (Gips) und die Chloride und Sulfate des Magnesiums aufgenommen — z. B. aus den Kalk- und Kreideformationen früherer Flußläufe.

Durch das Hindurchgehen durch Kalkformationen wird das Wasser hart. Es sei noch ergänzt, daß auch nur sehr wenig organische Bestandteile in dem aus der Tiefe kommenden Wasser vorhanden sind.

Die Ausdrücke „hart“ und „weich“ entstammen wohl dem Hausgebrauch, sie bezeichnen aber Eigenschaften des Wassers, die für sein Verhalten bei der industriellen Verwendung von großer Wichtigkeit sind. Hartes Wasser erschwert alle Wascharbeit, während weiches Wasser sie erleichtert. Die Härte wird hervorgerufen durch die Karbonate, Sulfate, Nitrate und Chloride des Kalziums und Magnesiums, in gewissen Fällen auch durch Eisen-, Aluminium- und Mangansalze. Man kann den Härtegrad geradezu an dem Seifenverbrauch messen. Seife besteht aus den löslichen Natrium- und Kaliumsalzen verschiedener Fettsäuren. Durch die Gegenwart obiger Salze findet ein Austausch der Konstituenten statt, wobei unlösliche Kalzium- und Magnesiumsalze und die Fettsäuren entstehen. Man erkennt dies an der Bildung einer flockigen, zähen Ausfällung, die weder schaubildend noch reinigend wirkt. Erst, wenn soviel Seife zugesetzt ist, daß alle Salze der Erdalkalien und sonstige organische Salze gefällt sind, beginnt die Schaumbildung. Auch freie Kohlensäure wirkt in Wasser härtend und erhöht den

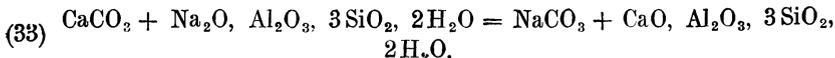
Seifenverbrauch, indem sie sich mit dem Alkali der Seife verbindet und eine entsprechende Menge Fettsäure freimacht.

Man unterscheidet zwischen vorübergehender und bleibender Härte des Wassers. Die Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums können durch Kochen zersetzt und als normale Karbonate gefällt werden. Dabei wird dann gleichzeitig das hierbei sich bildende und schon vorhandene Kohlendioxyd ausgetrieben und auch einige Eisensalze gefällt. Die Abschwächung der Härte durch das Kochen, die man mittels einer Normalseifenlösung unter vorgeschriebenen Bedingungen mißt, gibt die Größe der vorübergehenden Härte an. Der noch bleibende Härtebetrag stellt die bleibende Härte dar. Sie wird durch die nach dem Kochen noch anwesenden Sulfate, Nitrate und Chloride des Kalziums und Magnesiums und einige Eisen- und Aluminiumsalze, die nicht vollkommen gefällt werden, erzeugt. Diese Salze, mit Ausnahme des Kalziumsulfates, verursachen die Korrosionen in den Kesseln. Deshalb ist die Feststellung und Beseitigung der bleibenden Härte so sehr wichtig. Die vorübergehende oder zeitliche Härte ist hauptsächlich von dem Gehalt an Erdalkalikarbonaten abhängig, und ihr Gesamtbetrag entspricht angenähert der Menge aller der Stoffe, die beim Betrieb im Kessel ausgefällt werden und läßt uns ein Bild machen von der Kesselstein- und Schlammmenge, die das angewandte Wasser absetzen wird. Ist der Härtegrad ausnahmsweise hoch, und übersteigt er den gefundenen Gehalt an Kalzium und Magnesium deutlich, so können wir auf die Gegenwart von reichlichen organischen Zerfallsprodukten schließen, die die Bildung von Salpetersäure oder Kohlensäure oder beider zur Folge haben.

In manchen Gegenden finden sich sandartige Bodenschichten, die aus wasserhaltigen Aluminiumsilikaten bestehen, die außerdem Alkalimetalle enthalten. Charakteristisch für sie ist, daß die Alkalien nur lose gebunden und leicht löslich sind. Sie führen eine Umsetzung der Salze in dem Wasser herbei, das durch sie hindurchfließt. Man nennt sie „Zeolith“; als Beispiele seien folgende drei Arten aufgeführt:



Fließt ein Wasser, das Kalzium- und Magnesiumsalze enthält, durch solche Zeolithschicht hindurch, so werden die basischen Radikale ausgetauscht. Das Natrium des Zeolithes wird durch das Kalzium und Magnesium des Wassers ersetzt. Die Zusammensetzung des Zeolithes ändert sich also nach folgender Gleichung:



Enthält umgekehrt der Zeolith Kalzium und das Wasser Natriumchlorid, so würde nach dem Durchfließen das Wasser Kalziumchlorid enthalten.

Die Zeolithen werden auch künstlich hergestellt und, wie wir später noch sehen werden, zur Reinigung des Kesselspeisewassers benutzt.

Da, wo Zeolithschichten im Boden vorkommen, findet man in der Tiefe oft natriumhaltiges, weiches Wasser, selbst wenn es noch durch kalkhaltige

Formationen hindurch gesickert ist. Dieser Natriumgehalt stammt aus dem Zeolith und nicht aus gelösten Natriumkarbonaten und anderen Natriumsalzen.

Der Säuregehalt des Wassers ist, sofern er nicht von Fabrikabwässern herrührt, auf die Oxydation von Pyrit und ähnlichen Mineralien zurückzuführen. Grubenwasser ist meistens sauer, weil in den Kohlenlagern sich auch gewöhnlich Pyrit und andere Eisensulfide finden.

Wasser, dessen alkalische Reaktion auf dem Gehalt an Natriumkarbonat beruht, löst Kieselsäure erheblich stärker als anderes Wasser. Solches Wasser löst einige hundertstel Gramm im Liter, während sonst nur etwa 2 bis 3 mg im Liter löslich sind.

Bisweilen findet man auch Barium- und Kaliumsalze im Wasser, die aus Bodenschichten stammen. Sind noch größere Mengen Ammoniumsalze im Wasser enthalten, als man normalerweise im Regen- und Oberflächenwasser anzutreffen gewohnt ist, so sind diese auf künstlichen Zusatz zurückzuführen. Dasselbe gilt für das Erscheinen von Metallen: wie Blei, Kupfer und Zink.

Zu den bereits erwähnten organischen Verunreinigungen sei noch derjenigen Stoffe Erwähnung getan, die für die Torfwässer charakteristisch sind. Torf besteht in der Hauptsache aus Zellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ und seinen Zerfallsprodukten. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist Torf recht beständig, aber durch biochemische Vorgänge können Verbindungen entstehen, die dem Wasser ausgesprochen saure Eigenschaften verleihen. Durch geeignete Prüfungen läßt sich nachweisen, daß diese Ansäuerung organischen Ursprungs ist. Wenn man sich im Einzelnen auch nicht immer genau über die Säurearten im Klaren ist, so weiß man doch, daß die Säuren im Erdreich meistens: Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure und bisweilen Oxalsäure sind und verschiedene Zerfallstufen der Zellulose darstellen, deren letzte Kohlensäure und Wasser sind.

Durch die Säuren werden weitere Torfteilchen in Zelluloseformiate und -acetate verwandelt, während aus den Mineralsalzen des Wassers die entsprechenden organischen Salze, wie Kalziumformiat und -acetat, entstehen. Beim Kochen werden diese Salze hydrolytisch gespalten, und die freiwerdenden, flüchtigen Säuren entweichen mit dem Dampf. Die korrodierende Wirkung solcher Wasser ist deshalb besonders stark, weil sie meistens nur wenig Kesselsteinbildende Stoffe enthalten, welche ihrerseits neutralisierend auf die Säuren wirken und durch den Kesselsteinüberzug bis zu einem gewissen Grade schützend wirken können.

Auch organische Eisenverbindungen und Ferrokarbonate und -phosphate sind häufig im Torfwasser enthalten. Die organischen Salze sind gegenüber den Mineralsalzen jedoch meistens in der Minderheit. Die Porosität torfartiger Bodenschichten beschleunigt die Oxydation solcher Bestandteile.

8. Kapitel.

Das Verhalten der Verunreinigungen im Kesselspeisewasser.

Durch die Verwendung von hartem oder sonst ungeeignetem Speisewasser können folgende 5 schädliche Wirkungen eintreten:

1. die Bildung von Kesselstein und anderen Krusten,
2. die Ausfällung schlammiger Niederschläge,
3. die Korrosion der Kesselbleche, Rohre und Armaturen,
4. das Überkochen der Kessel und ähnliche Störungen,
5. mechanische Störungen an den Rohren und Kesselblechen.

Zu diesen Übelständen kommt noch der Mehrverbrauch an Feuerungsmaterial infolge Verschlechterung des Wirkungsgrades der Kessel. Zur Erläuterung mögen folgende Zahlen für die Wärmeverluste dienen, die durch schlechte Wärmeübertragung durch verschieden dicke Kesselsteinschichten entstehen:

Dicke der Kesselsteinschicht	Wärmeverlust
0,50 mm	3—5,5 %
1,27 mm	11,0 %
2,54 mm	15 %
6,35 mm	20 %
12,70 mm	100—150 %

Hieraus ist ersichtlich, daß, wenn in einem Kessel, der 6,35 mm Kesselstein angesetzt hat, eine Temperatur von 175° C erzeugt werden soll, so viel Feuerung nötig ist, als wollte man 400° C erzeugen. Zu diesen Feuerungsverlusten kommen noch die Kosten der Kesselreinigung und die Dampfverluste, die durch zeitweiliges Abblasen entstehen. Die Reinigung eines Dampfröhrenkessels mit sehr vielen Rohren ist außerdem sehr schwierig und kostspielig, und durch die Reinigung wird nur eine sehr vorübergehende Linderung der Übelstände bewirkt, wenn immer wieder schlechtes Speisewasser verwandt wird. Mag nun der Kesselstein auch hier und da die Lebensdauer des Kesselmaterials erhöhen, so bleibt doch eine erhebliche Beeinträchtigung des Wirkungsgrades der Beheizung übrig.

„Über die Wärmeverluste, die durch die Kesselsteinkrusten entstehen, stellte im Jahre 1906 die physikalisch-technische Reichsanstalt (Berlin) Versuche an, die zu dem Ergebnis führten, daß die Größe der Wärmeverluste im allgemeinen überschätzt würde. Auch Barth hält in seinem Buch: „Kesselsysteme und -Feuerung“ den Einfluß des Kesselsteins auf die Verschlechterung der Wärmeübertragung für geringer als den Einfluß unregelmäßiger Schlammhäufungen. Im Einklang mit den oben gegebenen Zahlen stehen allerdings

die des Ingenieurs Murrai, der bei einem Vortrage 1921 (Magdeburg) für einen mit Ruhrwasser gespeisten Kessel bei verschiedenen Kesselsteinkrusten folgende Werte für die Wärmeverluste fand:

Dicke der Kesselsteinschicht	Wärmeverlust
1,5 mm	6 %
5,0 mm	15 %
8,0 mm	34 %

Die verschiedenen Verunreinigungen des rohen, natürlichen Wassers lassen sich etwa in folgende vier Gruppen zusammenfassen:

1. Kesselsteinbildende Verunreinigungen.
2. Schlamm bildende Verunreinigungen.
3. Korrosionserzeugende Verunreinigungen.
4. Schaumbildende Verunreinigungen (d. h. solche, die Überkochen veranlassen).

Die kesselsteinbildenden Verunreinigungen sind in der Hauptsache: Kalziumkarbonat und -sulfat und Magnesiumkarbonat. Schlamm bildend wirken alle im Wasser suspendierten Stoffe, sowohl die anorganischen, wie die organischen und auch gewisse gelöste mineralische Bestandteile. Ursprünglich im Speisewasser vorhandene ebenso wie die erst beim Kochen gebildeten mineralischen und organischen Säuren, Magnesiumsalze, Fette und die gelösten Gase bilden die korrodierenden Bestandteile. Für die Schaumbildung sind sowohl organische wie mineralische Stoffe verantwortlich zu machen, in Sonderheit führen dazu konzentrierte Natriumsalzlösungen.

Man kann sich einen neuzeitlichen Hochdruckdampfkessel als einen riesengroßen Autoklaven vorstellen, in dem durch Temperatur und Druckwirkungen infolge einfacher und sehr verwickelter Reaktionen zwischen den Verunreinigungen des Wassers Verbindungen zerlegt und neu gebildet werden. Die hier stattfindenden Vorgänge würden sich in den älteren Niederdruckkesseln nicht abspielen. Man kann den Verlauf dieser Vorgänge im Kessel auch nicht beobachten; aber wir können doch in vielen Fällen bei Öffnung des Kessels aus den Reaktionsprodukten auf sie schließen.

Salze, die unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr beständig sind, können unter den Betriebsbedingungen im Kessel zerlegt oder in verwickelte Reaktionen hineingezogen werden oder die Löslichkeitsverhältnisse können sich so ändern, daß man ein gut lösliches Salz in dem gebildeten Kesselstein findet. Ja, man findet bisweilen Salze, die im Speisewasser gar nicht vorhanden waren, im Kesselstein.

Es ist sehr schwer, das Verhalten der einzelnen Speisewasserverunreinigungen systematisch zu verfolgen, und die daraus sich ergebenden Störungen in den verschiedenen Teilen einer Verdampfungsanlage zu beseitigen. Denn oft treten in einem Teil der Anlage Wirkungen hervor, die ihren Ursprung in einem ganz anderen Teil haben. Wir wollen deshalb die verschiedenen Störungen, die erfahrungsgemäß in den einzelnen Teilen einer Dampf-

erzeugungsanlage auftreten, einer Prüfung unterziehen und wollen mit den Vorwärmern anfangen, um dann zu den Kesseln und Überhitzern und schließlich zu den Turbinen zu kommen.

Der Vorwärmer.

In den Vorwärmern tritt sowohl Kesselsteinbildung wie auch Korrosion auf. Korrodierend wirken hauptsächlich die gelösten Gase (Sauerstoff und Kohlendioxyd, die mit dem Zusatzwasser hineingelangen) und Säuregehalt. Diese Gase rufen eine beschleunigende (katalytische) Wirkung gelöster Salze auf den Korrosionsfortgang hervor, die wir scharf von der Dissoziationswirkung mancher Salze beim Kochen im Kessel bei hohen Temperaturen und hohem Druck unterscheiden müssen. Die Temperaturen in den Vorwärmern genügen nicht, um wesentliche Dissoziationswirkungen der korrodierenden Salze des Zusatzwassers hervorzubringen. Vor allem

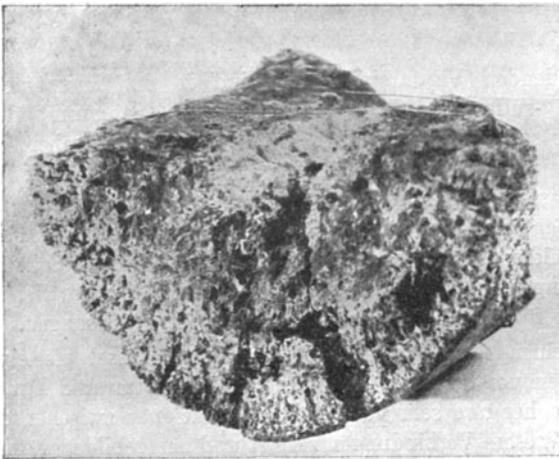


Abb. 12.

Dicke Kesselsteinbildung aus einem Vorwärmerrohr.

tritt ja auch keine Konzentrationserhöhung der Lösungen ein, und das Wasser in den Rohren des Vorwärmers befindet sich in stetigem Fluß.

Auch da, wo die Kesselspeisung fast ausschließlich mit Kondensat geschieht, können sich durch die Vorgänge im Kessel Sauerstoff, Kohlendioxyd und andere Säuren bilden. Dann sind diese Stoffe in der Haupt-

sache die Korrosionserreger. Die Vorwärmerrohre aus Stahl werden meistens, und zwar durch lochartige Anfrassungen, stärker angegriffen als solche aus Gußeisen. Werden zuvor alle kesselsteinbildenden Stoffe aus dem Zusatzwasser entfernt, so kann man unter Umständen mit Recht besorgt sein, daß durch Fehlen der schützenden Wirkung der Kesselsteinschicht die Anfrassungen stärker werden. In neuzeitlich eingerichteten Anlagen, in denen dem Kondensat nur wenige Prozente Zusatzwasser hinzugefügt werden, ist das nackte Metall den Anfrassungen durch die obigen Gase ausgesetzt. Da man wohl allgemein von der schützenden Wirkung des Kesselsteins überzeugt ist, hat man z. B. bei den Messingkondensatorrohren zu dem Hilfsmittel gegriffen, die Rohre mit einem künstlichen Überzug zu versehen. Vorwärmerrohre aus Gußeisen zeigen bisweilen auch Graphitisierungserscheinungen.

In den Vorwärmern besteht der Kesselstein gewöhnlich aus einfachen Karbonaten, denn die hier herrschenden Temperaturen genügen wohl zur Umwandlung der Kalzium- und Magnesiumbikarbonate in Karbonate, aber nicht, um z. B. Kalziumsulfat niederzuschlagen. Die Löslichkeitsverhältnisse für diese Salze werden wohl etwas ungünstiger, aber zur Ausfällung genügen die Konzentrationen nicht. Bei 16° C enthält die gesättigte Lösung etwa 1,9 g Kalziumsulfat im Liter, während bei 127° C noch ungefähr 1,8 g gelöst werden. Solche geringen Unterschiede reichen zur Ausfällung nicht. Aber wir dürfen hieraus nicht folgern, daß deshalb im Kessel niemals Kalziumsulfat vorkäme. Wie es hineingelangt, werden wir später noch sehen.

Die in den Vorwärmerrohren abgesetzten Karbonatmengen sind bisweilen so groß — besonders, wenn viel und sehr unreines Speisewasser zugesetzt wird —, daß die Rohre ganz verstopft werden (siehe Abb. 12). Die dargestellte Kesselsteinkruste stammt aus einem Vorwärmerrohr von 7,6 cm Durchmesser. Die Durchflußöffnung für das Wasser war so eng geworden, daß man kaum einen Bleistift hindurchstecken konnte. Der Kesselstein hatte folgende Zusammensetzung:

Kalziumkarbonat	CaCO ₃	[65,41 %	} Karbonatgehalt
Magnesiumkarbonat	MgCO ₃	27,04 „	
Magnesiumoxyd	MgO	2,28 „	
Aluminiumoxyd	Al ₂ O ₃	1,14 „	
Kieselsäure	SiO ₂	1,80 „	
Eisenoxyd	Fe ₂ O ₃	0,20 „	
Kohlenstoffhaltige Stoffe	—	1,30 „	
Chlor aus Chloriden	Cl	0,08 „	
Kalziumsulfat	CaSO ₄	0,37 „	
Feuchtigkeit	H ₂ O	0,21 „	
Rest (unbestimmt)	—	0,17 „	

Wir haben hier also eine ausgesprochene Karbonatkruste. Auffallend ist der Magnesiumoxyd- und Kalziumsulfatgehalt. Die Karbonatkrusten sind porös und daher wasserdurchlässig. Aus der Schichtdicke können wir schließen, daß die Rohre des Vorwärmers zur Erreichung der nötigen Wassertemperatur sehr stark überhitzt gewesen sein müssen. Infolgedessen sind in den äußeren Teilen der Kruste so hohe Temperaturen aufgetreten, daß das Magnesiumkarbonat teilweise in Oxyd, Hydroxyd und Kohlensäure zerfallen ist (ein Vorgang, der sonst erst im Kessel selbst vorzugehen pflegt) und unter Dehydratation etwas Kalziumsulfat gefällt ist. Die in dem Kesselstein gefundene Menge von nur 0,20% Eisenoxyd deutet darauf hin, daß so gut wie gar kein Angriff der Rohre stattgefunden hat, denn geringe Mengen Eisen werden auch durch das Zusatzwasser mit herein gebracht sein. Wir erkennen also an diesem Beispiel auch die das Metall schützende Wirkung des Kesselsteinüberzuges, und zwar übt hauptsächlich die direkt mit dem Metall in Verbindung stehende, dichte Schicht diese Wirkung aus. Während die Hauptmasse des Niederschlages, wie schon oben erwähnt, recht porös ist, unterscheidet sich diese am Metall fest anhaftende, dichte und harte, äußere Schicht deutlich davon und ist auch leicht von dem lockeren Teil zu trennen. Die Zusammensetzung der beiden Teile ist fast dieselbe, nur beschränkt sich das Vorkommen des Magnesiumoxydes auf die äußere dichte Schicht.

Die bei der Ausfällung der Bikarbonate freiwerdende und mit dem Zusatzwasser eingeführte Kohlensäure wird zusammen mit dem Sauerstoff, der infolge der Temperaturerhöhung teilweise als Bläschen nach oben steigt, im Wasserstrom fortgeführt. Ihre stark korrodierende Wirkung üben die Gase dann in den Kesseln, Überhitzern, Turbinen usw. aus. Bisweilen fangen sich jedoch Teile von ihnen in Biegungen und Ecken und rufen dort, sofern sie nicht durch Entlüftungsbohrungen entweichen können, arge Zerstörungen hervor.

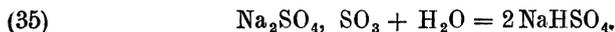
Von außen werden die Vorwärmerrohre im allgemeinen kaum angegriffen. Haben jedoch infolge schlechter Konstruktion oder Bedienung die Feuergase zeitweise so niedrige Temperaturen, daß die oxydischen schwefel- und kohlenstoffhaltigen Gase mit der vorhandenen Feuchtigkeit auf den Rohren niederschlagen, so können Anfressungen auftreten. Ferner kann auch die Überhitzung infolge zu dicker Kesselsteinkrusten zum Verbrennen der Rohre führen.

Eine starke Korrosionswirkung auf die Außenwände der Vorwärmerrohre kann auch durch saures schwefelsaures Natrium ausgeübt werden. Dieses Salz bildete sich aus den Feuergasen und ist hygroskopisch. Infolgedessen findet man seine Wirkungen entweder bei sehr niedrigen Temperaturen der Heizgase oder an sehr feuchten Teilen, z. B. infolge von Undichtigkeiten oder in der Nähe von Schauöffnungen, wo Kälte und Feuchtigkeit zutreten können. Hieraus kann man sich die stellenweisen Anfressungen durch dieses Salz gut erklären und auch die Tatsache, daß fast stets die kälteren und nie die heißeren Rohre solche Zerstörungen zeigen.

Man nimmt an, daß dieses Salz aus der Verbindung des überschüssigen Schwefeltrioxyds mit dem Natron entsteht, welches sich bei dem Zerfall von Natriumsalzen bei sehr hohen Temperaturen bildet. Das flüchtige Natron wird zusammen mit dem Schwefeltrioxyd mit den Feuergasen fortgeführt und schlägt sich an den kälteren Oberflächenteilen als Na_2SO_4 , SO_3 nieder:



Bei Gegenwart von Wasser (Feuchtigkeit) bildet sich hieraus das in der Lösung sauer reagierende saure schwefelsaure Natrium:



Der Kessel.

In technischen Anlagen, die aus verschiedenen Teilen bestehen, findet man in der Regel die mannigfachsten Störungen an dem Hauptteil der Anlage. Für die Dampferzeugungsanlagen ist dies der Kessel. Abgesehen von Konstruktions- und Bedienungsfehlern lassen sich fast alle Störungen auf die nachteiligen Wirkungen der Verunreinigungen des Kesselwassers zurückführen, mögen diese fest, flüssig oder gasförmig sein. Auch das Verbrennen der Kesselbleche, das gewöhnlich auf äußere Beeinflussung durch die Feuergase zurückgeführt wird, wie wir es oben besprochen haben, steht in engem Zusammenhang mit den Unreinigkeiten des Speisewassers, weil die Überhitzungserscheinungen durch die Kesselsteinbildung im Innern hervor-

gerufen werden. Wird z. B. durch Überhitzung Natriumsulfat, das sich aus den Heizgasen niedergeschlagen hat, bei sehr hohen Temperaturen auf dem Eisen verflüssigt, so wird das Eisen oberflächlich sehr schnell zu Oxyduloxyd oxydieren. Beim Betrieb des Kessels wird das Oxyd durch Temperaturänderungen und daraus folgender Ausdehnung und Zusammenziehung des Metalls abblättern. So geht die Zerstörung der Bleche weiter und schwächt sie; dann folgt gewöhnlich eine Ausbauchung am Kessel und bald darauf gehen die Bleche zu Bruch. Bildet sich innen kein Kesselstein, so kommen auch keine Überhitzungen bis etwa 900° C vor; das Natriumsulfat wird nicht geschmolzen und übt bei den normalen Betriebstemperaturen, und wenn keine Feuchtigkeit Zutritt, so gut wie gar keine zerstörende Wirkung aus. Man sieht also auch hieraus, daß diese sogenannte äußere Zerstörung tatsächlich auf die Wirkungen der Unreinheit des Kesselspeisewassers zurückzuführen ist.

Außer den wichtigsten Störungserregern in den Dampfkesseln: der Kesselsteinbildung und der Korrosion, müssen wir hier auch die Faktoren behandeln, die kleine Störungen hervorrufen, wie das Überkochen, Schäumen, Stoßen der Kessel, sowie die Entstehung kleiner Undichtigkeiten, das Verziehen von Rohren und die häßlichen Folgen des Öl- und Fettgehaltes im Speisewasser.

Überkochen und Überschäumen. Diese besonders bei hoher Belastung des Kessels sehr störenden Erscheinungen sind auch auf gewisse Verunreinigungen des Wassers zurückzuführen. Beim Überkochen bersten die aufsteigenden Dampfblasen nicht an der Wasseroberfläche, sondern bilden einen zusammenhängenden Schaum, der schnell den Dampfraum erfüllt und auch in die Rohre eindringt. Hauptsächlich tritt dies bei zu heftigem Sieden auf und kann verschiedene Ursachen haben. Wasser läßt sich durch Quirlen besonders gut zum Schäumen bringen, wenn entweder kolloidale Stoffe oder Seife oder andere organische (ölige oder fettige) Stoffe in ihm enthalten sind. Plötzliche, starke Dampfentwicklung kann durch solche fein verteilten Substanzen im Wasser entstehen, weil die kleinen Teilchen ähnlich wie bei der Kristallisation zu einer sehr zahlreichen Bildung kleiner Bläschen Anlaß geben können. Beim Vorhandensein dieser Stoffe kann nun im normalen Betrieb die Schaumbildung immer noch in mäßigen Grenzen bleiben. Wenn dann aber der Dampfdruck infolge hohen Dampfverbrauchs plötzlich fällt, so kann in heftiger Aufwallung der Schaum bis in die Dampfrohre dringen und sogenanntes Überkochen erfolgen.

Das „Stoßen“ des Kessels ist auch eine Art Überkochen, das explosionsartig auftritt und daher ihren Namen hat. Es kann durch Überhitzung des Wassers oder, wie man auch sagen kann, durch Sieverzug entstehen. Beim Arbeiten im Laboratorium beobachtet man diese Erscheinung ziemlich oft, z. B. beim Kochen konzentrierter Alkalilösungen und auch anderer Salze. Nachdem sie etwas über den Siedepunkt erhitzt ist, tritt plötzlich ein Sieden in der ganzen Flüssigkeitsmasse ein, wodurch die Lösung aus den Gefäßen herausgeschleudert wird. In ganz ähnlicher Weise geht das Stoßen im Kessel vor sich. Je stärker die Überhitzung ist, um so stärker ist auch das Überkochen und das Herausschleudern der Flüssigkeit.

Für gewöhnlich kann man nicht annehmen, daß die Alkali- oder Salzkonzentrationen im Kessel so groß werden, daß durch Bildung einer ober-

flächlichen Kristallschicht die Verdampfung zurückgehalten wird. Zwar kann auch eine Öl- oder Fettschicht eine ähnliche Wirkung ausüben, aber in neuzeitlichen Anlagen ist auch diese Möglichkeit ziemlich gering, weil für eine rechtzeitige Entfernung der Öle und Fette gesorgt wird. Sehr starkes Stoßen und Überkochen, das schwerere Störungen hervorruft, findet man wohl nur bei solchen Anlagen, die einen sehr ungleichmäßigen und stoßweisen Dampfverbrauch haben, wie Hebewerke u. dgl. und bei Mehrkesselanlagen, in denen verschiedene Kesseltypen vereinigt sind, die verschiedene Wirkungsgrade haben. Wird zur Erzielung irgendwelcher Höchstleistungen plötzlich soviel Dampf entnommen, daß der Druck im Kessel wesentlich fällt, so kann man diesen Zustand auch als eine Art Überhitzung ansehen. Außer durch Störungen durch Wasserschlag in Zylindern und Schiebern kann das Überkochen der Kessel noch dadurch gefährlich werden, daß aus einzelnen Wasserrohren bei periodisch wiederkehrendem Aufwallen das Wasser herausgeschleudert wird, wodurch sie stark überhitzt werden.

In einer neuzeitlich eingerichteten Dampferzeugungsanlage entstehen das Überkochen und ähnliche Störungen gewöhnlich dadurch, daß plötzlich von außen feste Stoffe in sehr feiner Verteilung in das Kesselwasser gelangen oder aber im Kessel selbst gebildet werden. Eine geringe Menge solcher Stoffe schadet nichts und fördert sogar eine gleichmäßig leichte Bildung der Dampfbläschen, nur darf die Menge nicht zu groß werden. Häufig sind Magnesiumsalze, die bei der Ausfällung zur Bildung solch feiner, flockiger Suspensionen neigen, die Ursache des Überkochens. Sind Magnesiumsalze im Überschuß vorhanden, wie es z. B. eintreten kann, wenn durch die Enthärtungsanlage nur die Kalziumsalze entfernt worden sind, so ist die Möglichkeit zur Bildung solcher Niederschläge besonders groß.

Ungleichmäßiges Arbeiten der Enthärtungsanlage kann ebenfalls zur Ausfällung solcher Suspensionen führen: Entweder kann im Kessel das Wasser sehr starke bleibende Härte haben und stark sodahaltiges Wasser von der Enthärtungsanlage hinzutreten, oder umgekehrt schlecht enthärtetes Wasser auf stark sodahaltiges Wasser im Kessel treffen. Hierin liegt die Erklärung sowohl dafür, daß man immer sagt: Soda sei schuld am Überkochen der Kessel, als auch für die Behauptung, daß durch Einführung der Enthärtungsanlagen das häufige Übersäumen veranlaßt worden sei. Schon daraus, daß diese Art von Störungen nur ganz periodisch auftreten, kann man folgern, daß der Fehler am ungleichmäßigen Arbeiten der Anlage liegt und durch bessere Beaufsichtigung vermieden werden kann. Besonders sei darauf hingewiesen, daß bei Einrichtung einer Wasserreinigung an einer schon bestehenden Kesselanlage festzustellen ist, ob in den Kesseln nicht schon Kesselsteinschichten gebildet sind. Das enthärtete Wasser wirkt nämlich lösend auf den Kesselstein und kann so dazu führen, daß sich genug feinverteilte Substanzen im Kesselwasser bilden, die Überkochen u. dgl. hervorrufen.

Das Ebengesagte läßt erkennen, worauf zu achten ist, um diese Art von Störungen zu vermeiden, und für die Enthärtungsmaßnahmen ergab sich die notwendige Forderung, daß sie gleichmäßig arbeiten und vor allem auch die Magnesiumsalze erfassen und unschädlich machen müssen. Enthält das zugesetzte Speisewasser zu viel suspendierte, feste Bestandteile,

so muß es vorher filtriert werden, wenn man sich nicht damit begnügt, sich auf die Wirkung des Abblasehahns oder Ventils zu verlassen. Zweckmäßig bläst man dann ab, wenn so wenig wie möglich Dampf gebraucht wird, weil sich in der Ruhe die Teilchen am besten ablageren. Wenn der Kessel kräftig Dampf liefert, werden die Teilchen im ganzen Wasserraum gleichmäßig durchgewirbelt und verteilt sein, so daß das Ablesen unter diesen Umständen viel weniger feste Bestandteile entfernen wird als in ganz ruhigen Betriebszeiten.

Außer der Vermeidung zu hoher Salzkonzentrationen und dem Ausschluß aller Öle und Fette — besonders der verseifbaren — kann natürlich auch die Größe des Dampfraumes den Kessel vor allzu leichtem Überhitzen bewahren.

Störungen durch Fett und Ölgehalt. Früher, als man 100% Speisewasser zusetzte, kannte man so gut wie gar keine Öle und Fette im Kesselwasser, aber heute, wo man anstrebt, möglichst mit 100% Kondensat zu speisen und außerdem viel höhere Kesseldrucke üblich sind, ist den Fetten viel Gelegenheit geboten, sich mit dem Dampf und damit mit dem Kesselwasser zu mischen. Die Gefahren, die den Kesseln hieraus erwachsen, hat (in England) dazu geführt, daß keine Versicherungsgesellschaft einen Kessel annimmt, wenn das Speisewasser ölig oder fettig ist. Die idealen Eigenschaften, die der kondensierte Dampf als Speisewasser hat, werden zunichte, wenn sein Ölgehalt nicht ganz beseitigt wird.

Der Einfluß von Fetten und Ölen auf den Betrieb des Kessels äußert sich vor allem darin, daß dadurch der Wirkungsgrad stark herabgesetzt wird. Die Überhitzungserscheinungen, die vorhin schon beim Kesselstein beschrieben wurden, treten beim Hinzukommen von Ölen und Fetten noch sehr viel heftiger in Erscheinung und führen leicht zu Ausbauchungen der Fläche und Verziehen der Rohre. Der frühere Chefindenieur der britischen Marine Durston stellte durch Versuche fest, daß, während bei reinen Kesselblechen die Temperaturdifferenz zwischen dem Blech und dem Wasser 50° C war, diese bei einer fetthaltigen Ablagerung von 1,6 mm Dicke 85° C betrug. An anderer Stelle sagt Durston: Bei den Probefahrten eines Schiffes ergaben angestellte Versuche, daß infolge einer dünnen Fettablagerung in den Kesselrohren die Wärmeausnutzung um 8—15% abnahm. Das Mittel aus einer ganzen Reihe von Versuchen ergab 11%.

In ähnlicher Weise äußert sich C. E. Strohmeier, der Chefindenieur der Manchester Steam User's Association: Eine Fetthaut von $\frac{1}{100}$ Zoll bietet dem Wärmedurchgang ebenso viel Widerstand wie eine 10 Zoll dicke Stahlplatte. Mit anderen Worten, das Fett leitet tausendmal so schlecht wie der Stahl.

Man hat diese wärmeisolierende Wirkung theoretisch zu deuten gesucht. Einmal glaubte man, daß durch das Fett die direkte Berührung zwischen Eisen und Wasser unterbrochen würde, und der Wärmeübergang nur durch Strahlung möglich wäre. Andere nahmen an, daß sich in der Hitze die fetthaltige Schicht blasenartig von den Kesselblechen löst, und die entstehenden Zwischenräume sich mit Öldampf und überhitztem Wasserdampf füllten.

Wie dem nun auch sei, die Tatsache bleibt bestehen, daß schon sehr geringe Mengen Fett mit Kesselstein zusammen oder auch allein, Ausbauchungen, Werfen der Kesselbleche und späterhin Undichtwerden der Kessel verursachen.

Kesselsteinbildung und Korrosion. Sobald das Speisewasser in den Kessel eintritt, werden die gelösten Gase, die aus dem Zerfall der Bikarbonate stammende Kohlensäure und die flüchtigen, organischen Bestandteile mit dem Dampf entweichen. Sie sind in der Hauptsache, wenn nicht allein, die Korrosionserreger in den Dampfkräusen, Überhitzern usw. Während der Verdampfung reichert sich das Wasser mit gelösten Stoffen an, und die Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums und das Kalziumsulfat werden als Kesselstein oder Schlamm gefällt.

Man teilt die Ablagerungen nach ihren Hauptbestandteilen ein in Karbonat-, Sulfat- und Silikatkrusten. Die Karbonate des Kalziums und Magnesiums fallen gewöhnlich als Schlamm aus, doch können sich bisweilen auch Magnesiumkrusten bilden, und ein bestimmter Teil des Kalziumkarbonates geht auch in die festen Ablagerungen über. Kalziumsulfat bildet stets Krusten, die sehr charakteristisch sind. Diese enthalten außerdem Sulfat, mehr oder weniger Kalziumkarbonat, Magnesiumkarbonat und -hydroxyd. Die Sulfate schließen häufig die gleichzeitig ausfallenden Mengen Kalziumkarbonat bei der Ablagerung ein. Die sich aus löslicher Kieselsäure bei Gegenwart von Kalk und Magnesia bildende Silikatkruste ist wohl die unangenehmste im Kessel. Die Karbonatkrusten sind porös und locker und werden vom Wasser durchflutet. Daher kommt es, daß sie keine so heftigen Überhitzungen der Bleche und Rohre verursachen wie die dichten und festen Krusten und sehr viel leichter aus dem Kessel zu entfernen sind. Die Wasservorbehandlung zur Fernhaltung der Bikarbonate ist auch die leichteste von allen. Als Beispiel sei hier die Analyse einer typischen Karbonatkruste aus einem Wasserröhrenkessel gegeben:

Kalziumkarbonat	76,12%
Kalziumsulfat	8,07 „
Magnesiumkarbonat	1,32 „
Magnesiumhydrat	10,76 „
Eisenoxyd	1,32 „
Wasser	2,43 „

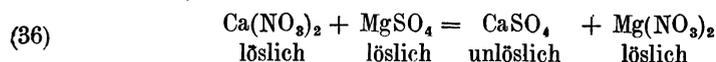
Sulfatkrusten sind härter und fester und verursachen leicht Überhitzung der Rohre, weil sie die Wärme sehr schlecht leiten. Sie haften sehr fest an den metallischen Oberflächen und sind daher auch schwer zu entfernen. Die Silikatablagerungen, die aus Kalzium- und Magnesiumsilikaten bestehen, sind noch viel unangenehmer als die Sulfatkrusten, sie rufen starke Überhitzungen, Verziehen der Rohre und Bleche und von der Feuerseite her Erweichen und Anfrassungen durch die Feuergase hervor. Sie kommen jedoch viel seltener vor als die Sulfat- und Karbonatkrusten. Sie können entweder infolge ungenügender Reinigung des Speisewassers entstehen oder durch von Natur alkalisches Speisewasser, das viel Kieselsäure aufgenommen hat.

Magnesiumkarbonat wird für gewöhnlich als solches aus seiner Lösung gefällt, unter den Bedingungen im Kessel aber wird es unter Abgabe von Kohlensäure als Magnesiumhydroxyd gefällt. Dies ist infolge seiner flockigen,

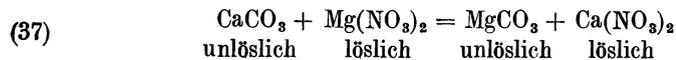
feinen Verteilung im Wasser häufig die Ursache für das Überkochen. Hierbei dringt es in die Dampf- und Überhitzerrohre und kann diese bei sehr hartnäckigem Überkochen, sowie auch die Dampfspalten in den Turbinen teilweise verstopfen. Obwohl es eigentlich nicht zur Krustenbildung neigt, so findet man es (wie aus obenstehender Analyse zu ersehen) doch bisweilen als Bestandteil in den Ablagerungen, vor allem, wenn das Wasser sehr reich an Magnesium- und Natriumsalzen ist. Sind größere Mengen Magnesiumhydrat in der Kruste, so findet man sie gewöhnlich mit Kalziumsulfat fest verfrittet. Auch wenn infolge ungenügender Reinigung das schwerer zu entfernende Magnesiumkarbonat zu einer Kruste gefällt oder verdichtet wird, so hat diese durch die Kalziumsulfatmitwirkung eine beträchtliche Härte.

Kalziumsulfat veranlaßt stets Krustenbildung; nur wenn es im Verhältnis zu den Karbonaten in sehr kleinen Mengen vorhanden ist, findet man es auch wohl im Schlamm. Im Kessel tritt es stets als anhydriertes Sulfat auf, weil es ja infolge Wasserentziehung gefällt wird.

Auch wenn die Kalzium- und Magnesiumsalze im Wasser in löslicher Form vorhanden sind, so können doch Kalkkrusten und magnesiumhaltige Niederschläge durch Zwischenreaktionen zwischen den Radikalen im Kessel selbst entstehen, z. B.:



Enthält das Speisewasser Kalziumkarbonat und Magnesiumnitrat gelöst, so kann im Kessel auch ein Austausch erfolgen, durch den wenigstens teilweise das Magnesium als Karbonat und späterhin als Hydroxyd ausfällt, während die entsprechenden Mengen Kalzium in Lösung bleiben.



Auf diese Weise ist also die Bildung einer harten Sulfatkruste oder die Abscheidung von Magnesiumsalzen im Kessel möglich.

Ein ganz ähnlicher Austausch der Säureradikale der Salze ruft auch die Bildung der Silikatkrusten hervor. Für gewöhnlich lösen sich etwa 3 mg Kieselsäure im Liter Wasser. Ist nun das Wasser aus irgendwelchen Gründen alkalisch, so löst sich wesentlich mehr Kieselsäure darin unter Bildung des Natriumsalzes. Sind dann gleichzeitig auch Kalzium und Magnesium anwesend, so bilden sich die entsprechenden Silikate, die sich als sehr harte und feste Krusten absetzen. Auch aus alkalischem Wasser, das viel tonige Stoffe in feinsten Verteilung suspendiert enthält, bilden sich solche Krusten.

Seltener vorkommende Krusten sind die Natriumsulfat- und Eisenoxydablagerungen. Da die Löslichkeit des Natriumsulfats bei Gegenwart anderer löslicher Salze, wie man annimmt, stark zurückgeht, findet man seine Ablagerung in der Regel dann, wenn das Kesselwasser stark salzhaltig ist. Es findet sich daher auch immer in Gesellschaft mit anderen gewöhnlich vorhandenen Salzen. Treten am Kesselmetall Anfrassungen auf, so setzen sich die Korrosionsprodukte, anstatt lockere Schichten oder Schlamm zu bilden, auch in Sulfatkrusten ab und bilden hierin den Hauptbestandteil. Solche Krusten treffen wir dann an, wenn das Zusatzwasser sauer ist, oder im Kessel selbst Säure frei wird. Tatsächlich ist ja kaum jemals ein Kessel ganz frei

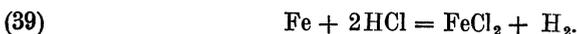
von Eisenoxyd, woraus wir erkennen können, daß Korrosion und Kesselsteinbildung gleichzeitig auftreten können. Wenn aber der Kesselstein eine gewisse Dicke erreicht hat, kommt die Korrosion zum Stillstand. Wir finden daher die Eisenoxyde auch nur in den äußersten Schichten der Krusten und sprechen deshalb von der Schutzwirkung der Kesselsteinbildung.

Nach Ausfällung der kesselsteinbildenden Bestandteile aus dem Speisewasser bleiben noch genug lösliche Salze darin zurück, die entweder von vornherein darin vorhanden sind oder erst durch die erwähnten Zwischenreaktion im Kessel gebildet werden. Durch die Verdampfung wird die Lösung dieser Salze immer konzentrierter. Solche Salze sind: Natriumsalze, Kalziumnitrate und -chloride, Nitrate, Chloride und Sulfate des Magnesiums. Sehen wir von den Natriumsalzen ab, so sind diese Salze auch bei ihrer zunehmenden Konzentration in sehr hohem Maße an dem Zustandekommen der Korrosionen an den Kesselblechen, den Rohren und Armaturen beteiligt. Die durch sie entstehenden Zerstörungen sind außerordentlich heftig, und es ist fraglich, ob die aus der Lösung im Speisewasser stammenden Gase bei Abwesenheit dieser Salze so starke Korrosionen erzeugen können. Die angegriffenen Kesselbleche nehmen oft so schnell an Dicke ab, daß man Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure allein hierfür kaum verantwortlich machen kann. Jeder Kessel wirkt ja gewissermaßen als Entgaser, weil beim Sieden die Gase schnell ausgetrieben und mit dem Dampf abgeführt werden. Die Folge davon ist, daß die ernsteren Auswirkungen dieser korrodierenden Gase außer in den Dampfträumen des Kessels vor allem in den Überhitzern, Turbinen und auch wiederum in Vorwärmern stattfinden, in denen die Gase wieder von dem Kondensat aufgenommen sind. Nach ihrer Lage und Anordnung ist nicht damit zu rechnen, daß durch diese Gase allein irgendwelche besonders starken Zerstörungen an den wasserführenden Teilen der Kessel verursacht werden können, ausgenommen hiervon sind natürlich solche Stellen in der Kesselanlage, an denen sich solche Gase fangen oder sammeln können, z. B. in starken Biegungen und Winkeln, und hier dann heftige, aber örtlich begrenzte Anfressungen hervorrufen.

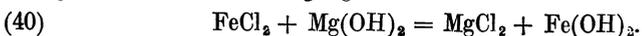
Unter den löslichen Salzen im Kesselwasser wird gewöhnlich das Magnesiumchlorid als das gefährlichste angesehen. Sein Gehalt in den natürlichen Wasserarten ist sehr gering, jedoch kann es sich im Kessel in erheblichen Mengen bilden. Es bringt das Kalziumkarbonat, das in gelöstem Zustande der aggressiven Wirkung des Magnesiumchlorids entgegen wirkt, leicht zur Ausscheidung als Schlamm oder Kruste. In Berührung mit den Eisenteilen spaltet sich das Magnesiumchlorid bei den Druck- und Temperaturverhältnissen im Kessel unter Bildung von Salzsäure und Magnesiumhydroxyd:



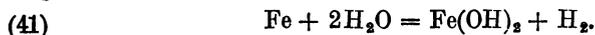
Bei ihrer Berührung greift die Salzsäure gleich das Eisen an und es entsteht Ferrochlorid:



Auf dies wirkt wiederum das Magnesiumhydroxyd ein, so daß die ursprüngliche Menge Magnesiumchlorid wiedergebildet wird. Wir haben also einen in sich geschlossenen Kreisvorgang bei der Korrosion:

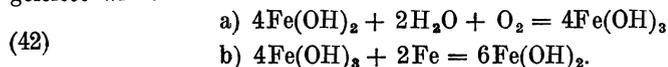


Die Menge des Magnesiumchlorids wird also bei seiner zerstörenden Wirkung auf das Eisen nicht vermindert. Für praktische Zwecke kann man also das Magnesiumchlorid einfach als Katalysator für folgende Reaktion ansehen:



In je größeren Mengen es auftritt, desto stärker wird die Korrosionswirkung, und es kann der Fall eintreten, daß bei der Aufspaltung soviel Salzsäure entsteht, daß ein Teil davon vom Dampf mitgerissen wird und in den dampfführenden Teilen weitere Zerstörung anrichtet.

Wir werden jetzt sehen, daß die Zerstörung des Eisens auch bei Abwesenheit des Sauerstoffs vor sich gehen kann. Die Wirkung des Sauerstoffs besteht hauptsächlich darin, daß er die einmal durch korrodierende Salze eingeleitete Oxydation des Metalls durch weitere Oxydation des gebildeten Ferrooxyds zu Ferrioxyd vervollständigt. Auf diese Weise beschleunigt er den Korrosionsvorgang. Nun ist es auch möglich, daß das Ferrioxyd durch das darunterliegende Metall wieder zu Ferrooxyd reduziert wird und so ein zweiter Kreisvorgang, der die Zerstörung des Eisens unterstützt, in die Wege geleitet wird:

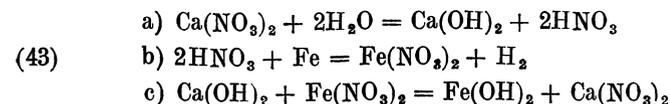


Wir sahen, daß in der Gleichung (39) Wasserstoff frei wurde. Die allgemein bekannte Brüchigkeit der Metalle infolge von Wasserstoffaufnahme mag auch hier das häufige, vorzeitige Zubruchgehen des Eisens miterklären.

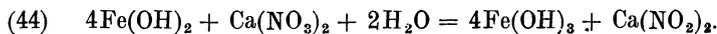
Kalziumchlorid verhält sich ähnlich wie Magnesiumchlorid. Im natürlichen Wasser ist es selten enthalten, kann sich aber im Kessel, wenn Kalziumkarbonat und Magnesiumchlorid im Speisewasser enthalten sind, bilden. Hierzu bietet sich vor allem in Schiffskesseln Gelegenheit, wenn durch irgendwelchen unglücklichen Zufall Seewasser in den Dampf- und Wasserumlauf gelangt.

Magnesiumchlorid kann sich auch durch gewisse Zwischenreaktionen im Kessel bilden. Natürliches Wasser enthält beständig Natriumchlorid, ist nun auch etwas Magnesiumsulfat zugegen, so enthält es auch stets eine entsprechende, geringe Menge Magnesiumchlorid und ist deshalb als gefährlich zu betrachten. Auch das Magnesiumsulfat wirkt angreifend, aber nicht so schlimm wie das Chlorid. Enthält andererseits ein Speisewasser gleichzeitig Kalziumsulfat und Natriumchlorid, so ist die Bildung von Kalziumchlorid weniger zu befürchten, weil das Kalziumsulfat unlöslich ist und unter Bildung der bekannten Kruste ausfällt. Durch einen ähnlichen Vorgang wird auch die schädliche Wirkung eines Wassers, das Kalziumchlorid in Lösung enthält, durch das Hinzutreten von Natriumsulfat beseitigt, weil sich dann ebenfalls das unlösliche Kalziumsulfat bildet und ausfällt. Hierbei entsteht selbstverständlich die entsprechende Menge Natriumchlorid.

Die Nitrate des Kalziums und Magnesiums reagieren in folgender Weise mit dem Eisen und wirken so korrodierend:



Die Nitrate der Alkalierdmetalle wirken außerdem auf das nach der Gleichung (43c) gebildete Ferrohydroxyd oxydierend. Hierbei entstehen Rost und die entsprechenden Nitrite:



Ein anderer Teil der Nitrate wird auch durch den nach Gleichung (43b) gebildeten Wasserstoff zu Nitriten reduziert. Im Gegensatz zu den Chloriden nimmt also die Menge der Nitrate bei ihrer Reaktion ab. Einige Forscher behaupten sogar, daß die obigen Reduktionsvorgänge bis zur Bildung von Kalziumhydroxyd und Ammoniak weitergehen.

Gewöhnlich prüft man das Kesselwasser von Zeit zu Zeit, ob es alkalisch reagiert. Tut es dies, so ist man beruhigt in dem Bewußtsein, daß ein Wasser mit geringem Alkaligehalt nicht korrodierend wirkt. War aber Kalziumnitrat in dem Wasser enthalten, so ist es möglich, daß das bei der Reaktion gebildete Kalziumhydroxyd die alkalische Reaktion hervorruft, und so den wahren Sachverhalt verschleiert. Magnesiumnitrat kann eine solche Täuschung nicht so leicht hervorrufen, weil das Magnesiumhydroxyd viel weniger löslich ist. Man sollte also bei diesen regelmäßigen Prüfungen auch feststellen, ob die Alkalität vom Natrium oder Kalzium herrührt. Wie wir später noch sehen werden, ist es außerdem günstiger, wenn diese Reaktion durch Natriumhydroxyd, als wenn sie durch Natriumkarbonat erzeugt ist. Zeigt die Gesamtanalyse des Wassers, daß im übrigen keine löslichen Kalziumsalze vorhanden sind und sich voraussichtlich im Kessel auch nicht bilden können, dann würde man sich auch mit der Kalkreaktion zufrieden geben können.

Es können außerdem noch folgende zerstörend wirkende Salze im Kesselwasser vorkommen: Eisensulfat, Aluminiumsulfat und bisweilen Mangansulfat. Größere Mengen Eisen sind gewöhnlich als Ferrosulfat enthalten. Die gewöhnlich vorkommenden Spuren von Eisen treten in Form von Oxyd und Bikarbonat auf (die Existenz des letzteren ist jedoch vielfach angezweifelt). Das lösliche Ferrosulfat wird durch Luftzutritt als basisches Karbonat oder Sulfat gefällt, wodurch das Wasser deutlich angesäuert wird. In den Kesseln geht die Ausfällung und Ansäuerung schnell von statten. Hierbei geht das Eisen in den Schlamm oder wird mit in den Kesselstein aufgenommen, während die Säure ihre bekannte, zerstörende Wirkung ausübt. Das Aluminiumsulfat, das entweder von dem eisenhaltigen Aluminiumsulfat der Enthärtungsanlage oder irgendwelcher Verschmutzung herrührt, wirkt ähnlich wie das Eisensulfat. Es bildet Hydrate und freie Schwefelsäure und ist deshalb ebenso schädlich wie die Eisensalze. Zu derselben Klasse können wir auch die Ammoniumsalze rechnen, die in Säure und Ammoniak zerfallen, welch letzteres als Gas von dem Dampf mit fortgeführt wird. Sind größere Mengen Ammoniumsalze im Wasser vorhanden, so darf man mit ziemlicher Bestimmtheit auf eine Verunreinigung durch Fabrikabwässer schließen. Die Wirkungen des Mangansulfats sind schwer abzuschätzen, da dies Salz stets in Gemeinschaft von Eisen- und Aluminiumsalzen auftritt und durch deren Wirkungen überdeckt wird.

Natriumsalze sind im natürlichen Wasser stets anzutreffen. Gewöhnlich gelten sie als unschädlich. Sie lagern sich nicht als Kesselstein ab, weil sie so gut löslich sind, da sie bei einigermäßen guter Kesselwasserüberwachung

ihre Sättigungskonzentration nicht erreichen. Allerdings sind die Chloride bei Gegenwart von Magnesiumsalzen bisweilen gefährlich. Ein gewisses Interesse hat das Natriumkarbonat insofern, als es, wenn es in genügender Menge auftritt, an den Armaturteilen aus Nichteisenmetallen Korrosionen hervorruft. Neuerdings hat Paul in seinem Buch: „Boiler Chemistry and Feed-water Supplies“ die Wirkungen dieses Salzes ausführlich behandelt. Natriumkarbonat zerfällt unter den Verhältnissen, die im Kessel auftreten, und wird in Hydroxyd verwandelt.

Nach der Darstellung Pauls erscheint es recht unwahrscheinlich, daß unter den Verhältnissen, die im Kessel herrschen, sich das Karbonat einfach unter Kohlensäureentbindung in Hydroxyd verwandelt. Er weist im Gegenteil nach, daß in den Kondensaten des natriumkarbonatreichen Wassers eine Anreicherung an Sauerstoff statthat, die fast bis zur Sättigung geht, während der Kohlensäuregehalt nicht höher steigt, als es dem Kohlensäuregehalt des zugesetzten Speisewassers und der bei der Bikarbonatbildung freiwerdenden Menge entspricht. Paul sagt:

„Es sind vier Tatsachen sicher festgelegt:

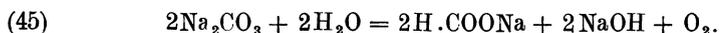
1. der teilweise oder gar vollständige Zerfall des Natriumkarbonats,
2. das teilweise oder gänzliche Verschwinden des Kohlendioxydes,
3. das Auftreten von kaustischer Soda,
4. das Auftreten des Sauerstoffs in solchen Mengen, daß das Kondenswasser fast damit gesättigt ist und außerdem noch welcher mit den Luftpumpengasen austritt.“

Dann fährt er fort:

„Man kann zwar dazu anführen, daß das Zusatzwasser bisweilen mit Sauerstoff gesättigt ist, da aber das Zusatzwasser gewöhnlich nicht mehr als 3% des Kondensates (oder des Gesamtspeisewassers) ausmacht, und das ganze Kondensat nahezu gesättigt ist, darf man es wohl als sehr wahrscheinlich ansehen, daß dieser Sauerstoff erst bei dem Zerfall des Natriumkarbonats gebildet wird. Das Auftreten von Sauerstoff und Verschwinden von Kohlensäure bei gleichzeitiger Bildung von Ätznatron deutet auf eine Umgruppierung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome hin.“

Indem Paul das Natriumkarbonat als ein ebensogut organisches wie anorganisches Salz auffaßt, gelingt es ihm eine sehr einleuchtende Erklärung für das Verhalten dieses Salzes unter den Bedingungen des Betriebes unserer modernen Hochdruckkessel zu geben.

In der ersten Zerfallsstufe soll sich Natriumformiat und Natriumhydroxyd (ameisensaures Natrium und Ätznatron) bilden:

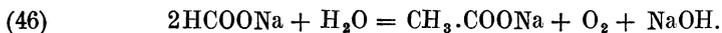


So erklärt Paul die Bildung von Ätznatron und Sauerstoff und weist ihr Vorkommen auch experimentell sicher nach. Sehr überzeugend versucht er auch die tatsächliche Bildung von ameisensaurem Natrium und anderen organischen Verbindungen zu erhärten.

Ein Wasser, das nur Natriumkarbonat enthält, würde z. B. Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben und auch sonst keine positiven Re-

aktionen auf das Vorhandensein organischer Bestandteile geben. Nach der Verdampfung zeigt solches Wasser aber derartige Reaktionen. Schon einige Jahre vorher hatte Paul die bedauerlicherweise nicht fortgesetzten Versuche über die Bildung organischer Verbindungen bei dem Zerfall der Kohlensäure bei dem Angriff auf Eisen ausgeführt, die wir schon vorher erwähnten. Die hierbei entstehenden Eisensalze enthielten beträchtliche Mengen Ferrihydroxyd. Da auch, wenn im Wasser kein Sauerstoff enthalten, die Oxydation der primären Ferrosalze eintrat, kann man nur folgern, daß der hierzu nötige Sauerstoff bei dem Zerfall der Kohlensäure entwickelt worden ist. Nach sorgfältiger Entfernung der Eisensalze erhielt man beim Eindampfen des Wassers, in dem solche Reaktion vor sich gegangen war, schließlich eine syrupartige Lösung.

Kehren wir nun zu den Zersetzungsvorgängen des Natriumkarbonates zurück. Paul beobachtete, daß die Reaktion nicht bei der Bildung des Natriumformiates stehen blieb, sondern sich aus diesem zunächst wahrscheinlich Natriumacetat bildete:



Auch hier entstehen wieder Ätznatron und Sauerstoff. Die weitere Reaktion führt dann zur Bildung von Acetaldehyd und zur Rückbildung von Natriumkarbonat



Das flüchtige Acetaldehyd neigt sehr zur Polymerisation und kondensiert hierbei zu zuckerartigen Verbindungen. Diese Vorgänge werden von dem anwesenden Natron noch unterstützt, und Stoffe wie Aceton und Milchsäure können entstehen. Es ist allgemein bekannt, daß Kesselwasser oft auf Zuckerprüfungen positiv reagiert. Durch obige Auffassungen wäre auch diese seltsame Tatsache erklärlich.

Das Verhalten des Natriumkarbonates bei seiner Verdichtung in den neuzeitlichen Hochdruckkesseln führt also zu recht verwickelten Vorgängen, und die Sauerstoffentwicklung bei seinem Zerfall ist außerordentlich beachtenswert, denn die Wirkungen des gasförmigen Sauerstoffs gewinnen immer mehr Bedeutung, vor allem für die Korrosionen in den Vorwärmern, Überhitzern und Turbinen.

Der Überhitzer.

In dem Überhitzer wird der Dampf getrocknet und auf höhere Temperatur gebracht. In einem Kessel, der mit etwa 15 kg auf 1 qcm arbeitet, wird der Dampf auf etwa 260° C gebracht. Daher überziehen sich die Überhitzerrohre auch gewöhnlich mit einer Schicht von schwarzem Fe_3O_4 . Diese haftet fest auf der Metalloberfläche und schützt sie bei genügender Dicke der Schicht vor weiterem Angriff durch den trockenen Dampf.

Regelrechte Korrosionen an den Überhitzerrohren können durch die vom Dampf mitgeführten Verunreinigungen entstehen, solche sind: Gase, flüchtige Säuren und die vom Überkochen hineingeschleuderten Salze. Die Wirkungen der letzteren treten gewöhnlich nur an den Eintrittsseiten der Rohre oder Einströmungstutzen auf. Wird das Überkochen ganz vermieden, so

haben wir es mit der zerstörenden Wirkung der flüchtigen Bestandteile aus dem Speisewasser und den im Kessel vorhandenen Salzen zu tun, die bisweilen sehr heftig werden kann. Die bei der Zersetzung von Magnesiumchlorid entstehende Salzsäure wirkt ganz besonders schnell und heftig. Erkennlich ist ihre Wirkung an dem Auftreten von Eisenchloriden bei Abwesenheit anderer metallischer Bestandteile, woraus man sieht, daß der chlorhaltige Erreger in gasförmigem Zustande und nicht in wässriger Lösung durch das Überkochen in die Rohre gelangt ist.

Beim Überkochen lagern sich alle im Wasser vorhandenen festen Bestandteile in den Überhitzerrohren ab und können im ärgsten Fall zu ihrer Verstopfung führen. Obendrein werden aber auch die gelösten Salze hierbi in den Rohren abgesetzt, so daß man Vertreter aller Arten von Verunreinigungen in den Ablagerungen der Rohre findet.

Die Karbonate des Kalziums und Magnesiums zerfallen im Überhitzer unter Entbindung von Kohlendioxyd und verwandeln sich in die wasserfreien Oxyde. Teilweise werden diese als Staub vom Dampf mit fortgerissen und setzen sich in anderen Teilen des Dampfweges ab, z. B. in der Turbine. Beim Überkochen gesellen sich ihnen noch andere staubförmige, salzige Bestandteile zu. Die nachfolgende Analyse der Korrosionsprodukte von Überhitzerrohren zeigt das Vorkommen der verschiedenen Bestandteile des Kesselwassers (es fand in diesem Fall nur geringfügiges Überkochen statt):

Kalk	CaO	1,65%
Magnesia	MgO	1,58%
Kalziumsulfat	CaSO ₄	0,87%
Kochsalz	NaCl	2,11%
Freier Kohlenstoff	C	2,14%
Kieselsäure	SiO ₂	1,55%
Eisenoxydul	FeO	6,40%
Eisenoxyd	Fe ₂ O ₃	83,68%
Phosphorsäure	P ₂ O ₅	0,07%

Andere Salze, wie z. B. die Nitrate, zersetzen sich im Überhitzer und bilden die entsprechenden Säureanhydride und wasserfreien Metalloxyde. Aus Magnesiumnitrat entsteht (vgl. Gleichung 43) Magnesia und Salpetersäure, die im Überhitzer in der Form von N₂O₅ vorkommt. Solange der Dampf naß ist, sind die Säuren als solche in ihm enthalten und greifen das Metall an, sobald aber der Dampf ganz trocken ist, sind sie unschädlich. Daher werden auch die Überhitzerrohre meistens nur an der Dampfeintrittseite angegriffen. Die weiterhin auftretende Korrosion durch Säureanhydride, wenn der Dampf wieder naß wird, bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung.

Die Turbine.

Die Korrosionen in der Turbine sind denen im Überhitzer sehr ähnlich. Sie werden durch den Sauerstoff und flüchtige Säuren hervorgerufen. Die beim Betrieb der Turbine entstehenden Korrosionen sind gefährlicher als die beim Stillstand eintretenden. Ebenso wie im Überhitzer treten diese vor

allem dort auf, wo das Metall mit feuchtem Dampf in Berührung kommt, und sie werden durch Salze, die beim Überkochen mitgerissen werden, noch verstärkt. Es sei hier die Zusammensetzung einer außerordentlich dicken Ablagerung wiedergegeben, die sich auf den Turbinenschaufeln gebildet hatte und die Dampfdurchströmung erheblich beeinträchtigte:

Kalziumkarbonat	43,20%
Kalziumsulfat	4,29 „
Kalk	4,33 „
Magnesia	4,51 „
Chlornatrium	0,45 „
Kieselsäure	5,74 „
Aluminiumoxyd	2,81 „
Eisenoxyd	17,06 „
Eisenoxydul	1,17 „
Öl	16,56 „

Der Niederschlag war eine pastenartige, vom Öl zusammengehaltene Masse. Er ließ auf starkes Überkochen des Kessels schließen. In diesem Sonderfall war kaum irgendwelcher Angriff der Schaufeln festzustellen, dies läßt sich selbst bei der Anwesenheit der korrosionsfördernden Chloride durch den starken Gehalt an Alkalikarbonaten und Öl erklären. Bei einfachen Korrosionen bestehen die Reaktionsprodukte in der Hauptsache aus Eisenoxyd und -oxydul und fast immer sind Chloride dabei, deren oxydierende Wirkung auf Eisen in Flüssigkeiten wir schon kennen gelernt haben. Die jetzt folgende Analyse zeigt in typischer Weise die Zusammensetzung von Korrosionsprodukten, die lediglich durch die Einwirkung des Sauerstoffs gebildet sind:

Eisenoxyd	81,24%
Eisenoxydul	18,13 „
Kieselsäure	0,32 „
Sulfate	0,12 „
Phosphate	0,17 „
Chloride	Spuren.

In einer in Betrieb befindlichen Turbine finden wir etwa folgende Verteilung des Angriffs. Die Schaufeln der Hochdruckstufen sind stets mit einem festhaftenden Überzug von magnetischem Oxyd bedeckt und im übrigen korrosionsfrei. Über wieviel Stufen sich dieser Zustand erstreckt, hängt davon ab, wie lange der Dampf trocken bleibt. Sobald der Dampf naß wird, fängt die eigentliche Korrosion ganz plötzlich und abgegrenzt an einer bestimmten Stufe an. Die dann folgenden zwei oder drei Stufen werden am stärksten in Mitleidenschaft gezogen, und darauf wird der Angriff nach dem Ende der Turbine zu wieder schwächer. Nicht selten kann man beobachten, daß die Schaufeln der letzten Stufe sich ebenso gut gehalten haben wie die durch den Oxydüberzug geschützten Schaufeln der Hochdruckstufen.

Kurz, die mittleren Stufen einer Turbine werden am stärksten angegriffen, und da wir wissen, daß der Sauerstoff und bisweilen einige andere Beimengungen des Dampfes die angreifenden Stoffe sind, können wir uns diese Tatsache leicht erklären. Da, wo der Dampf anfängt feucht zu werden,

enthält er noch am meisten Sauerstoff im Vergleich zu den anderen Teilen des Dampfweges. Ferner ist der Feuchtigkeitsgehalt noch sehr gering, und Temperatur und Druck sind noch verhältnismäßig hoch. Das wenige Wasser ist also mit Sauerstoff gesättigt, und wir wissen von früher, daß die Korrosionsstärke mit dem Sauerstoffgehalt des Wassers wächst. Nach der Niederdruckseite hin nimmt die Feuchtigkeit des Dampfes zu, der Druck fällt, und infolge der Korrosion wird der Sauerstoff verbraucht. Somit sinkt also der relative Sauerstoffgehalt des Wassers stark und mit ihm die Korrosionsstärke. Unterstützt wird dies noch durch das Sinken der Temperatur.

In einer stillstehenden Turbine treten nur geringe Korrosionen auf, weil man sich durch die allgemein bekannten Vorsichtsmaßregeln dagegen schützen kann. Derartige Anfressungen sind auf kondensierenden Dampf, der durch Undichtigkeiten und schlecht geschlossene Absperrventile eindringt, und auf Sauerstoffzutritt zurückzuführen. Hierdurch können die Schaufeln aller Stufen leiden mit Ausnahme der Hochdruckstufen, die ja die schützende Oxydschicht haben. In der Regel stehen die Turbinen gar nicht solange still, daß sich diese Korrosionen gegenüber denen, die beim Laufen entstehen, ins Gewicht fallen. Immerhin ist zu bedenken, daß schlechte Wartung bei längerer Außerbetriebsetzung üble Folgen haben kann.

9. Kapitel.

Die Korrosion der Kondensatorrohre.

Die Besprechung der Korrosionen an den messingenen Kondensatorrohren beansprucht eigentlich ebenso viel Raum wie die des Eisens. Lange Zeit wußte man nicht viel von den Zerstörungen der Kupferlegierungen. Dies ist zum Teil wohl darauf zurückzuführen, daß sie nur einen kleinen Teil der gesamten Korrosionsschäden ausmachten und finanziell nicht so sehr ins Gewicht fielen. In den letzten Jahren veranlaßten die vielen und schnellen Zerstörungen an den Kondensatorrohren und das Versagen der Kondensatoren die Untersuchung der Ursachen, des Verlaufs der Zerstörungen und neue Schutzmaßnahmen, so daß sich eine große Menge verschiedenster Arbeiten hierüber ansammelte. Im Vergleich zu den Korrosionen des Eisens sind die Fragen dieser Korrosionsvorgänge jedoch auch heute noch nicht recht geklärt. Dies erhellt z. B. daraus, daß man bei einer bestimmten Zerfallserscheinung noch nicht sagen kann, welches ihre besondere Ursache ist oder warum in einem Kondensator ein Rohr besonders stark angegriffen wird, während die übrigen sich im Betrieb gut halten.

Im allgemeinen kann man wohl sagen, daß die Vorgänge bei der Zerstörung des Eisens und bei dem Zerfall der Kondensatorrohre Ähnlichkeit miteinander haben. Zunächst können wir auch hier drei Hauptarten von Korrosionen unterscheiden:

1. die Selbstkorrosion,
2. die Berührungskorrosion,
3. die durch äußere Umstände hervorgerufene Korrosion.

Die erste Art können wir beobachten, wenn Messing, ohne mit irgendeinem festen Stoff leitend in Verbindung zu stehen, in einen Elektrolyten taucht. Die zweite Art tritt uns entgegen, wenn es hierbei mit einem metallischen oder nichtmetallischen Leiter in Berührung kommt und die dritte Art, wenn das Messing dabei als Anode in einem Stromkreis liegt, der durch eine äußere Stromquelle gespeist wird.

Ferner können wir auch zwei Hauptarten der Selbstkorrosion beim Messing unterscheiden: 1. die allgemeine, einheitliche oder gleichförmige Korrosion, bei der die beiden Bestandteile Kupfer und Zink im gleichen Verhältnis ihrer Mischung aufgelöst werden, so daß das Metall der Rohre gleichmäßig dünner wird; 2. die auswählende, selektive oder ungleichförmige Korrosion, bei der sich entweder das Kupfer oder das Zink schneller herauslöst. Die letztere Art nennt man: Entzinkung des Messings; sie ist den lochartigen Anfressungen (pitting) beim Eisen an die Seite zu stellen, die das Metall so besonders schnell zum Bruch führen. Wir können diese Art der Zerstörung auch als einen Zerfall des Messings an den einzelnen Stellen auffassen, bei dem der übrigbleibende Bestandteil seiner Festigkeit beraubt ist wie in diesem Falle das schwammige Kupfer.

Endlich sehen wir auch hier, daß die Vorgänge elektrochemischer Art sind, und daß Wasser zu ihrer Entwicklung unbedingt erforderlich ist. Dementsprechend müssen wir auch folgende Einflüsse unterscheiden und beachten:

1. Die Luftaufnahme des Wassers,
2. den Salzgehalt des Wassers,
3. die katalytische Wirkung der Korrosionsprodukte,
4. den Temperatureinfluß,
5. die Zusammensetzung der Legierung,
6. den physikalischen Zustand der Legierung.

Wie beim Eisen ist auch beim Messing die Gegenwart von Sauerstoff zur Einleitung und zum Fortschreiten der Korrosion erforderlich. Einige Forscher sind der Ansicht, daß er zuerst als Depolarisator wirkt, während andere seine Wirkung in der Umwandlung von schützenden Korrosionsprodukten in angreifende erblicken. Ist Sauerstoff zugegen, so schreitet die Korrosion fort und führt zur Entzinkung oder Lösung beider Bestandteile, Kupfer und Zink, wobei entweder das Kupfer als schwammige, lockere Masse zurückbleiben kann oder nicht. Bei normalen Wassertemperaturen ist der Angriff um so stärker, je günstiger der Luftzutritt ist, auch scheint mit ihm die Zinkmenge in den Reaktionsprodukten zuzunehmen. Der Luftzutritt hält eigentümlicherweise die Korrosion von Kupfer ohne Zinkzusatz in Seewasser zurück. Man könnte glauben, daß dies durch Bildung einer schützenden Oxydschicht bedingt ist.

Temperatursteigerung bis etwa 50° C verstärkt den Angriff auf Messing, bei weiterem Steigen der Temperatur nimmt er wieder ab und ist bei 60° C geringer als bei 30° C. Nach Gibbs (Trans. Farad. Soc. 11, 1915—1916) kann man beim Angriff in Seewasser drei Vorgangsstufen unterscheiden. Zuerst tritt eine überwiegende, wenn auch nur geringe Löslichkeit des Kupfers auf, dann lösen sich Zink und Kupfer gleichzeitig, und schließlich überwiegt

doch für den weiteren Verlauf die auswählende Auflösung des Zinks. Man kann es auch so ausdrücken, daß während das Kupfer sofort anfängt sich aufzulösen, das Zink erst ganz allmählich anfängt, dann der Kupferauflösung gleichkommt, um sie schließlich zu übertreffen.

Dies letzte Stadium soll nach Gibbs in ruhendem Wasser bei 15° C schneller erreicht werden als bei 50° C. Man nimmt an, daß es mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff und Kohlendioxyd zusammenhängt; denn Luftzutritt beschleunigt den Vorgang, und auf dem Kupfer konnte auch eine leichte Oxydschichtbildung festgestellt werden.

Bei Veränderung des Salzgehaltes im Elektrolyten wurden ebenfalls Unterschiede in der Löslichkeit der beiden Komponenten des 70/30 Messings beobachtet. So greift verdünntes Seewasser weniger an als unvermisches, aber das Zink wird in verdünntem Seewasser verhältnismäßig stärker herausgelöst.

Gibbs stellte fest, daß nach 34 Tagen in schwach gelüftetem Seewasser von verschiedenem Salzgehalt 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ des normalen Gehaltes sich die herausgelösten Zinkmengen verhielten wie 18,0 : 24,2 : 33,9 : 44,1 : 58,5. Diese Beobachtung deckt sich auch mit der häufigen Erscheinung, daß Brackwasser leicht zu auswählender Korrosion und zur Entzinkung führt. Man kann sich dies so erklären: je stärker das Seewasser verdünnt wird, desto besser lösen sich Sauerstoff und Kohlendioxyd darin; während nun die Kohlensäure die Zinkauflösung verstärkt, überzieht sich das Kupfer unter Einwirkung des Sauerstoffs mit einer schützenden Oxydschicht.

Von den entstehenden Korrosionsprodukten wirken vor allem die Oxychloride auf Verstärkung des Angriffs: Kupferoxychlorid beschleunigt die Zerstörung des Kupfers, Zinkoxychlorid die des Zinks. Die Bildung dieser Salze scheint direkt oder indirekt unter den Betriebsverhältnissen zu erfolgen, und zwar die des Kupfersalzes bei tieferen, die des Zinksalzes bei höheren Temperaturen.

Die chemische Zusammensetzung, die Gegenwart von Blei und Zinn, Gefügeverschiedenheiten, sowie die Einlagerung von Unreinigkeiten haben alle ähnlichen Einfluß auf die Korrosion wie beim Eisen. Ein homogenes α -Messing zeigt meistens gleichförmigen Angriff, während ein (α - β)-Messing mehr zu lochartigen Anfressungen (pitting) neigt. Kaltbearbeitetes Material wird leichter angegriffen, besonders wenn durch das Walzen u. dgl. Unreinigkeiten in die Oberflächen gepreßt werden.

Finden wir auch viele Ähnlichkeiten bei den Messingkorrosionen mit denen des Eisens, so haben sie doch auch ihre besonderen Eigenheiten. Sie sind häufig recht verwickelter Art und für diejenigen Leser, die sich genauer mit ihrem Studium befassen wollen, sei auf das Literaturverzeichnis am Ende des Kapitels hingewiesen. Im folgenden sollen zunächst die neuesten Anschauungen über die Korrosion der Kondensatorrohre und über die Schutzmaßnahmen dargelegt werden. Im Jahre 1910 wurde der Korrosionsforschungsausschuß gegründet, wohl die erste Organisation zur Bekämpfung der Korrosion; in den Notes on the Corrosion and Protection of Condenser Tubes“ von G. D. Bengough sind die Erfahrungen einer zehnjährigen Forschungsarbeit veröffentlicht, die mit Genehmigung des „Institute of Metals“ hier folgen:

„Die Verwendung des Messings für Kondensatoren ist aus drei Beweggründen erfolgt: 1. hat es gute, mechanische Eigenschaften, 2. ist es sehr widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse und 3. ist es nicht allzu teuer. Zwei dieser Eigenschaften findet man auch an anderen Metallen, aber Messing hat bisher in verhältnismäßig hohem Maße alle drei in sich vereinigt. Die sich in den letzten Jahren mehrenden Störungen führten zur Untersuchung der korrodierenden Faktoren, und diese klärten die Verhältnisse wesentlich auf. Auch einige Versuche, die Korrosionsbeständigkeit der Rohre zu erhöhen, wurden gemacht. Diese Arbeiten sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Im ganzen gibt diese Veröffentlichung einen Überblick über die vorliegenden Verhältnisse und zeigt die Wege, auf denen weiter gearbeitet werden muß.

Da drei verschiedenartige Ursachen die Korrosionen an den Rohren bedingen, sind die Vorgänge auch sehr verwickelt:

- a) chemische und elektrochemische Reaktionen, die sich mit der Zeit, der Temperatur, den Wassereigenschaften usw. ändern;
- b) schwer festzustellende Betriebsbedingungen, wie z. B. die Wasserströmungen in den verschiedenen Teilen, die Bildung von Schlamm und Schaum u. dgl.;
- c) metallurgische Eigenschaften: Form und Art der Kristalle, Verlauf und Breite der Korngrenzen und Oberflächenbeschaffenheit kaltbearbeiteter Metalle.

So kann es sein, daß nicht nur eine von diesen Ursachen die Korrosion veranlaßt, sondern gerade bei heftigen Zerstörungen wirken viele Faktoren gleichzeitig. Auch treten die Korrosionsursachen in den verschiedenen Kondensatoren mit wechselnder Heftigkeit auf, und in ein und demselben Kondensator finden wir häufig ganz verschiedene chemische und physikalische Verhältnisse an den verschiedenen Teilen vor. Die einzelnen Korrosionserreger sollen später aufgezählt und einzeln besprochen werden. Zwar wissen wir heute noch nicht genau, wie die Faktoren der obigen drei Gruppen in jedem Falle sich auswirken, aber ein allgemeiner Überblick über den Stand der heutigen Erkenntnis soll hier dennoch gegeben werden.

Die für Kondensatorrohre gebräuchlichsten Legierungen bestehen aus 70% Kupfer und 30% Zink oder für Seewasserkondensatoren aus 70% Kupfer, 29% Zink und 1% Zinn, wenn nicht auf Grund besonderer Erfahrungen der Leiter der betreffenden Anlage eine besondere Legierung für zweckmäßiger hält.

Auf diese Weise ist der Kondensatorfabrikant davon entbunden, selbst geeignete Legierungen auszuwählen. Nicht selten fallen Rohre aus einer der obengenannten Legierung der Zerstörung anheim, ohne daß besondere Umstände dazu vorliegen. Der Verbraucher beschwert sich dann bei dem Fabrikanten wegen Lieferung schlechten Materials. Da jedoch der Erzeuger dann antworten kann, daß er eine vorschriftsmäßige Legierung verwandt habe, bleibt die Schuldfrage ungeklärt.

Bisweilen erscheint solch ein Fall oberflächlich betrachtet sehr belastend für den Erzeuger, wenn z. B. starke Entzinkungen auftreten oder Kupferstellen an den Rohren gefunden werden. Der Verbraucher hält es damit für erwiesen, daß das Material schlecht war. Dagegen ist aber nun festzustellen,

daß derartige Erscheinungen nichts mit der guten oder schlechten Durchmischung des Kupfers und Zinks im Schmelztiigel zu tun zu haben brauchen, denn die Kupferstellen sind lediglich die Folge von Korrosion, bei der sich das Kupfer aus der Lösung wieder ausscheidet.

Diese Erscheinungen können sowohl an Rohren aus 70/30 Messing, wie auch an der Admiralitätslegierung auftreten, sobald diese korrodieren. (Durch zugefügte Spuren von Arsen läßt sich die Bildung solcher Kupferstellen bisweilen hintenanhalten. Aber es ist fraglich, ob dadurch die Lebensdauer der Rohre verlängert wird, ja manchmal wird auch das Gegenteil erreicht.)

Wir können also die Ursache für solche Zerstörungen auf äußere Einflüsse zurückführen. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß alle Kondensatorrohre gut sind. Sie können vielerlei Materialmängel haben, die sie für den Gebrauch ungeeignet machen.

Wir werden deshalb zwischen Störungen zu unterscheiden haben, die auf das Material der Rohre zurückzuführen sind und solchen, die durch die äußeren Betriebsbedingungen hervorgerufen werden. Zum Schluß werden wir die Maßnahmen zu ihrer Verhinderung besprechen. Betont werden muß außerdem, daß, wenn Rohre von bestimmter Zusammensetzung in Flüssigkeiten verwandt werden, die für sie ungeeignet sind, es kein Schutzmittel für sie gibt. Für gewisse Betriebsverhältnisse sind die normalen Zusammensetzungen ungeeignet, und man ist z. Zt. bemüht, besonders geeignete Legierungen hierfür zu finden.

1. Zerstörungsursachen, die mit Materialeigenschaften zusammenhängen:
 - a) Blättrigkeit, Rauheit der Oberfläche u. dgl.
 - b) Fehlerhafte Zusammensetzung.
 - c) Ungeeignete kristallinische Struktur.
 - d) Mechanische Fehler: Zubruchgehen beim Einziehen, Reißen der Rohre.
2. Zerstörungsursachen, die durch die äußeren Betriebsverhältnisse bedingt sind:
 - e) Lokale Anhäufung von Korrosionsprodukten.
 - f) Ablagerung von Fremdstoffen in den Rohren.
 - g) Zutritt von heißem Dampf der Hilfsdampfleitungen und bisweilen äußerliche Auswaschungen (Erosion).
 - h) Zerstörungen durch die Kühlwassereinströmung an den inneren, vorderen Rohrteilen.
 - i) Vagabundierende Ströme und thermoelektrische Wirkungen.
 - k) Wassergeschwindigkeit, besonders wenn das Wasser sehr schmutzig ist.
 - l) Änderung des Kühlwassers, besonders bei neuen Rohren; dies gilt für Schiffe auf ihren Fahrten, und bei Veränderung der Wasserelementarzusammensetzung durch die Gezeiten, Schneeschmelze u. dgl.
 - m) Einsaugen von Luft bei Schiffen in schwerem Seegang und bei Undichtigkeiten in den Saugleitungen.

- n) Schlechte Bauart der Wasserenden.
- o) Schlechte Verschraubungen.
- p) Zu hohe Temperaturen.
- q) Die Gegenwart von Eisensalzen.
- r) Eintritt von schlechtem Kühlwasser infolge nicht genügender Trennung des Saugestutzens vom Austrittsstutzen.
- s) Sonstige Veränderungen des Kühlwassers.

Für gewöhnlich werden die Rohre innen, d. i. an der Kühlwasserseite angegriffen. In der Praxis sind die Einflüsse durch e) und s) oft nicht zu kontrollieren. Meistens wirken mehrere Faktoren bei den Korrosionen gleichzeitig mit. Sie äußern sich in zwei Korrosionsarten, die wie folgt bezeichnet werden:

1. Gleichförmige oder allgemeine Korrosion, bei der Zink und Kupfer gleichzeitig entweder gelöst oder in basische Salze übergeführt werden.
2. Auswählende Korrosion oder Entzinkung, bei der nur das Zink angegriffen wird, und das Kupfer zurückbleibt.

Charakteristisch für die allgemeine Korrosion ist das Auftreten von blaugrünem, basischen Kupfersalz im Rohrrinnern, durch das auch die meisten Zinksalze mitgefärbt werden und von rotem Kupferoxydul.

Charakteristisch für die auswählende Korrosion oder Entzinkung ist die Bildung eines schwammigen, metallischen Kupferniederschlags, der von einer weißen Zinksalzschiebt überdeckt ist. Vielfach ist die Ansicht verbreitet, daß dies Kupfer in Klümpchen in der Legierung vorhanden oder ohne Veränderung beim Herauslösen des anderen Bestandteiles einfach liegen geblieben sei. Beide Auffassungen sind falsch. Sowohl das Kupfer wie auch Zink werden bei dem Angriff gelöst und aus dem hierbei gebildeten Kupferchlorid wird das Kupfer wieder niedergeschlagen. Der Ausdruck „Entzinkung“ ist also falsch, weil er zu Mißverständnissen führt und sollte deshalb vermieden werden.

Zeitweilig findet man auch die Reaktionsprodukte von beiden Korrosionsarten beieinander. Aus dieser Tatsache sieht man, daß die beiden Arten von Zerstörung nicht scharf voneinander zu trennen sind. Je nach den zeitweilig vorherrschenden chemischen und physikalischen Bedingungen geht die eine Art in die andere über. Der scharfe Unterschied, den man gewöhnlich im Hinblick auf die Endprodukte des Angriffs macht, ist bei Beginn des Angriffs gar nicht vorhanden. Erst durch spätere, zweite und dritte Reaktionen bilden sich diese Unterschiede infolge äußerer Einflüsse oder durch Mitwirkung von kleinen, metallischen Beimengungen des Messings, wie z. B. Eisen und Arsen, aus.

Der Niederschlag von schwammigem Kupfer ist keineswegs ein Zeichen dafür, daß das Rohrmaterial schlechter ist als anderes, das nicht auf diese Weise angegriffen wird. Bisweilen bildet der Kupferniederschlag eine zusammenhängende Schicht, aber sie ist weder wasserdicht noch fest genug, um den Betriebsdruck auszuhalten. Immerhin bildet sie einen gewissen Schutz für das noch darunter liegende Messing, weil sie dem Sauerstoff den Zutritt

verwehrt. An solchen Rohren geht der Angriff manchmal so langsam vorwärts, daß sie noch 12 Jahre und länger halten, ehe sie durchgefressen sind.

Im folgenden sollen nun die einzelnen Korrosionsursachen besprochen werden:

a) Blättrigkeit des Metalls und Spanbildung.

Diese Materialfehler entstehen beim Ziehen der Rohre. Sie rufen an sich keine Korrosionen hervor, aber sobald diese einsetzen, wird das Metall in der Nähe solch geschwächter Stellen schneller zerstört als an glatten Teilen der Rohre. Infolge von Abblätterungen wird das Rohr an solchen Stellen eher undicht werden, weil die Wände zu dünn werden. Ramsay (Engineering 13. Juli 1917) meint, daß dies die häufigste Art der Zerstörung der Rohre ist, aber der Verfasser fand solche Fälle nur ganz vereinzelt.

b) Schlechte Zusammensetzung des Metalles.

In dem gewöhnlichen 70/30 Messing soll nicht weniger Kupfer als 69,5% und nicht mehr als 71%, ferner nicht mehr Zink als 30% enthalten sein. Andere Metallbeimengungen sollen, sofern sie nicht absichtlich zugesetzt sind, nicht mehr als 0,4% betragen. Solche Beimengungen können sein. Blei, Zinn, Eisen und bisweilen auch Nickel, Mangan, Aluminium und Arsen.

Messing aus Elektrolytkupfer und -zink enthält weniger als 0,1% Zinn, aus gewöhnlichem B.S.-Kupfer und Rohzink nicht mehr als 0,25% Zinn. In diesen Grenzen hat das Zinn keinen Einfluß auf die Korrosion der Rohre. Ebenso verhält es sich mit dem Bleigehalt. Eine bekannte Firma hält den Zusatz von 2% Blei für zweckmäßig; die von ihr angegebene Zusammensetzung ist: 70% Kupfer, 28% Zink und 2% Blei. Die höhere Widerstandsfähigkeit solcher Rohre soll auf der Bildung gewisser basischer Bleisalze beruhen, und bei Betrieben an Flußmündungen sollen sie sich besser bewährt haben. Bei der Einwirkung von Seewasser verhindert das Blei aber nicht die Bildung der weißen Zinksalzschrift, d. h. also die Entzinkung.

In Rohren, die aus Elektrolytkupfer und Elektrolytzink hergestellt sind, soll nicht mehr als 0,1% Eisen enthalten sein. In gewöhnlichen Rohren ist 0,25% Eisen, häufig bis 0,35% Eisen enthalten; ja, man findet sogar 0,5% wie berichtet wird. Die Beimengung dieses Metalls ist sehr schädlich und unterstützt die Bildung des weißen Zinksalzes in Salz- und Brackwasser. Es ist wünschenswert, daß für alle Zusammensetzungen eine Grenze für den Eisengehalt festgelegt würde, die sich nach der Art des Kühlwassers richten müßte. (Während diese Grenze in See- und Brackwasser 0,1% nicht überschreiten dürfte, braucht man in Gegenden, wo das Kühlwasser hartes Süßwasser ist, nicht so ängstlich mit dem Eisengehalt zu sein.)

Mangan ist im Messing, wenn es nicht absichtlich zugesetzt wird, nicht in nennenswerten Mengen enthalten. Zugesezt werden bisweilen 0,8 bis 1,0%, aber irgendwelche günstige Wirkung wird damit nicht erzielt.

Nickel ist in kleinen Mengen auch wirkungslos, dagegen sollte man Aluminium ängstlich vermeiden.

Admiralitätsmessing enthält an Stelle von 1% Zink 1% Zinn. Hieraus gefertigte Rohre widerstehen der Bildung des weißen Zinksalzes besser. Wenn das Kühlwasser nicht sehr rein und unschädlich ist, tut man immer besser daran, Admiralitatsbronze zu nehmen als gewöhnliches 70/30 Messing.

c) Ungeeignetes kristallinisches Gefüge.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß 70/30 Messing und Admiralitatsrohre, die durch Glühen bei etwa 350° C vergütet sind, so daß keine starke Kornvergrößerung stattgefunden hat, korrosionsbeständiger sind als Rohre mit schlechterem Gefüge. Die Glühbehandlung wurde zuerst von Shaw Sparrow empfohlen. Sie schützt das Metall auch gegen das interkristalline Vordringen der Korrosion.

Man sollte deshalb bei der Bestellung von guten Rohren eine Glühbehandlung bei $350^{\circ} \pm 25^{\circ}$ C in oxydierender Atmosphäre nach dem Ziehen der Rohre verlangen. Was die Weichheit der Rohre anlangt, so ändert sich diese durch das Glühen nicht sehr wesentlich und hat auf das Verschrauben wenig Einfluß. Das Gefüge wird sehr gleichmäßig. Ein Abklopfen der Rohre ist nicht nötig. Bei ungünstigen äußeren Bedingungen wird die Korrosion an solchen Rohren wohl verzögert, aber nicht ganz verhindert. Immerhin werden die Rohre durch diese Behandlung nicht viel verteuert und man sollte sie deshalb mehr anwenden, als es bisher üblich ist.

d) Mechanische Fehler.

Diese können darin bestehen, daß das Material der Rohre zu weich oder zu hart ist. Ist es zu weich, so kann es beim Einziehen verbiegen und ist es zu hart, so kann es splitteln. Ein beim Einziehen nach innen zu eingebuchtetes Rohr wird in der Nähe der Fehlerstelle leichter korrodieren als an seinen übrigen Teilen. Eine ausführlichere Besprechung der mechanischen Fehler (Spannungsrisse u. dgl.) ist dieser Veröffentlichung beigelegt.

Zerstörungsursachen, die durch die äußeren Betriebsverhältnisse bedingt sind.

e) Lokale Anhäufungen von Korrosionsprodukten.

Beim Angriff durch Seewasser bilden sich sehr verschiedene Salze, die teilweise unschädlich, teilweise korrosionsfördernd und teilweise sogar schützend wirken. Setzen sich diese Salze fest, und häufen sie sich im Rohr, so können sie an der betreffenden Stelle verschieden wirken. Die Möglichkeit der Entwicklung von Korrosionen ist bei derartigen Salzanhaufungen jedenfalls gegeben. Über die hierbei auftretenden verwickelten Reaktionen sei an dieser Stelle nur gesagt, daß dabei das kolloide Kuprochlorid entsteht, das dann weiterhin teilweise in Kuprichlorid verwandelt wird. Letzteres greift Kupfer sowohl wie Messing heftig an. Es ist ohne weiteres klar, daß die so entstehenden Zerstörungen sehr von Zufällen abhängig sind und sich daher

einer Überwachung durch das Aufsichtspersonal leicht entziehen. Ein Beispiel für solche Zerstörung durch die Wirkung von Korrosionsprodukten ist der bekannte Wasserlinienangriff. Dieser hängt nicht, wie gewöhnlich behauptet wird, hauptsächlich von der depolarisierenden Wirkung der zutretenden Luft ab, sondern vor allen Dingen von der Art und der Verteilung der Korrosionsprodukte. Unter bestimmten Verhältnissen rufen solche Korrosionsprodukte auch die Bildung von Konzentrationsketten hervor, durch die dann die lochartigen Anfrassungen sehr schnell entstehen.

f) Ablagerung von Fremdstoffen in den Rohren.

Allerlei Fremdstoffe können in einen Kondensator gelangen und sich dort absetzen wie: Sand, Ziegelstein, Holz, Kräuter, Algen usw. Sie sind an sich unschädlich. Aber sie können, wenn sie sich festsetzen, zur Ansammlung von schädlichen Korrosionsprodukten Anlaß geben. Andere Stoffe, wie Hydroxyde oder Gele, die absorbierende Fähigkeiten haben, können erhebliche Anfrassungen verursachen, doch lassen sich die dabei auftretenden verwickelten Vorgänge hier nicht ausführlich erörtern.

Es ist klar, daß für derartige Zerstörungen des Metalles weder der Erzeuger noch der Betriebsleiter verantwortlich gemacht werden kann, so z. B. wenn der Grund des Wassers durch ein vorbeifahrendes Schiff stark aufgewühlt wird, und all der aufgewirbelte Schmutz in die Saugeleitung eines Schiffskondensators oder einer Landkraftstation eingesogen wird. Solche Ablagerungen sind besonders für neue Rohre gefährlich; wenn sich erst bestimmte Krusten in den Rohren gebildet haben, haben solche Ablagerungen nichts zu sagen.

g) Zutritt von heißem Dampf aus Hilfsdampfleitungen.

Gelegentlich treten in den unteren Teilen des Kondensators bei Zutritt von heißem Dampf, dort wo er auf die kälteren Rohre trifft, schädliche Wirkungen auf. Es treten dann häufig an der Außenseite der gegenüberliegenden Rohrwände Auswaschungen und bisweilen an der Innenwand Entzinkung oder Bildung von weißem Zinksalz ein, selbst dann, wenn die Rohre 1% Zinn enthalten. Die Folge ist meistens ein schneller Zerfall der Rohre. Auswaschungen können schon entstehen, wenn der Dampf auch nur geringe Spannungen von etwa 5—7 kg hat. (Bei hohem Vakuum und Dampfdrucken von wenigen Kilogramm entstehen schon hohe Strömungsgeschwindigkeiten, die durch Reibung der suspendierten festen Bestandteile im Dampf und den Wassertröpfchen an den Wänden Auswaschungen erzeugen können.) Jedweder Hilfsdampf muß in die Hauptdampfzuleitung geführt werden, so daß er sich vorher mit der kälteren Hauptdampfmenge mischt.

h) Zerstörungen durch die Kühlwassereinströmung an den inneren, vorderen Rohrteilen.

Sehr oft treten Anfrassungen im Abstand von 2—10 cm von den Rohrenden auf, meistens an den Eintrittsseiten, doch bisweilen auch an den Austrittsseiten des Kühlwassers. Das Metall wird dabei schnell abgetragen.

Derartige Zerstörungen sind auf die örtliche Bildung von Schaumklumpen zurückzuführen, deren Entstehung weiter unten noch behandelt wird. Auch Auswaschungen sind an den gleichen Rohrteilen manchmal zu beobachten, die durch die Reibung suspendierter fester Teilchen oder die Reibung des Wassers selbst verursacht werden können.

i) Vagabundierende Ströme.

Die durch vagabundierende Fremdströme erzeugten Korrosionen treten stets an einem Rohrende auf und reichen nicht sehr weit nach der Mitte zu. Sie kommen nicht oft vor.

k) Wassergeschwindigkeit.

Für das Korrosionsproblem ist die Wirkung der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers ein sehr heikler Faktor. Seine Auswirkung ist von anderen gleichzeitig auftretenden Faktoren schwer zu trennen. Zunächst ist festgestellt, daß die Geschwindigkeit im Rohrquerschnitt recht verschieden ist. In der Rohrmitte ist sie doppelt so schnell als der gesamten durchgeflossenen Wassermenge entspricht. Dicht an den Wandungen ist sie fast null und führt hier oft zu Wirbelbildungen. Die Wasserbewegung an den Wandungen ist für die Korrosion am wichtigsten. Durch hohe Geschwindigkeit des Wassers wird der Angriff beschleunigt.

Durch Ablagerungen auf den Rohrwandungen wird die Wirbelbildung unterstützt. In solchen Fällen kann man natürlich nicht von der hindurchfließenden Wassermenge auf die Vorgänge an den Wandungen schließen. Die Wirbel fördern die Entwicklung der Korrosionen; häufig findet man im Zentrum des Wirbels eine lochartige Anfressung.

Ein hiermit zusammenhängender wichtiger Punkt ist die Schaumbildung. Das in den Kondensator eingesogene Wasser ist meistens mit Luft vermischt; bei bestimmter Strömungsgeschwindigkeit und geeigneter Wasserzusammensetzung (Seewasser) tritt Schaumbildung auf. Bei örtlichen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit, wie z. B. bei teilweiser Verstopfung eines Rohres bildet sich besonders leicht Schaum.

Schaum ist ein feines Gemisch von Luftbläschen und Wasser. Je feiner die Luftbläschen sind, desto undurchsichtiger ist er.

Solcher Schaum hält sich lange ohne größere Blasen zu bilden. Unter Umständen hat er große Absorptionsfähigkeit und wirkt viel stärker korrodierend als Wasser mit Luftbläschen darin.

Verhältnismäßig reines Wasser (destilliertes oder Regenwasser) neigt wenig zur Schaumbildung. Der Zusatz von Stoffen, die wie z. B. Kochsalz die Oberflächenspannung verringern, fördern die Schaumbildung, daher auch das Schäumen des Seewassers.

Die Beständigkeit des Schaumes hängt von der Viskosität des Wassers ab. Geht Seewasser durch die Rohre, so ist der Schaum oft sehr zähe, so daß er direkte Schaumklumpen bildet. Die Bildung und das örtliche Festsetzen des Schaums hängt zum Teil mit der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers zusammen. So bildete sich beispielsweise ein Schaumklumpen an der Wasser-

eintrittsseite eines Rohres, der 10 cm in das Rohr hineinreichte. Die Wassergeschwindigkeit betrug hierbei 1,5—1,8 m in der Sekunde. Bei 0,6—0,9 m Geschwindigkeit verschwand der Schaum und ein klarer Wasserstrom mit einigen Luftblasen ging durch das Rohr.

Wurde bei diesen Versuchen das Seewasser durch Leitungswasser (London) ersetzt, so hörte die Schaumbildung auch bei 1,8 m Wassergeschwindigkeit in der Sekunde auf. Die Salzmengen in solchem Wasser sind im Vergleich zum Salzgehalt des Seewassers sehr gering und setzen die Oberflächenspannung des Wassers längst nicht so stark herab, daß sich Schaum bilden kann. In solchem Wasser kommen kaum Anfressungen der Kondensatorrohre vor.

Schaumbildend wirkt vor allem Kochsalz, aber auch andere Beimengungen wie z. B. Säuren haben dieselbe Wirkung. Andere Stoffe, die Schaum erzeugen, sind: kolloidale Stoffe und solche, die Emulsionen bilden, wie Seifenlösungen, Kloakenabwässer, Öl-Wassergemische. Schon bei sehr geringem Gehalt an ihnen schäumt das Wasser.

Verschiedene Ölsorten erzeugen einen sehr beständigen Schaum, z. B. Kreosotöl aus Gasabwässern. In Docks, Flüssen und Kanälen können solche Stoffe in den Kondensator gelangen. Daher kommt es auch, daß in den Werften, in den Flußmündungen usw. gerade die neuen Rohre angefressen werden, denn hier sind solche schaubildenden Substanzen im Wasser enthalten.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß dem Rohrquerschnitt und der Rohrlänge eine kritische Strömungsgeschwindigkeit entspricht, bei der Turbulenz auftritt, die auch zum Schäumen Anlaß geben kann. Abgesehen davon, daß sie die Korrosion fördert, beansprucht sie auch die Pumpen sehr.

William Ramsay stellte bei Korrosionsversuchen an Kondensatoren von Schiffen, die im Mersey lagen, fest, daß auch eine zu geringe Wassergeschwindigkeit an den Wassereintrittsseiten der Rohre Korrosion verursachen kann. Er ist der Ansicht, daß diese durch Ansammlung von gasförmigem CO_2 entsteht, der infolge der Erwärmung gerade dort entbunden wird, wo das Wasser in die Rohre tritt.

l) Änderung des Kühlwassers besonders bei neuen Rohren.

Es ist wohl klar, daß neu in den Kondensator eingezogene Rohre am empfindlichsten sind. Nach einiger Zeit entsteht meistens eine Kruste auf ihnen, die bisweilen schützend wirkt und ihre Lebensdauer auf 15—20 Jahre erhöht.

Wenn die Korrosion erst eingesetzt hat, bildet sich solche kaum noch. Die Gründe, warum im einzelnen durch Zutritt von wechselndem Kühlwasser, wie z. B. in gewissen Wasserläufen und Docks, die Rohre angefressen werden, wurden schon in den vorhergehenden Abschnitten besprochen.

m) Schlechte Bauart der Wasserenden.

In doppelendigen Kondensatoren, bei denen das Wasser am Boden eintritt, treten häufig Anfressungen an den Rohrverschraubungen und Rohr-

enden auf, besonders dann, wenn der Bodenraum sehr kurz ist (bisweilen ist er nicht länger als 15 cm). Als Ursache für diese Art von Störungen ist der stürmische Wasserstrom und damit verbundenes Schäumen anzusehen.

n) Schlechte Verschraubungen.

Manchmal werden die Rohrverschraubungen aus 60/40 Messing oder Schraubenmetall gefertigt und geben dann Anlaß zu Korrosionen, weil diese Legierungen weniger widerstandsfähig sind als 70/30 Messing. Auch durch Undichtigkeiten infolge schlechter Verpackung können Korrosionen entstehen, ebenso durch Fremdstoffe, die sich an den Verschraubungen festsetzen (siehe unter f).

o) Zu hohe Temperaturen.

Auch zu warmes Kühlwasser, wie z. B. in den Tropen, beschleunigt die Zerstörung der Kondensatorrohre. Sowohl die Bildung der weißen wie auch der blauen Korrosionsprodukte wird durch höhere Temperaturen gefördert. Örtlich begrenzte Temperaturerhöhung wird gelegentlich durch den Hilfsdampfzustrom hervorgerufen. In Kondensatoren, die mit zu geringem Vakuum arbeiten, tritt natürlich leicht eine zu starke Erwärmung des Wassers ein.

p) Die Gegenwart von Eisensalzen.

Unter gewissen Bedingungen verwandeln sich Eisenoxyde und -hydroxyde in die sehr stark angreifenden Chloride. Gelangen diese in neue Rohre, die noch keinen schützenden Karbonatüberzug haben, so treten leicht örtlich begrenzte Anfressungen auf. Größere Stücke von den Krusten der Wasserzuflußrohre oder der Wasserräume der Kondensatoren können den Anlaß zu solchen Anfressungen geben; das flockige Hydroxyd wird durch den Wasserstrom leicht mit fortgerissen.

q) Eintritt von schlechtem Kühlwasser infolge nicht genügender Trennung des Saugestutzens vom Austrittstutzen.

Dies tritt am leichtesten bei Anlagen an Flußmündungen oder an der Küste auf. Die Sauge- und Abflußleitungen münden meistens nicht weit voneinander ins offene Wasser. Der Saugestutzen ist gewöhnlich nach der Seeseite zu gegen das Eindringen von Schmutz usw. geschützt, der Abflußstutzen dagegen nicht. Sammeln sich nun in dem Ausflußkanal Verunreinigungen z. B. aus Fabrikabflüssen, so können diese unter gewissen Gezeitenverhältnissen in die Saugleitung gesogen werden.

Wir haben nun eine Reihe von Faktoren kennen gelernt, die an den Kondensatorrohren Korrosionen hervorrufen und sie zerstören und haben dabei gesehen, daß sie zum großen Teil weder vom Hersteller noch vom Gebraucher überwacht werden können.

Wollen wir nun versuchen, Schutzmaßnahmen gegen die Zerstörungsvorgänge zu ergreifen, so müssen wir uns der früher gemachten Feststellung erinnern, daß fast immer mehrere Einflüsse gleichzeitig zu den Anfressungen der Rohre beitragen. Da auch kaum in zwei beliebigen Kondensatoren die einzelnen Erreger mit der gleichen Stärke wirken, müssen auch unsere Gegenmaßnahmen in jedem Falle andere sein. Hierzu müssen wir auch, was nur sehr schwer zu erreichen ist, in den einzelnen Kondensatoranlagen alle Faktoren einzeln ermitteln. Sehr oft ist nicht einmal die Wassergeschwindigkeit im Kondensator bekannt. Unter solchen Umständen sind natürlich bei gewöhnlichen Handelskondensatoren die Beurteilungen sehr schwer. Ferner entstehen dadurch Schwierigkeiten, daß vom chemischen Standpunkt aus sehr einfache Schutzmaßnahmen häufig vom technischen Standpunkt aus unausführbar sind. So ist z. B. die Wasserreinigung ein einfaches Schutzmittel, aber es dürfte kaum möglich sein, die riesigen Kühlwassermengen durch Filtration oder chemische Behandlung zu reinigen. Elektrolytische Methoden lassen sich dagegen sehr gut anwenden.

Die folgenden Methoden zur Verhinderung der Korrosion stellen das Ergebnis der bisher gemachten, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen dar:

Verfahren, um die Korrosionen zu verringern.

I. Die Verwendung der bewährten Messinglegierungen.

70Cu 30Zn und 70Cu 29Zn 1Sn oder von arsenhaltigem Kupfer in Verbindung mit:

1. geeigneter Kühlwasserbehandlung;
 - a) physikalisch durch Filtration (im großen Maßstabe nicht praktisch durchzuführen);
 - b) chemische Enthärtung oder Neutralisation;
 - c) elektrolytisch nach dem Harris-Anderson-, Cumberland- und Gush-Verfahren;
2. Behandlung der Rohre:
 - d) Reinigung der Rohre (mechanisch oder durch Säuren);
 - e) Glühen bei mäßigen Temperaturen in oxydierender Atmosphäre;
 - f) Schutz durch unlösliche Salzüberzüge;
 - g) Schutz durch metallische Überzüge von Blei oder sonstigen nicht reagierenden Stoffen wie Lacke, Bakelit.

II. Die Verwendung anderer Legierungen (mit oder ohne Anwendung der Methoden unter 1 und 2).

Die Filtration unter 1a ist nur dann anwendbar, wenn das Kühlwasser aus Kühlwasserbecken ergänzt wird, und die chemischen Methoden unter 1b sind Sache von Wasserfachleuten und nicht der Betriebsingenieure; deshalb soll hier 1c zunächst eingehend erörtert werden:

Elektrolytische Schutzmaßnahmen.

Hierbei wird das Rohrmittel zur Kathode, d. h. zum negativen Pol für einen elektrischen Strom gemacht, der durch Anoden von Zink oder Stahl hervorgerufen wird. Er kann aber auch durch eine Batterie oder einen Motor-generator erzeugt werden. Diese Methode wird sehr viel angewandt. Die einfachste Art besteht in der Anbringung von Zink- oder Stahlschutzplatten in den Wasserenden, die in leitender Verbindung mit dem Kondensator selbst stehen und mit den zu schützenden Rohren im Kühlwasser ein Element bilden. Die Verwendung von Zinkplatten kann kurz erledigt werden: Aus mehreren Gründen sind sie ungeeigneter als Stahlschutzplatten, obwohl Zink einen größeren Spannungsunterschied zeigt; denn sie sind teuer, zeigen leicht ein anderes Potential (Polwechsel), blättern leicht ab und erzeugen leicht schädliche Korrosionsprodukte, die in die Rohre gelangen können.

Die Verwendung von Stahlschutzplatten müssen wir eingehender behandeln. Bei ihrer Anwendung sind mehrere Punkte zu beachten, weil sie sonst wenig oder gar keinen Schutz bieten:

1. Die symmetrische Aufstellung der Platten quer vor und parallel zu den Rohren. In mehrteiligen Kondensatoren müssen sie am Boden jeder Wasserkammer angebracht werden.
2. Anbringung möglichst vieler Platten unter Berücksichtigung dessen, daß die Rohre ausgewechselt werden müssen, und daß der Kühlwasserumlauf nicht behindert wird.
3. Vermeidung von Kurzschluß, d. h. daß die Platten nicht zu nahe an die Rohre kommen.
4. Schaffung von guter, leitender Verbindung der Schutzplatten mit dem Metall des Bodens (es dürfen nicht etwa Rohre fortgelassen werden und an ihrer Stelle Platten angeschraubt werden). Die Platten können auch isoliert angeschraubt werden und dann durch Kabel mit den Wandungen verbunden werden.
5. Rechtzeitige Erneuerung der Platten.
6. Guter, metallischer Kontakt zwischen den Rohren und den Rohrwänden (Stützblechen). Dieser kann durch Einlegen von Ringen aus weichem Metall gefördert werden.

Die Schutzwirkung der Platten reicht für gewöhnlich nicht weiter als etwa 40 cm in die Rohrsysteme hinein. Die Schutzplatten sind also da von Nutzen, wo an den Rohrenden Korrosion (nicht Auswaschungen) auftritt. Häufig versagen sie in der Praxis in ihrer Wirkung, weil sie nicht richtig angebracht sind.

An Stelle von eisernen Schutzplatten hat man auch solche aus Aluminium mit gutem Erfolg verwandt, da diese einen größeren Spannungsunterschied erzeugen.

Noch bessere Wirkungen erzielt man natürlich durch Ströme, die von Batterien oder Dynamos erzeugt werden. Diese liefern durchschnittlich einen konstanten Strom von 3—5 Amp. auf ungefähr 100 qm Oberfläche. Die verschiedenen bekannten Verfahren arbeiten nach diesen Grundsätzen.

Die Einrichtung solcher Anlagen ist sehr viel kostspieliger als die Anbringung der Platten. Auch ihre Wirkung hängt natürlich sehr von der guten oder schlechten Anbringung ab.

In Seewasserkondensatoren spielt sich die Wirkungsweise in folgender Weise ab: Durch Elektrolyse wird eine Kochsalzlösung (Seewasser) zersetzt, und zwar wandern die Natriumionen zur Kathode und die Chlorionen zur Anode. Auch das Wasser wird zerlegt, wobei der Wasserstoff sich an der Kathode, der Sauerstoff sich an der Anode sammelt. Tatsächlich wird an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Chlor frei (Sauerstoff bildet sich wegen seiner hohen Überspannung nicht). Durch Abwandern der Wasserstoffionen wird die Flüssigkeit in der Nähe der Kathode alkalisch durch Wirkung der Hydroxylionen. Es bildet sich um die Kathode herum eine verdünnte Lösung von Ätznatron, die bei den normalen Temperaturen im Kondensator das Messing nur sehr wenig angreift.

Ferner wird das vorhandene Kalziumbikarbonat als Karbonat gefällt und bildet dünne Überzüge auf den Kathoden. Solche Überzüge üben bisweilen eine schützende Wirkung.

Bei der Anbringung elektrolytischer Schutzvorrichtungen ist vor allen Dingen ein Augenmerk darauf zu richten, daß die anodischen Teile gut isoliert werden, und daß kein Kurzschluß an den Wasserenden vorkommen kann, ferner daß keine Umkehrung der Pole eintritt.

Es wird oft behauptet, daß in Kesseln und Kondensatoren durch ordnungsgemäße Anlage elektrolytischer Schutzvorrichtungen alle Korrosionen vermieden würden; das ist ein Irrtum, denn die Korrosionserscheinungen sind zu mannigfaltiger Art, als daß sie sich durch eine Maßnahme alle beseitigen ließen. Diese Tatsache ist durch Laboratoriums- und Betriebsversuche an Land- und Schiffsanlagen erwiesen. Unter gewissen Verhältnissen wird ein sehr wirksamer, in anderen Fällen aber auch nur ein sehr geringer Schutz erreicht. Ein sehr wesentlicher Punkt hierbei ist die Schwierigkeit, die Wirkung des elektrischen Stromes auf die gesamte Oberfläche der Rohre auszudehnen; gewöhnlich erstreckt sie sich nur auf die Rohrenden. Ein Versagen solcher Anlagen kann auch dadurch entstehen, daß infolge der Mischung der kathodischen und anodischen Reaktionsprodukte sich um die Kathode herum keine alkalische Lösung von Ätznatron mehr bildet.

Schlägt die Isolation der Anoden im Betrieb durch oder wird sie sonstwie verletzt, so schließt sich der Strom kurz und übt nur noch zu einem geringen Teil seine schützende Wirkung auf die Rohre aus. Da es in der Praxis sehr schwierig ist, auf die Dauer eine gute Isolation aufrecht zu erhalten, ist hierauf häufig ein Versagen der Anlage zurückzuführen. Auf die Verbesserung und längere Erhaltung der Isolation sind mehrere Patente genommen worden, und der Hauptunterschied zwischen den verschiedenen Typen von Anlagen ist oft in der Art der Isolierung der Anoden zu suchen. Die Anlagen müssen im Betriebe wöchentlich nachgeprüft werden, und man sollte sich solche Anlagen stets nur von fachkundigen, erfahrenen Firmen einrichten lassen.

Wir stellten bereits fest, daß sich die elektrolytische Schutzwirkung entsprechend der Anbringung der Eisenanoden an den Wasserenden nur auf die Rohrstützwände und den vorderen Teil der Rohre selbst erstreckt. Die Tiefenwirkung ist auch von der angewandten Stromstärke abhängig.

Je kürzer die Rohre sind, je geringer die Wassergeschwindigkeit und je mehr die Korrosionszentren an den Rohrenden liegen, desto günstiger ist es für die Schutzwirkung. Zu schmale Wasserenden erhöhen die Kurzschlußgefahr.

F. von Wurstemberger schlägt vor, auf andere Weise eine schützende Wirkung zu erreichen (und hat hierauf auch ein englisches Patent genommen). Er meint, daß die lokalen Korrosionen auf dem Alkaligehalt des Wassers (der die Fällung der basischen Salze bewirkt) beruhen. Um diesen Alkaligehalt zu beseitigen, wird zwischen zwei Eisenelektroden durch Elektrolyse des Seewassers eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung erzeugt, und nur die anodischen Produkte gehen durch die Rohre. Das an der Kathode entstehende Ätznatron gelangt nicht in den Kondensator. Die verdünnte Eisenchloridlösung braucht jedoch nicht durch Elektrolyse, sondern kann auch auf andere Weise erzeugt werden. Der Verfasser hatte keine Gelegenheit, die Anwendung dieser Methode im Betriebe kennen zu lernen. Bei einigen rohen Versuchen wurde jedoch festgestellt, daß Rohre aus Admiralitätsmessing, die zusammen mit mehreren Eisenblechstreifen, die nicht leitend mit den Rohren in Verbindung standen, in warmes Seewasser getaucht waren, weniger zur Bildung von basischem Kupfersalz neigten und von lokalem Angriff geschützt wurden. Das Messing behielt glänzendgelbes Aussehen und wurde nur ganz schwach angegriffen. Dies wurde an einem allgemeinen Rauherwerden erkannt, das an Schrammen u. dgl. besonders deutlich in Erscheinung trat. Hieraus könnte man folgern, daß die Lösung nicht mehr Eisenchlorid enthalten darf, als zur Verhinderung des Ausfallens der Kupfersalze gerade nötig ist. Dies aber kann nur durch den Versuch ermittelt werden. Auf jeden Fall ist die Verdünnung sehr groß, und der Gehalt an Eisenchlorid kleiner als 0,1%. Bewährt sich diese Methode, so ist damit auch die Schwierigkeit, die Mitte der Rohre vor Korrosionen zu schützen, überwunden.

Reinigen der Rohre.

Zuerst sei auf die etwas unbeliebte Art des Ausschleuerns der Rohre mit Drahtbürsten hingewiesen. Sie würde oft sehr nutzbringend sein, wenn man sie sorgfältig ausführte. Leider läßt sich diese Schutzmaßnahme nur selten anwenden, weil die räumlichen Verhältnisse es nicht gestatten. Die Kondensatoren müssen dazu natürlich aufgenommen werden. Auch wenn die Rohre nicht vollständig verstopft sind, sollte man doch alle Ablagerungen wie Koks, Ziegelstein, Holzsplitter, Kräuter usw. aus den Rohren und von den Verschraubungen entfernen. Da sie bisweilen auch beim Durchströmen des Wassers in fester leitender Verbindung mit den Verschraubungen bleiben, kann von ihnen ein Angriff ausgehen.

Eine andere Methode ist die Reinigung der Rohre durch Säuren und, wenn nötig, darauffolgendes Ausbürsten. Hierzu ist folgendes zu sagen: Manche Fremdstoffe lösen sich leicht in verdünnten Säuren, während das Messing von ihnen nur sehr schwach angegriffen wird.

Auf diese Weise kann zweifellos mancher lokale Angriff verhindert oder zum Stillstand gebracht werden. Bei der Beschaffung und Anwendung solcher Säuren sind auch keine großen Schwierigkeiten zu befürchten, da es

ja im Handel schon solche Mittel gibt, die zur Entfernung von Krusten in Kondensatoren dienen. Und doch werden noch Einwendungen gegen die Verwendung von Säuren gegen Fremdstoffe gemacht. Bei hartem, karbonathaltigem Wasser wird sich in kurzer Zeit nach dem Abbeizen eine schützende Kruste wieder bilden.

In Brack- und Seewasser bilden sich höchstens mal an den Rohrenden Kalziumkarbonatkrusten; statt dessen bildet sich in solchen Rohren ein zusammengesetzter Niederschlag, der aus Kalziumsulfat und -karbonat, basischen Kupfer- und Zinkkarbonaten, Chloriden und den Oxyden und Hydroxyden dieser beiden Metalle besteht. In den verschiedenen Rohren und auch in ein und demselben Rohr wechselt die Zusammensetzung sehr. Auch wechseln die Beimengungen des Wassers mit der Zeit und mit den Temperaturen, so daß die Krusten bald korrodierend, bald schützend wirken können.

Schon sehr dünne Schichten, die nicht stärker als $\frac{1}{3}$ mm sind, können einen guten Schutz bieten. Sie enthalten dann gewöhnlich viel Kalziumsulfat oder -karbonat. Da der Gehalt an Kalziumsulfat im Seewasser sehr gering (weniger als 0,1%) ist, bilden sich solche Überzüge sehr langsam.

Ausnahmsweise kann solcher Überzug die ganze Rohroberfläche gleichmäßig bedecken. Es dürfen aber dann vorher keine örtlich begrenzten Anfressungen stattgefunden haben. Solche Stellen bleiben sonst von dem Überzuge frei.

Da bei der Säurebehandlung auch diese Schutzüberzüge von Kalzium- und anderen Karbonaten zerstört werden, werden die Rohre stets von neuem der Gefahr ausgesetzt, daß sich neue lokale Anfressungen bilden. Die alten Korrosionen werden durch Reinigung zwar zum vorübergehenden Stillstand gebracht, und man hofft, daß die Neigung zu neuen Anfressungen gemildert wird, aber die Möglichkeit, daß sie von neuem beginnen, gerade an den durch Ausfressungen schon schwächer gewordenen Stellen, bleibt doch bestehen. Was eintritt, ist dem Zufall überlassen.

Häufig wird gegen die Säurereinigung der Einwand erhoben, daß das Rohrmaterial durch die Säure stark angegriffen wird. Dies ist jedoch nicht zu befürchten, wenn kalte Säurelösungen angewandt werden, die nicht stärker sind, als gerade zur Auflösung der Ablagerungen nötig ist, und die Säure nicht lange in den Rohren bleibt.

Aus der Praxis standen dem Verfasser keine Erfahrungsangaben über die Säurebehandlung korrodierter Rohre zur Verfügung; er hielt jedoch die Behandlung dieser Frage mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der Krustenbildungen für angebracht.

Glühen in oxydierender Atmosphäre bei niedrigen Temperaturen.

Nach Ansicht des Verfassers ist es erwiesen, daß schwaches Erwärmen auf etwa 350° C so günstige Wirkung hat, daß man dieses für 70/30 Messing, für 70/29/1 Rohre und vielleicht auch für Kupfer mit Arsengehalt in ausgedehntem Maße anwenden sollte.

Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß so behandelte Rohre unter ganz besonders ungünstigen Bedingungen doch angegriffen werden, aber bei

weniger ungünstigen Verhältnissen, bei denen unbehandelte Rohre sicher zerstört würden, zeigt sich die gute Wirkung dieses Verfahrens. Die Herstellungskosten werden nur ganz unbedeutend erhöht. Man sollte den Liefervorschriften hinzufügen: Schlußbehandlung durch Erwärmen auf $350^{\circ} \pm 25^{\circ} \text{C}$ in oxydierender Atmosphäre ohne nachfolgendes Abklopfen der Rohre.

Schutz durch unlösliche Schutzüberzüge.

Da Karbonatablagerungen öfter eine gute Schutzwirkung ausüben, ist es erklärlich, daß man versucht hat, solche Überzüge künstlich zu erzeugen, bevor die Rohre in Gebrauch genommen werden.

Es sind in dieser Richtung viele Versuche gemacht, ohne jedoch ganz zum Ziel zu gelangen. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß die Erzeugung zu lange dauert. Um einen wirklich widerstandsfähigen Überzug zu bekommen, muß er sehr langsam niedergeschlagen werden — im Verlauf von mehreren Monaten —; dies aber ist zu kostspielig. Man hat verschiedene Arten von solchen Überzügen ausprobiert, aber, wenn sie nicht ganz langsam niedergeschlagen wurden, zeigten sie die sonderbarsten Folgeerscheinungen. Zuerst übten sie eine gute Schutzwirkung aus, dann aber wurden sie porös und bildeten Blasen. Schließlich platzten diese, und das unterliegende Metall fiel einem schnellen Angriff zum Opfer. Die an solchen Stellen einsetzende Zerstörung scheint auf der Bildung von Lokalelementen zu beruhen und hat große Ähnlichkeit mit den Lochartigen Anfressungen beim Fehlen solcher Schutzschichten. Indessen können wir hoffen, daß bei weiterer Prüfung dieser Vorgänge noch bessere Ergebnisse in dieser Richtung erreicht werden.

Schutz durch metallische Überzüge.

Eine auch jetzt schon brauchbare Schutzmaßnahme ist das Verbleien der Rohre. Während des Krieges soll die deutsche Flotte solche Rohre, die mit einer Bleilegierung oder reinem Blei überzogen waren, mit gutem Erfolg verwandt haben. Um einen gleichmäßigen Schutz zu gewährleisten, darf die Schicht nicht zu dünn sein. Sehr dünne Schichten, die bei makroskopischer oder mikroskopischer Betrachtung ganz dicht zu sein scheinen, können nach einiger Zeit im Betrieb porös werden. Das Wasser dringt dann durch, und das Blei löst sich in kleinen Stückchen ab. Es lassen sich aber technisch auch dickere Überzüge gut erzeugen, so daß der Verbleiung praktisch nichts im Wege steht, wenn sie verlangt wird. Man tut gut daran, sie bei nicht allzu großer Wassergeschwindigkeit anzuwenden.

Verwendung von Rohren aus besonderem Werkstoff.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich hauptsächlich auf 70/30 Messing und auf Rohre aus Admiralmessing. Wir wollen nun noch die Verwendung anderer Legierungen besprechen.

Hierbei müssen wir vor allem die Beschaffenheit des Kühlwassers berücksichtigen. Zunächst soll eine rohe Einteilung der im Betriebe vorkommenden Wasserarten vorausgeschickt werden, die jedoch auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen kann, weil sie nur nach dem guten und schlechten Verhalten von Rohrmaterial aufgestellt ist, das dem Verfasser vorlag:

1. Wasser, das wenig oder gar keine Chloride, aber viel Kalziumsalze enthält und hohe vorübergehende Härte hat (London).

2. Wasser, das wenig oder gar keine Chlorid und wenig Kalziumsalze enthält und weich ist, aber viel CO_2 enthält (Vyrnwy-See und Australische Wässer).

3. Wasser mit hohem Gehalt an Chloriden und wenig CO_2 (Seewasser).

4. Wasser mit mäßigem Chloridgehalt, aber zeitweise großen Mengen von gelöstem CO_2 (Flußmündungswasser, Tynemündung).

Diese Wasserarten sind alle ziemlich neutral oder ganz schwach alkalisch.

5. Wasser, das auf Methylorange saure Reaktion zeigt, aber nur wenig freie Salz- und Schwefelsäure enthält (gewisse Kanal- und Werftwässer). Der Säuregehalt stammt wahrscheinlich von schwefliger Säure her (Pyrite) oder von irgendwelcher Säurebildung und tritt nur von Zeit zu Zeit auf.

Das Wasser aus Kühltürmen kann in dieser Einteilung keine Aufnahme finden, weil sein Salzgehalt zu stark wechselt.

Zu 1. Das unter 1. genannte Wasser greift Messinglegierungen kaum an, und Kondensatorrohre halten sich jahrelang darin. Man braucht eben nur 70/30 Messing oder Admiralitätsmessing zu verwenden.

Zu 2. Das unter 2. genannte Wasser wird in England im allgemeinen zuvor behandelt, um den Kalziumgehalt zu erhöhen. Denn, wenn dies nicht geschieht, so greift es, besonders wenn Spuren von Chloriden darin sind, Messingrohre heftig an. In solchen Fällen ist es ratsam, das Messing durch Zink- und bleifreie Legierungen zu ersetzen.

Zu 3 und 4. Das unter 3. und besonders das unter 4. genannte Wasser ruft die meisten Störungen hervor und für sie muß an Stelle von Messing noch eine widerstandsfähigere Legierung gefunden werden. Zunächst tut man gut, Admiralitätsmessing zu verwenden, versagt dies Metall, so versuche man eine Messinglegierung mit 2% Blei oder auch ein Kupfer-Zinn- oder 80/20 Kupfer-Nickellegierung (hartgezogen), aber gerade für diese Verwendung wäre eine neue Legierung sehr erwünscht.

Zu 5. In dem unter 5. genannten Wasser werden die Rohre im allgemeinen gleichmäßig dünner, ohne daß örtlich begrenzte Anfressungen auftreten. Statt der Messinglegierungen sollte man hier arsenhaltige Kupferrohre nehmen oder, was noch besser ist, solche aus 80/20 Kupfer-Nickel. Die Wassergeschwindigkeit muß möglichst niedrig gehalten werden.

Im allgemeinen sind außer Messing und arsenhaltigem Kupfer nur wenig andere Legierungen als Werkstoffe für Kondensatorrohre versucht worden. Von den erprobten Legierungen bestanden die meisten aus Kupfer mit Nickelzusatz.

Die Anwendung von Nickel ist (soweit es nicht zu teuer ist) überall da günstig, wo das Wasser Chloride enthält. Die sonst üblichen Legierungen bilden in solchem Wasser ihre Chloride, und diese sind meistens sehr gefährlich für Korrosionen. Man kann also sagen, daß solche Metalle ihre Zerstörungserreger selbst erzeugen. Sowohl das Kupro- wie das Kuprichlorid wirken stark korrodierend, sowohl auf Kupfer als auch auf Messing. Im Vergleich

hierzu ist Nickelchlorid ein ganz unschuldiges Salz. Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß es vorteilhaft wäre, in den Legierungen recht viel Kupfer durch Nickel zu ersetzen. Auch das Zink läßt sich ganz oder teilweise durch Nickel ersetzen, wodurch man eine dem Neusilber ähnliche Legierung erhält.

Soweit dem Verfasser bekannt ist, ist der Kondensatorrohrwerkstoff mit dem höchsten Nickelgehalt: das Monelmetall. Vor einigen Jahren berichtete Shaw Sparrow über die in Amerika hiermit angestellten Versuche. Die Rohre enthielten 69% Nickel, 28% Kupfer und 3% andere Metalle (Eisen u. dgl.). Shaw Sparrow kommt zu dem Schluß, daß Monelmetall in Salzwasser nicht korrosionsbeständig ist. Seinem Bericht sind Bilder von Rohren beigelegt, die nach einem Jahr und acht Monaten Betriebsdauer ganz arg angefressen sind, desgleichen auch von Rohren, die nur elf Monate nur in Seewasser eingetaucht waren. Diese Ergebnisse sind allerdings sehr entmutigend, aber man darf wohl annehmen, daß die 3% Beimengungen anderer Metalle, vor allem des Eisens, die Hauptschuld an dieser geringen Beständigkeit tragen. Was sonst die Säurebeständigkeit des Monelmetalls betrifft, so ist sie recht gut.

Außerdem wurden mit einer 20% Nickel enthaltenden Kupfer-Nickellegierung ausgedehnte Versuche angestellt. In Amerika kam diese Legierung unter dem Namen Benedictmetall in den Handel. Es hat die hervorragende Eigenschaft, sich ohne Zwischenglühung vom Hohlgußkörper bis zum Rohr ziehen zu lassen und hat solche Festigkeit, daß man auch an der Wandstärke etwas sparen kann.

Sowohl in England wie in Amerika hat man mit diesen hartgezogenen Kupfer-Nickel-Rohren in Küstenanlagen gute Erfahrungen gemacht. Auch in der amerikanischen Marine wurden umfangreiche Versuche damit gemacht und über die Ergebnisse günstig berichtet.

Diese Rohre haben offenbar noch eine große Zukunft. Sie sind zwar nicht vollkommen beständig in Seewasser, aber doch längst nicht so empfindlich wie Messinglegierungen. Sie werden jetzt auch in England hergestellt. Dort, wo fortwährend Zerstörungen an den gewöhnlichen Messingrohren auftreten, sollte man einmal den Versuch mit diesem Metall machen. Es hat auch noch als Schrott einen hohen Wert. Es besteht allerdings Grund zu der Annahme, daß sehr hohe Kühlwassergeschwindigkeiten (über 2,5 m in der Sekunde) für solche Rohre nicht günstig sind.

Man hat auch Rohre mit 5 und 10% Nickel hergestellt, aber für Seewasser und für Küstenanlagen scheint doch der höhere Nickelgehalt vorzuziehen zu sein. Für manche Süßwassersorten mag auch der geringere Nickelgehalt genügen.

Auch Aluminium-Kupferrohre, die bis zu 8% Aluminium enthielten, hat man verschiedentlich erprobt. Obwohl die hieraus gefertigten Rohre gegen See- und Brackwasser nicht zuverlässig sind, so soll ihr Verhalten, weil es für gewisse Korrosionserscheinungen charakteristisch ist, kurz erörtert werden.

Wird ein Stück einer solchen Legierung mit 8% Aluminium ganz in Seewasser eingetaucht, so wird es so wenig angegriffen, daß man glauben sollte, es wäre selbst in Monaten oder Jahren unangreifbar. Wird es aber

nur halb eingetaucht, so findet in der Wasserlinie ein starker Angriff statt. Die Anfressungen bilden keinen geschlossenen Ring, sondern sind lückenhaft. Gewöhnlich gibt man als Ursache hierfür die depolarisierende Wirkung der Luft an, aber die Erklärung genügt nicht. In Wirklichkeit geht der Angriff von Korrosionsprodukten aus, die sich an diesen Stellen festsetzen. Verhindert man dies, so unterbleibt auch der Angriff. Die chemische Wirkung der Luft verstärkt die Bildung solch schädlicher Produkte.

Obschon der oberflächliche Angriff solcher Rohre nur sehr gering ist, so ist er doch vorhanden, und die entstehenden Korrosionsprodukte schwimmen auf und setzen sich in der Wasserlinie ab. Sammeln sich die Produkte nur sehr langsam an, so dauert es auch lange, bis der Wasserlinienangriff einsetzt. Hat er erst begonnen, so frißt er sehr schnell weiter.

Wird das Rohr bei der Prüfung horizontal ins Seewasser gelegt, so können sich die zerstörenden Produkte leicht an einem Ende des Rohres sammeln und das Rohr schnell zerstören, wenn sich nicht vorher eine schützende Kruste gebildet hat.

In der Praxis wurde beobachtet, daß sich die Rohre entweder recht gut oder ganz schlecht hielten. Sie sind eben ganz unzuverlässig in ihrer Haltbarkeit, und man sollte sie deshalb gar nicht verwenden.

In den letzten Jahren ist es gelungen, Kupfer-Zinnlegierungen zu Kondensatorrohren zu ziehen. Mit Rohren aus 5%iger Phosphorbronze und 9%iger Zinnbronze sind auch Erprobungen ausgeführt. Die ersteren verhielten sich in Seewasser nicht gut, und die letzteren waren auch nicht besser in ihrem Verhalten als Rohre aus Admiralitätsmessing. Zu empfehlen ist ihre Verwendung vielleicht in Wasserarten, die das Zink besonders stark angreifen.

Außer mit Zinn- und Bleizusätzen zum Messing ist mit Dreistofflegierungen nicht viel gearbeitet. Neusilberlegierungen sind gelegentlich versucht worden, sie zeigten hierbei nur sehr geringen allgemeinen oder gleichförmigen Angriff, aber neigten sehr zu örtlich begrenzten Anfressungen. Die augenblicklich in Untersuchung befindlichen Kupfer-Nickel-Aluminiumlegierungen scheinen aussichtsreicher zu sein. Auch Kupfer-Nickel-Manganlegierungen werden geprüft.

Es ist anzunehmen, daß viele solcher Dreistofflegierungen vorzügliche mechanische Eigenschaften haben, um Kondensatorrohre aus ihnen zu machen, aber nur in wenigen Fällen werden sie genügend korrosionsbeständig sein. Es wird zur Zeit daran gearbeitet, die geeigneten Legierungen herauszufinden.

Schlußbemerkung.

1. Unter normalen Verhältnissen ist stets 70/30/1 Messing (Admiralitätslegierung) verwendbar, mit Ausnahme der auf S. 101 u. ff. angegebenen Fälle.

2. Rohre, in denen unter Garantie weniger als 0,1% Eisen enthalten ist, sind vorzuziehen.

3. Lassen die Betriebsverhältnisse starken Angriff erwarten, so sollte man besonders 3stündiges Erwärmen auf $350^{\circ} \pm 25^{\circ}$ C in oxydierender Atmosphäre verlangen. Die Rohre dürfen nach der Behandlung nicht abgeklopft werden.

4. Sobald sich Korrosionen erst entwickelt haben, ist es im Betrieb schwer, — auch durch elektrolytische Schutzmaßnahmen — sie aufzuhalten. Neue Rohre sind am empfindlichsten. Deshalb muß man Sorge tragen, daß sich neue Rohre nicht verstopfen und so oft wie möglich gereinigt werden. Später ist das Reinigen nicht mehr so oft nötig.

5. Stahlschutzplatten müssen, wenn sie verwandt werden, mit neuen Rohren zusammen eingesetzt werden.

6. Bei der Anwendung von irgendwelchen elektrolytischen Schutzmaßnahmen müssen die Rohre mit weichen Metallringen verpackt werden.

7. Bevor man elektrolytische Schutzvorrichtungen mit Fremderregung (Batterie oder Generator) anlegt, ist es zweckmäßig festzustellen, ob überhaupt starke Anfressungen auftreten. Man sollte diese Maßnahme gleich bei neuen Rohren anwenden und sie ohne Unterbrechung in Betrieb halten. Die Einrichtung erfordert sorgfältige Überlegung und ist von Fachleuten anzulegen. Umpolungen müssen verhütet werden.

8. Undichte Verschraubungen der Rohre rufen an diesen und an den Verschraubungen Korrosionen hervor.

9. Hilfsdampfleitungen dürfen nicht direkt in den Kondensator münden, sondern schon vorher in die Hauptdampfleitung.

10. Änderungen der Kühlwassergeschwindigkeit führt Rohrschäden herbei. Ohne die Gründe hierfür genauer angeben zu können, wird empfohlen, beim Auftreten solcher Schäden hierüber Erprobungen anzustellen. Bei geringem Vakuum versuche man zunächst die Wassergeschwindigkeit zu erhöhen, aber nicht über 2 m in der Sekunde; sonst gehe man erst mit der Geschwindigkeit herunter. Bei Rohren aus arsenhaltigem Kupfer ist festgestellt, daß bei Geschwindigkeiten von mehr als 3 m in der Sekunde wesentlich stärkere Zerstörungen auftreten, und dies wird wahrscheinlich bei anderen Rohren ähnlich sein.

11. Da sich Korrosionen infolge von Schaumbildung besonders leicht entwickeln, ist diese möglichst zu verhindern, z. B. durch gutes Abdichten der Rohrleitungen und Pumpenanlagen gegen Lufttritt. Ölhaltiges Wasser ist besonders gefährlich.

12. Neue Rohre sind besonders vor schlechtem, fauligem Wasser zu schützen.

Literaturübersicht:

- Die Berichte des Korrosionsausschusses des Institute of Metals.
 The Transactions of the Faraday Society, **11**, 1915—16.
 The Journal of the Institute of Metals, 1913, **10**, 13, 304; 1914, **11**, 235, 1915, **14**, 189.
 The Journal of the Society of Chemical Industry 1915, **34**, 258.
 The Proceedings of the Institute of Civil Engineers 1903, **154**, 138.
 The Engineer, 1898, **85**, 363.
 The Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers, 1910, **283**, 283.
 The Journal of the American Chemical Society, 1915, **37**, 2064.
 The General Electric Review, 1914, xvii, 9.
 The Electric Railway Journal, 1918, **52**, 7.
 The Engineer, 1907, 104.
 Review de Metallurgie, 1921, Nov.

„In dem vorstehenden Bericht des Korrosionsausschusses werden die Ergebnisse außerordentlich vieler praktischer Erfahrungen wiedergegeben. Die genaueren Untersuchungen über die bei der Korrosion der Kondensatorrohre vor sich gehenden Reaktionen und ihrer Ursachen trugen wesentlich zur Beseitigung des Glaubens bei, daß allein die Entzinkung die größte Gefahr für das Rohrmittel wäre. In unserer deutschen Facharbeiten auf diesem Gebiete finden wir zahlreiche recht eingehende Arbeiten, die sich mehr mit den in Deutschland vorliegenden Betriebsbedingungen befassen.“

(Siehe Literaturangaben im Anhang.)

Teil III.

Die Bekämpfung der Korrosion.

10. Kapitel.

Die Reinheit der Metalle und ihre Verarbeitung — die Formgebung bei Anfertigung von Werk- stücken und bei Konstruktionen usw.

Die meisten Schutzmaßnahmen sind nicht imstande, die Korrosionen dauernd zu verhindern, und keine unter ihnen kann z. B. die Neigung des Eisens zu rosten beseitigen. Manche Schutzstoffe werden ihrerseits an Stelle des zu schützenden Eisens zerstört und müssen rechtzeitig wieder von neuem angewandt oder aufgetragen werden, um einen länger dauernden Schutz zu gewähren. Zwei Wege gibt es nur die Metalle zu schützen: 1. die Oberfläche des Metalles gegen die korrodierenden Einflüsse abzuschließen und 2. die korrodierenden Stoffe ganz aus der Nähe der Metalle zu verbannen.

Oft kann man die Anwendung von Schutzüberzügen vergleichen mit dem Abschließen eines Hauses, in das der Dieb schon eingedrungen ist. An der schwächsten Stelle weiß er schon seinen Ausgang zu finden. Stellen wir uns unter der Behausung den schützenden Überzug vor, so folgt daraus, daß dieser in allen seinen Teilen stark genug sein muß, um den Dieb, d. i. den Korrosionserreger, nicht heraus zu lassen. Bricht er an einer schwachen Stelle aus, so nimmt er das Material mit.

Wenn es uns auch heute noch nicht möglich ist, einen Werkstoff herzustellen, der bei guten mechanischen Eigenschaften vollkommen unangreifbar ist, so dürfen wir doch hoffen, daß es jemals gelingen wird. Wir sind auch heute schon gegen frühere Zeiten auf diesem Wege vorwärts gekommen. Haben wir dies Ziel erst erreicht, so werden damit ungeheuerere Mengen an Zeit, an Arbeit und an Stoffen gespart, die heute der Hintanhaltung der Korrosion geopfert werden.

Wir können bei der Bekämpfung folgende Schutzarten unterscheiden:

1. Oxydische und nichtmetallische Überzüge.
2. Metallische Überzüge.
3. Farben- u. dgl. Anstriche.
4. Wasserreinigungsmaßnahmen.
5. Elektrolytische Schutzmaßnahmen.

Durch die unter 1—3 aufgeführten Mittel wird die Oberfläche der Metalle vor den Korrosionseinflüssen abgeschlossen. Sie werden im weitesten Maße bei Bau- und anderen metallischen Werkstoffen angewandt. Durch die Maßnahmen unter 4. und 5. werden die korrodierenden Einflüsse beseitigt oder vernichtet. Ihre Anwendung ist in Sonderheit auf die verschiedenen Teile der Kraft- und Dampfanlagen beschränkt.

Die grundlegendste Vorsorge, die man gegen die Zerstörung der Metalle treffen kann, besteht in der sorgfältigen Überwachung ihrer Herstellung. Leider ist dies in der Praxis nicht leicht auszuführen. Dadurch, daß man den Unreinigkeiten den Zutritt verwehrt, daß man die Legierungsbestandteile gleichmäßig vermischt und richtige Wärmebehandlung anwendet, läßt sich die Korrosionsbeständigkeit des Eisens und des Stahls ganz wesentlich heben, weil auf diese Weise recht homogene Werkstoffe erzeugt werden. Die Sucht, immer mehr Tonnen zu fabrizieren, trägt die Hauptschuld an der Verschlechterung des in den Handel kommenden Stahls und Eisens. Durch die Schnellfabrikation werden die Metalle porös, ungleichmäßig, sie nehmen Gase und andere Verunreinigungen auf; hierdurch entstehen Spannungen und Seigerungen verschiedenster Art, so daß die Werkstoffe erheblich an ihrer Korrosionsbeständigkeit einbüßen. Durch sorgfältige Überwachung der Herstellungsvorgänge und der nachfolgenden Bearbeitung und durch Ausglühen kann man hier helfend eingreifen. Aus Sparsamkeitsgründen sieht man jedoch meistens von der Anwendung dieser Mittel ab, wenn die mechanischen Eigenschaften sie nicht gerade verlangen, weil man sich sagt, daß die Werkstücke, bevor sie in Gebrauch kommen, doch mit einem Schutzüberzug (Anstrich) versehen werden. Bisweilen mag man mit dieser Begründung wohl recht haben. Aber wieviele Werkstücke können beim Gebrauch nicht mit solchen Schutzüberzügen versehen werden, weil diese nach kurzer Zeit wieder abgerieben werden. An den Innenflächen von dampfführenden Rohrleitungen und Kesseln sind sie aus anderen Gründen unzulässig. Hier lassen sich die Werkstoffe nur durch die Güte und Gleichmäßigkeit ihres Gefüges schützen. Dieses aber liegt ganz in den Händen der Erzeuger.

Wir dürfen unsere heutigen Produkte nicht mit denen früherer Zeiten vergleichen, denn die Gebrauchsbedingungen waren in früherer Zeit ganz andere als heute, vor allem in den Industriegegenden. Die atmosphärischen und sonstigen Verhältnisse sind soviel ungünstiger, daß auch das beste Material aus alten Zeiten heute durch Schutzüberzüge geschützt werden müßte, und dann wäre es noch sehr fraglich, ob es den modernen, mechanischen Ansprüchen genügen würde. Wenn wir also das Material doch vor äußeren Angriffen künstlich bewahren müßten, so erübrigt es sich, die Frage zu erörtern, ob es Zweck hätte, zu den alten, langsamen Fabrikationsmethoden zurückzukehren. Oft tritt die Verringerung der chemischen Widerstandsfähigkeit infolge der mechanischen Beanspruchung ein. Wird z. B. ein Metall über seine Elastizitätsgrenze beansprucht, so werden dadurch die elektrolytischen Zerstörungsvorgänge erleichtert.

Auch auf die Konstruktionsformen ist großer Wert zu legen. Besonders an Bauwerkstoffen bietet sich hierbei Gelegenheit, Vorsorge dafür zu treffen, daß die Konstruktion längere Lebensdauer erhält. Diese Vorsorge besteht nicht allein darin, daß die Gelegenheiten zur Entwicklung übler Korrosionen

durch die Formgebung vermindert werden, sondern auch darin, daß man günstige Verhältnisse zur Aufbringung von Schutzüberzügen schafft. Winkel und Höhlungen, in denen sich Feuchtigkeit und Regen sammeln können, müssen nach Möglichkeit immer vermieden werden. Bei großen Konstruktionen ist dies oft sehr schwierig. Aber es besteht die große Gefahr, daß solche Korrosionsnester an Stellen liegen, wo sie die ganze Konstruktion sehr schwächen und gefährden können, während das Metall des Werkstückes im großen und ganzen noch in tadellosem Zustand ist. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß Anfressungen an den Enden der Stehbolzen und Zugstangen für diese geradezu lebensgefährlich sind, und doch finden wir meistens, daß diese Stellen für den Arbeiter bei der Erneuerung des Anstrichs besonders schwer erreichbar sind. Die gebildeten Korrosionsprodukte lassen sich dann auch schwer abkratzen, und die neue Farbe wird auf die alte Rostschicht, die obendrein meistens feucht ist, gestrichen. Unter solchen Verhältnissen hat der beste Farbanstrich keinen Zweck, denn die Korrosionen fressen unterher weiter, der Rost sprengt die Farbschicht und stößt sie, so daß in kurzer Zeit dieselben Verhältnisse wieder vorliegen wie vor dem Anstreichen.

Beim Entwurf muß darauf Bedacht genommen werden, daß man zum Nachsehen, zum Reinigen und zum Anstreichen an jedes Teilchen des Gegenstandes gut herankommen kann. An größeren Bauten sollte man alle unnötigen Verzierungen weglassen, um das Reinigen und Anstreichen zu erleichtern. Beim Reinigen muß sowohl die alte Farbe wie auch der Rost entfernt werden. Gerade der letzte Punkt wird häufig nur wenig oder gar nicht beachtet.

Wenn irgend möglich muß vermieden werden, daß sich zwei verschiedenartige Metalle oder auch verschiedene Arten ein und desselben Metalls leitend berühren. Die Erklärung für diese Warnung ergibt sich aus der absichtlichen Anwendung von Schutzmetallen. Zum Schutz des Eisens wird gewöhnlich das billige und leicht zu ersetzende Zink verwandt, weil es auch so sehr viel unedler als das Eisen ist. Durch unbeabsichtigte und falsche Anwendung solcher galvanischen Wirkungen können natürlich die Korrosionen sehr verstärkt werden. Hierbei fällt ins Gewicht, daß die meisten Metalle und Legierungen, die mit Eisen zusammen verarbeitet werden, edler als dieses sind und daher korrosionsfördernd wirken. Es gibt auch kaum zwei Eisenarten, die ein gleiches Potential haben.

Wenn es die mechanischen Anforderungen erlauben, so sollte man auf diese Betrachtungen in der Praxis Rücksicht nehmen. Vom Standpunkt des Korrosionschemikers ist es auch keineswegs vorteilhaft, daß die Mäntel der Kondensatoren aus Gußeisen, die Rohre aus Messing und die Rohrbleche aus irgendeiner anderen Kupferlegierung gemacht werden, oder daß Kesselbleche durch Nietten aus anderem Metall miteinander vernietet werden.

Sehr oft läßt es sich ganz genau feststellen, welches der wirksamste Korrosionsfaktor bei der Zerstörung von Metallen ist. Dann sollte man auch die Werkstoffe aussuchen, die diesem Faktor am besten widerstehen. Ähnlich muß man bei der Wahl von Schutzüberzügen vorgehen. So sollte man z. B. stets Zinküberzüge vermeiden, wo mit dem Angriff von Säuren zu rechnen ist.

11. Kapitel.

Oxydische und nichtmetallische Schutzüberzüge.

Das Barff-Verfahren. Die Schutzwirkung des schwarzen oder magnetischen Eisenoxydes (Oxyduloxyd) ist seit vielen Jahren bekannt. Der Franzose Lavoisier wies schon auf seine Beständigkeit hin, und Faraday stellte fest, daß die Überhitzerrohre durch solche Überzüge gegen Angriff geschützt wären. Ähnliche Beobachtungen veranlaßten Professor Barff dazu, solche Überzüge künstlich zu erzeugen, und im Jahre 1876 nahm er ein Patent auf sein Verfahren. Dies bestand darin, daß er Dampf, der auf 540° C überhitzt war, in geschlossenen Öfen oder in Retorten, die auf 1000° C erhitzt wurden, über das Eisen leitete.

Das Bower-Barff-Verfahren. Seit langem kennt man das Bläuen des Eisens in der Hitze durch molekulare oder trockene Oxydation ohne Verwendung von Dampf. Dies benutzte Bower, um die Anwendung von Dampf ganz zu vermeiden. Zunächst hatte er damit keinen Erfolg, weil sich bei längerer Behandlung außer dem Oxyduloxyd auch rotes Oxyd bildete. Um dies zu vermeiden, versuchte er, das gebildete Oxyd durch Generatorgas zu reduzieren. Sein Verfahren bestand dann in 40 Minuten langem Erhitzen in Luft und darauffolgendem 20 Minuten langem Erhitzen in Generatorgas abwechselnd, solange bis der Überzug die gewünschte Dicke erreicht hatte. Später erwarb Bower das Barff-Patent und es entstand das Bower-Barff-Verfahren in folgender Form: die Metallteile werden zuerst 20 Minuten unter Überleiten von überhitztem Dampf auf etwa 900° C in geschlossenen Retorten erhitzt. Hierbei bilden sich Oxyduloxyd und Oxyd. Dann wird der Dampfstrom abgestellt und statt dessen Generatorgas zugesetzt, das nun das Oxyd ebenfalls zu dem schwarzen Oxyduloxyd reduziert. Um die nötige Stärke der schützenden Schicht zu bekommen, müssen diese Prozeduren mehrmals nacheinander vorgenommen werden. Zum Schluß werden die Eisenteile noch unter Verwendung von Paraffin mit einer gut aussehenden, schwarzen Farbschicht versehen. Man könnte sagen, daß die Bildung des roten Oxyds zu unseren bisherigen Auffassungen in Widerspruch steht. Sie läßt sich aber durch die Anwendung von so außerordentlich hohen Temperaturen bis zu 1000° C erklären. Bei diesen Temperaturen wird wahrscheinlich der Dampf beim Überleiten über das Eisen zerlegt und bildet soviel Sauerstoff, daß das vorher gebildete Oxyduloxyd zum Teil in Oxyd übergeführt wird.

Durch diese Verfahren bekommt das Eisen einen recht dauerhaften Schutzüberzug, der es besonders gegen Säuredämpfe und wie allgemein behauptet wird, auch gegen Seewasser schützt. Ihre Anwendung ist jedoch recht begrenzt. Erstens lassen sich nur einfachere und nicht zu große Gegenstände in den Retorten unterbringen, und zweitens lassen sich nur solche Teile auf diese Weise behandeln, bei denen es nicht auf besondere mechanische Festigkeitseigenschaften ankommt. Vergütetes Material läßt sich natürlich nicht mehr so behandeln, ebensowenig Werkstücke, bei denen es auf genaue Innehaltung der Dimensionen ankommt. Die fertig behandelten Gegenstände

lassen sich nachher nicht mehr in andere Formen bringen, weil der oxydische Überzug dabei reißen und abblättern würde. Das Verfahren ist ziemlich kostspielig und wird aus den angeführten Gründen nicht allzu häufig angewendet.

Das magnetische Oxyduloxyd ist sehr viel edler als das Eisen selbst, und es muß darauf hingewiesen werden, daß alle Schutzüberzüge, die diese Eigenschaft haben, mit Vorsicht anzuwenden sind. Alle Überzüge, gleichgültig ob sie ein positiveres oder negativeres Potential als das darunterliegende, zu schützende Metall haben, verlieren ihre Fähigkeit zu schützen, sobald sie keine geschlossene Decke mehr bilden, d. h. wenn sie rissig werden. Sobald die Oxyduloxyschicht an einer Stelle unterbrochen wird, so daß Feuchtigkeit zutreten kann, wird die Korrosion ganz bedeutend verstärkt. Ist der schützende Stoff negativer als das Eisen, so wird bei Verletzung der Schicht und dem Zutritt von Feuchtigkeit zwar das Eisen nicht durch die Elementbildung aufgezehrt, sondern eher geschützt, aber der Schutzüberzug wird durch die galvanische Wirkung schnell zerstört. Dies können wir recht gut bei der Anwendung des elektronegativen Zinks beobachten, das gegen manche chemischen Stoffe noch empfindlicher ist als Eisen und Stahl. Ist also ein eiserner Gegenstand mit einem porösen Zinküberzug versehen, so sehen wir, wie das Eisen dadurch, daß es durch Rostbildung die Zinkschicht zerstört, sich selbst gewissermaßen zerstört. Von der Güte des Schutzüberzuges ist die Dauer der Schutzwirkung abhängig.

Durch diese Betrachtung soll keineswegs die Nützlichkeit derartiger Überzüge verkleinert werden, wenngleich es uns richtig schien, die Grenzen ihrer Wirksamkeit zu beleuchten. Sahen wir z. B., daß die Anwendung des Bower-Barff-Verfahrens durch die hohen Temperaturen recht beschränkt wird, so müssen wir hervorheben, welche große Bedeutung es für die Herstellung und Behandlung von Rohren, Ofenteilen, Geländern und anderen eisernen Bauteilen und Ornamenten und schließlich auch für Eisenkurzwaren und Haushaltungsgegenstände hat. Dies wird andererseits auch durch die mannigfachen Abänderungen und Verbesserungen des Verfahrens für besondere Zwecke bewiesen.

Das Wells-Verfahren. Während das Barff- und Bower-Barff-Verfahren sich in England einbürgerte, kam in Amerika das Wells-Verfahren in Aufnahme, das nur eine Abänderung insofern darstellt, als das Einleiten von Dampf und Generatorgas nicht nacheinander, sondern gleichzeitig vorgenommen wurde. Der durch die Abänderung bedingte Vorteil ist nur in einer möglichen Zeitersparnis zu erblicken. Das Endergebnis ist dasselbe.

Das Verfahren nach Gesner. Dies Verfahren bedeutet schon eher einen Fortschritt gegen die Bower-Barff-Methode, da durch dieses an Stelle des Oxyduloxydüberzuges eine Schicht aus einer Eisen-Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindung erzeugt werden soll, die weniger spröde, aber elastischer ist und daher nicht so leicht abspringt. Der durch Analyse bestimmte Wasserstoffgehalt soll nicht unter 2% betragen. Die zu behandelnden Werkstücke werden in Retorten ungefähr eine halbe Stunde auf 600° C erhitzt. Darauf wird während einer weiteren halben Stunde von Zeit zu Zeit auf die Eisenstücke niedrig gespannter Dampf geblasen, der zuvor durch ein rotglühendes

Eisenrohr geströmt und dadurch zum Teil in seine Bestandteile zerlegt ist. Zum Schluß wird noch irgendein Öl eingeblasen, das man 15 Minuten einwirken läßt, um einen kohlenstoffhaltigen Überzug zu bekommen. Dies Verfahren ist billiger als das nach Bower-Barff und hat vor allem den Vorteil, daß die behandelten Gegenstände weniger leicht verbrennen und keine oder sehr viel geringere Veränderungen ihres Volumens und ihrer Gestalt erleiden.

Das Dewees-Wood-Verfahren. In demselben Verhältnis wie das Wells-zum Bower-Barff-Verfahren steht, stellt sich das Dewees-Wood-Verfahren zum Gesner-Verfahren. Überhitzter Dampf und Kohlenwasserstoffdämpfe werden hier in geeigneten Apparaten gleichzeitig über die zu schützenden eisernen Werkstücke geblasen.

Die Bradley- und Bontempi-Verfahren. Das erstere wurde 1908 patentiert und besteht darin, daß man bei dunkler Rotglut Wasserstoff über das Eisen leitet und dann etwas Paraffin zur Dunkelfärbung zusetzt. Der Wasserstoff soll das beim ersten Glühen unter Luftzutritt gebildete Oxyd zu Oxyduloxyd reduzieren. Die vorher im Sandstrahlgebläse gereinigten Stücke bleiben solange im Ofen bis der Überzug dick genug ist. Nachdem sie abgekühlt sind, werden sie noch mit Paraffinöl oder Leinöl behandelt. Beim Bontempi-Prozeß kommen Dampf und schwere Kohlenwasserstoffe, Teer, Pech und auch Zinkdämpfe zur Anwendung. Die Verwendung der letzteren veranlassen uns, diesen Prozeß später bei einer anderen Klasse von Überzügen zu behandeln.

Das Ruffington-Verfahren. — Die Nachteile der zu hohen Temperaturen und ihre Folgen bei den bisherigen Verfahren haben zur Entwicklung von Methoden geführt, die bei geringen Temperaturen ausgeführt werden. Hierfür ist der Ruffington-Prozeß typisch. Das zu behandelnde Metall wird hierbei einige Sekunden in ein Schmelzgemisch von Kaliumnitrat und Mangandioxyd getaucht und dann in den Dämpfen der Schmelze aufgehängt. Zum Schluß wird es in kochendem Wasser abgekühlt. Die höchste angewandte Temperatur, der die Gegenstände nur kurze Zeit ausgesetzt werden, ist im allgemeinen nicht höher als 350° C.

In ähnlicher Weise hat man auch versucht, Schutzüberzüge aus Schwefel- und Phosphorsalzen auf Eisen zu erzeugen, indem man die Gegenstände den Dämpfen entsprechender Stoffe aussetzte. Sie sind aber nicht allgemein eingeführt, weil sie keine rechten Erfolge zeitigten.

Elektrolytische Verfahren. — In den letzten Jahren ist viel daran gearbeitet worden, Oxyduloxydüberzüge und auch dauernde Passivität an Metallen durch Elektrolyse hervorzubringen.

An einem Eisenstück, das bei der Elektrolyse von Wasser zur Anode gemacht ist, entwickelt sich Sauerstoff. Hatte das Eisenstück oberflächlich Wasserstoff absorbiert, so bildet sich alsdann eine Schicht von schwarzem, magnetischem Oxyd. Da gewöhnlich nur sehr geringe Wasserstoffmengen im Eisen vorhanden sind, ist der entstehende Überzug sehr, sehr dünn. Um die Wasserstoffaufnahme zu erhöhen, macht man das Eisen vorher erst zur Kathode. Hierbei werden gewöhnlich alkalische Lösungen verwandt. Bei einem Verfahren macht man das Eisen in einer heißen Ätznatronlösung zur

Anode, und es ist hierbei durch entsprechende Regelung der Stromstärke und Spannungen möglich, nach Belieben einen magnetischen Oxyduloxydüberzug oder Passivität zu erzeugen. Die so erzeugte Passivität soll von verhältnismäßig langer Dauer sein, aber damit sie in ihrer Wirkung den Ansprüchen der Praxis genügt, bedarf es noch ganz erheblicher Fortschritte auf diesem Gebiete.

Rondelli und Lestini haben sich im Jahre 1920 ein neues Verfahren für die Erzeugung oxydischer Überzüge auf elektrolytischem Wege patentieren lassen. Die Metallgegenstände, die sowohl aus Kupfer und seinen Legierungen als auch aus Eisen und Stahl bestehen können, werden als Anode in eine heiße Alkalilösung gebracht, die auch Kupferverbindungen (Oxyde oder Sulfate) enthält. Bei 120–130° C wird mit Stromdichten bis zu 30 Ampère auf den Quadratdezimeter elektrolysiert. Durch Änderung der Temperatur und der Stromdichte lassen sich verschiedene farbige Überzüge von hellgrün bis schwarz erzielen. Der schwarze Überzug läßt sich polieren und schützt vor Korrosion. Auf Kupfer und Kupferlegierungen bildet sich ein schwarzer Kupferoxydüberzug, der ähnlich auf das unterliegende Metall schützend wirkt, wie die Eisenoxyde auf Eisen.

Es scheinen noch nicht viel Erfahrungen mit dieser Art von Schutzüberzügen gesammelt zu sein, und über ihre Dauerhaftigkeit im Vergleich zu den Oxydüberzügen ist wenig bekannt. Aber die Vermutung liegt nahe, daß eiserne Werkstoffe bei diesem Verfahren durch Wasserstoffaufnahme leicht brüchig werden.

Das Bläuen. Es lassen sich hübsche, blaugefärbte Überzüge aus magnetischem Oxyd auf eine ganze Menge verschiedener Weisen auf Eisen erzeugen, die aber meistens nur zum Schmuck und nicht zum Schutz dienen. Kleinere Gegenstände wie Uhrzeiger, Uhrgehäuse, Schnallen, Handwaffen u. dgl. bläut man sehr viel durch Anlassen. Die gewöhnlichen Verfahren sind: Eintauchen in geschmolzenes Kaliumnitrat, erwärmen in Holzkohle, schütteln in gasgeheizten Fässern mit Eisenschrott und einfaches Erwärmen an der Luft. Der Zweck ist, mehr schöne Färbungen als Schutzwirkungen zu erzielen.

Zum Schluß dieses Abschnittes über oxydische Schutzüberzüge sei noch einmal festgestellt, daß alle diese Schutzschichten eine verhältnismäßig gute Schutzwirkung ausüben, wenn sie das Metall ganz gleichmäßig ohne Risse bedecken, wenn sie genügend dick sind und fest auf dem Gegenstande haften; auch darf der zu schützende Gegenstand nicht unter heftigem, äußerlichem, mechanischem Angriff zu leiden haben. Dabei darf aber nicht vergessen werden, daß die Schutzwirkung durch verschiedene Eigenschaften des Oxyduloxys, vor allem durch sein stark positives Potential, gewisse Grenzen hat. Diese Überzüge sind nicht vollkommen rostsicher, so daß sich mit der Zeit je nach der Gunst der äußeren Einflüsse und der Festigkeit und Dichte der Schicht Rostflecke zeigen, auch wenn keine Risse und Löcher in den Überzügen zu erkennen sind. Ihr Wert wird vor allem dadurch erhöht, daß sie recht fest an dem unterliegenden Metall haften, so daß es der Korrosion sehr erschwert ist, wenn sie durch Verletzung des Überzuges an einer Stelle begonnen hat, sich weiter ausbreiten. Aber auch hier kann man geteilter Ansicht

sein, ob die Lokalisierung sehr vorteilhaft ist, weil die begrenzten Anfrassungen dadurch um so mehr in die Tiefe gehen.

Das Coslett-Verfahren. — Andeutungsweise wurde die Erzeugung von schwefel- und phosphorhaltigen Überzügen erwähnt. Das erste hierin erfolgreiche Verfahren wurde von Coslett eingeführt. Es stammt aus dem Jahr 1907.

Die bisher beschriebenen Verfahren lieferten hauptsächlich Eisenoxyduloxydüberzüge, durch die teils ein Schutz gegen Korrosionen, teils hübsche Farbwirkungen erzielt wurden. Unökonomisch waren sie sowohl wegen der hohen Behandlungstemperaturen als auch wegen ihrer umständlichen Erzeugung. Der Arbeitsvorgang beim Coslettisieren ist einfacher und läßt sich besser einheitlich durchführen. Er verlangt keine hohen Temperaturen, so daß die mechanischen Eigenschaften des Eisens und Stahls nicht leiden. Feine Federn können nach diesem Verfahren behandelt werden, ohne ihre Federkraft einzubüßen und Magnete, ohne daß ihre magnetischen Eigenschaften verändert werden.

Die Gegenstände werden erst abgebeizt oder im Sandstrahlgebläse gereinigt und je nach ihrer Art und nach Stärke des Überzuges verschieden lange in das heiße Bad getaucht. Der Niederschlag entsteht in ähnlicher Weise wie der Kupferniederschlag auf Eisen in Kupfersulfatlösungen durch die Einwirkung einer sauren Eisenphosphatlösung. In einer Lösung von Phosphorsäure löst sich um so mehr Eisenphosphat, je mehr freie Säure vorhanden ist. Da, wo die Säure das Metall des eingetauchten Gegenstandes auflöst, entsteht Übersättigung, die eine Ausfällung des Phosphides auf dem Metall zur Folge hat, da die heiße Lösung von vornherein gesättigt ist. Der Vorgang ist solange von Wasserstoffentwicklung begleitet, wie noch blankes Metall von der Säure angegriffen wird. Zuletzt ist das Eisen von einer zusammenhängenden Schicht, bestehend aus basischem Eisenphosphat oder Ferro-Ferri-Phosphat, überzogen.

Man setzt das Bad an, indem man Eisenfeilspäne mit konzentrierter Phosphorsäure zu einem Brei zusammenrührt und hiervon einer schwachkochenden Phosphorsäurelösung zusetzt. Bisweilen werden auch Zinkspäne zugesetzt. Dadurch enthält der Niederschlag dann ein Gemisch von Zink- und Eisenphosphaten.

Die Überzüge beim Coslettisieren werden natürlich unter geringem Metallverlust der behandelten Stücke gebildet. Das in Lösung gehende Metall wird aber durch die gleiche niedergeschlagene Menge Phosphat ersetzt. Infolgedessen kann kaum von einer Veränderung der Dimensionen der überzogenen Gegenstände die Rede sein, und man kann dies Verfahren für die feinsten Stücke verwenden. Für Schreibmaschinenteile ist es sehr beliebt. Die Coslett-Überzüge haften auch gut fest auf dem unterliegenden Metall, so daß man die überzogenen Teile stark deformieren kann, ohne daß die Phosphatschicht dabei abblättert.

Die Überzüge sehen dunkelgrau aus. Je nach der Vorbehandlung (Reinigung) ändert sich der Farbton ganz wenig. Um eine tiefschwarze Färbung zu erhalten, taucht man die Gegenstände nachher noch bisweilen in Paraffin oder irgendwelche anderen Öle. Außer für die erwähnten Zwecke

wendet man diese Art von Überzügen erfolgreich für Handwaffen, Teile der Feinmechanik, Motor- und Geschützteile und auch bei Schiffen und Booten an, denn man hat festgestellt, daß sie in Seewasser nicht bewachsen. Auch zum Überdecken und Ausfüllen von Gußporen und Blasenlöchern eignet sich dieser Niederschlag, da die überdeckten Stellen, ohne eingedrückt zu werden, stark beansprucht werden können.

Die Phosphatschichten sind gegen gewöhnliche Luft, gegen Salz- und Säuredämpfe, wie auch gegen Seewasser beständig. Gegen Abscheuern und Abnutzen im Gebrauch sind sie nicht so widerstandsfähig wie manche andere Überzüge, und in der Säurebeständigkeit sind ihnen die Oxyduloxydüberzüge überlegen. Immerhin sind die Phosphatüberzüge billiger und einfacher herzustellen und sind sehr gleichmäßig. Durch Unachtsamkeit und Nachlässigkeit können die Phosphatüberzüge auch fehlerhaft werden. Es können Unreinigkeiten aus dem Bade an den Gegenständen hängenbleiben oder in die Überzüge eingeschlossen werden.

Das Parker-Verfahren. — Eine Abänderung des Coslett-Verfahrens ist unter dem Namen „Parkerisieren“ patentiert. Es unterscheidet sich von dem ersteren dadurch, daß dem Bade noch etwas Mangansuperoxyd hinzugefügt wird, um das Ferrophosphat teilweise zu oxydieren. Die angesetzte Lösung wird solange unter Umrühren gekocht bis sich die Ferrophosphatmenge zum Ferriphosphat wie 3:1 verhält. Die auf diese Weise erzeugten Überzüge sind fast in jeder Hinsicht den Coslett-Überzügen vergleichbar. Zwar wird auch etwas Manganphosphat mit niedergeschlagen, aber dies ist ebenso rostbeständig wie das Eisenphosphat und verschlechtert die Überzüge nicht, noch verändert es sonst irgendwie ihre Eigenschaften.

Es wird behauptet, daß das Mangansuperoxyd bei den Vorgängen katalytisch wirke. Man könnte daher meinen, daß man dieselbe Wirkung auch durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff erreichen könnte, aber das hat darin seinen Nachteil, daß sich die Gase in den gewundenen und winkligen Formen der kleinen Gegenstände fangen und dadurch die Gleichmäßigkeit der Überzüge gefährden können.

12. Kapitel.

Metallische Schutzüberzüge.

Nach ihrer elektrolytischen Spannung gegen das unterliegende Metall können wir zwei Gruppen von Überzügen unterscheiden:

1. Elektropositive Überzüge,
2. Elektronegative Überzüge.

Oft wird behauptet, daß die positiven Überzüge leichter Korrosionen hervorriefen als die elektronegativen, weil das darunterliegende Metall an einer Unterbrechungsstelle durch die Elementbildung kathodisch aufgelöst wird. Die Tatsache als solche ist unbestreitbar, aber der Unterschied in der Korrosionsentwicklung ist dennoch nur in einem kurzen Zeitunterschied zu erblicken. Wird nämlich im obigen Fall durch den Potentialunterschied an der Rißstelle das unterliegende Metall zerstört, so wird bei Anwendung

elektronegativer Überzüge durch dieselbe Wirkung der Überzug zerstört. Da nun Eisen ziemlich hoch in der Spannungsreihe steht und somit eine ziemlich hohe Lösungstension hat, muß das schützende Metall eine noch höhere Lösungstension haben. Daraus folgt, daß sich, wenn der Überzug einmal unterbrochen ist, dieser dann sehr schnell auflösen wird.

Von den Metallen, die unedler als Eisen sind, kommt vor allem Zink in Frage: es ist billig, leicht zu verwenden und reichlich vorhanden. In der Tat kommt es auch, neben Aluminium, am meisten zur Anwendung. Gegen atmosphärische Einflüsse wird Eisen durch dichte, fehlerfreie Zinküberzüge gut geschützt. Tritt Unterbrechung des Überzuges ein, so bleibt auch dann noch das Eisen infolge der elektrolytischen Wirkung zunächst unversehrt auf Kosten des Zinks. Allerdings dauert dieser Zustand nur recht kurze Zeit, weil, wie wir oben sahen, das Zink infolge seiner leichten Auflösung schnell weggefressen wird, wenn auch in vereinzelt Fällen die Reaktionsprodukte den Vorgang etwas zurückhalten. Zu diesem ungünstigen Verhalten kommt noch, daß die Zinküberzüge häufig porös sind, und daß sie gegen mechanische Beschädigungen nicht sehr widerstandsfähig sind. Ferner wird für die Verzinkung im allgemeinen kein ganz reines Zink verwandt, und man muß dabei bedenken, daß solche Verunreinigungen für das Zink ebenso korrosionsfördernd wirken wie für andere Metalle.

Als Metalle, die sich zu elektropositiven Überzügen eignen, sind vor allem Nickel, Zinn, Blei und Kupfer zu nennen. Sie zeichnen sich durch geringe Lösungstension aus, sie sind gegen atmosphärische Einflüsse gut beständig, und die bei ihrer Zerstörung sich bildenden Korrosionsprodukte wirken eher abschwächend als stärkend gegen Korrosionen. So sehen wir, daß bei gleich guter Ausführung des Überzuges den elektropositiveren Metallen der Vorzug vor den elektronegativeren gegeben werden könnte, zumal, wenn man in Betracht zieht, daß metallische Überzüge überhaupt nur dann dauernde Wirkung versprechen, wenn sie unter sehr stetigen, ruhigen Verhältnissen verwandt werden, z. B. als Baumaterial oder für Gegenstände, die keiner Reibung und Auswaschung ausgesetzt sind.

Wir wollen hier aber nicht allein die Nachteile von Metallüberzügen feststellen und die Überzüge der einen Gruppe gegen die der anderen verteidigen. Beide Arten geben einen guten Schutz für das unterliegende Metall, wenn sie mit Sorgfalt aufgebracht werden und nicht gerade starken, mechanischen Angriffen ausgesetzt sind. Sobald ihr Zusammenhang erstmal unterbrochen ist, ist es auch mit ihrer schützenden Wirkung bald vorbei. Bei alledem ist die überwiegende Anwendung von Zinküberzügen kaum etwas anderes als hergebrachte Gewohnheit anzusehen, wie etwa die gewöhnliche Verwendung von Zinkplatten zum Schutz in Kesseln. Allerdings spielt auch die Billigkeit ferner gute und mannigfache Möglichkeit, Gegenstände zu verzinken, hierbei eine Rolle mit. Bei alledem sind die Metalle, die eine geringere Lösungstension haben, an sich widerstandsfähiger gegen gewöhnliche Korrosionen.

„Die obige Ansicht des Verfassers ist nicht ganz überzeugend. Die überwiegende Verwendung von Zinkschutzüberzügen gründet sich auf unumstößliche Erfahrungsergebnisse, die sich auch theoretisch durch die oben erwähnten physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften erklären lassen. Die Vorzüge des Zinkes, die es für Schutzüberzüge auf Eisen besonders geeignet machen, sind folgende:

1. Durch sein unedles Potential schützt es das Eisen.
2. Die schützende Wirkung ist so stark, daß sie feine Risse und Poren überdeckt (im Gegensatz zu Überzügen aus edleren Metallen).
3. Der Schmelzpunkt ist verhältnismäßig niedrig (419° C).
4. Der Überzug haftet gut auf Eisen.
5. Die Dicke der Überzüge kann beliebig bestimmt werden.
6. Die Überzüge lassen sich verhältnismäßig dicht und gleichmäßig herstellen.
7. Die Aufbringung kann auf vier verschiedene Weisen bei Temperaturen von 25–480° C erfolgen.
8. Es lassen sich sehr reine Überzüge herstellen; am reinsten sind die galvanisch erzeugten Überzüge.
9. Das Zink ist sehr billig.

Als Nachteil ist dem Zink seine geringe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und gegen mechanische Verletzung nachzusagen. Da aber in der atmosphärischen Luft und im Regenwasser im allgemeinen nur sehr wenig Säure vorhanden ist, genügt die Widerstandsfähigkeit des Zinks für Freiluftgegenstände auf längere Zeit. Je reiner und je dicker der Überzug ist, desto länger hält er. Der Versuch, an Stelle der Verzinkung an Stachel- und Einzäunungsdrähten, an gewöhnlichen Blechen und Wellblechen eine Verzinnung oder Verkupferung zu wählen, wird leicht zeigen, daß die Schutzwirkung der Verzinkung die günstigste ist. Wäre es möglich, im Großbetriebe vollkommen dichte Überzüge aus edleren, chemisch sehr widerstandsfähigen Metallen (wie z. B. Nickel) herzustellen, die auch so fest haften wie die Verzinkungen und ebenso billig sind, so würde man sofort zu ihrer Verwendung im großen übergehen. Es ist in letzter Zeit mehrfach versucht, an Stelle von Zink Kadmium zu verwenden. Die Einführung ist bisher des höheren Preises wegen gescheitert, obwohl die elektrolytische Schutzwirkung des Kadmiums die des Zinks noch übertrifft.

Bei den metallischen Überzügen ist auch das Chromieren zu erwähnen. Obwohl Chrom unedler als Eisen ist, hat es infolge von Passivität eine außerordentlich geringe Lösungstension, die es gegen chemischen Angriff (außer gegen Salzsäure) sehr widerstandsfähig macht. Literaturhinweis siehe Anhang.“

Zinkschutzüberzüge. — Eisen läßt sich auf vier verschiedene Weisen verzinken: 1. durch Eintauchen in flüssiges Zink, 2. durch Sherardisieren, 3. durch Elektrolyse, 4. durch das Spritzverfahren.

Die drei ersten Methoden werden vielfach angewandt, und jede von ihnen hat für bestimmte Zwecke ihre Vorteile. Das Aufbringen des Zinks durch Eintauchen in die Schmelze eignet sich besonders, wenn es sich um Schutz gegen Wasser handelt; es geht schnell und liefert einen ziemlich dicken Überzug, der jedoch bisweilen unrein und uneben ist. Das Sherardisieren (Schütteln in erwärmten Rollfässern) liefert einen sehr gleichmäßigen Überzug und eignet sich daher vor allem für maschinell hergestellte Teile. Da bei diesen beiden Verfahren eine oberflächliche Legierung mit dem darunterliegenden Metall stattfindet, ist keine Gefahr des Abblätterns vorhanden, wie z. B. bei den elektrolytisch erzeugten Überzügen. Dafür lassen sich die letzteren aber ohne Erwärmen herstellen und liefern eine sehr reine Zinkschicht. Das Spritzverfahren schließlich zeichnet sich dadurch aus, daß es sich an bereits angebrachten oder montierten Teilen oder solchen Stückchen, die sich wegen ihrer Form und Größe nicht in Bäder bringen lassen, ausführen läßt. Mit jedem dieser Verfahren sind gewisse Nachteile verbunden, die wir bei Besprechung der Arbeitsmethoden kennen lernen werden.

Schmelzverzinkung. — Die zu verzinkenden Teile werden erst durch Abbeizen oder im Sandstrahlgebläse gereinigt und dann noch in ein Ammonium- oder Zinkchloridflußmittel getaucht. Dann taucht man sie in das Zinkbad und beseitigt das überschüssige Zink durch Abschütteln oder Abstreifen. Vielfach wird das Flußmittel auch oben auf das Zinkbad geschichtet, so daß die Gegenstände, bevor sie ins Zink kommen, davon benetzt werden. Hierdurch wird gleichzeitig ein Oxydieren des Zinkes und die Verunreinigung des Zinkbades verhindert. Obwohl auf diese Weise recht brauchbare Überzüge erzeugt werden, müssen wir doch auf einige auftretende Nachteile hinweisen. Das gewöhnlich hierbei verwandte Zink ist Rohzink mit geringen Beimengungen von Blei, Zinn, Eisen und manchmal auch etwas Kadmium, deren Gehalt mit der Zeit in der Regel zunimmt. Besonders der Eisengehalt nimmt stark zu, da sich das Eisen der zu verzinkenden Stücke, wie auch der eisernen Gefäße (Kessel, Pfannen) etwas im Zink löst. Hierbei bildet sich eine Eisen-Zinklegierung, die sich am Boden der Gefäße absetzt. Um zu verhindern, daß diese am Boden festbrennt, setzt man häufig Blei hinzu, das sich infolge seines höheren spezifischen Gewichtes dazwischen lagert, so daß man das Hartzink (Eisen-Zink) dann leichter herausbekommen kann. Um den Überzügen ein schöneres Aussehen zu geben, wird auch wohl etwas Zinn oder Aluminium zugesetzt. Diese Umstände und Arbeitserleichterungen fördern aber keineswegs die Reinheit des Zinküberzuges. Ferner sammeln sich auf der Oberfläche des flüssigen Zinks allerlei Oxyde und sonstige Verunreinigungen, die bei Durchgang der Stücke die Überzüge verschmutzen und uneben machen. Es ist leicht verständlich, daß einerseits durch die mangelhafte Reinheit des Zinks, andererseits durch die Verschmutzung die so erzeugten Überzüge für Korrosionen empfänglich sind. Ein anderer Einwand gegen dies Verfahren wird deshalb erhoben, weil von dem aus Salzsäure und Ammonium- oder Zinkchlorid bestehenden Flußmittel sehr oft etwas an den verzinkten Teilen hängen bleibt und später die Zerstörung des Zinküberzuges beschleunigt. Von zehn Fällen lassen sich bei neun in den Oberflächenschichten Chloride nachweisen.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist auch, daß es nur dann rentabel ist, wenn es in einem fortlaufenden Betriebe im großen Maßstabe ausgeführt wird. Häufig wird viel Zink dabei vergeudet. Es wird vielfach behauptet, daß der mit mehr oder weniger Eisen legierte Überzug eine höhere Lösungstension habe als reines Zink und daher durch Korrosionen leichter abgefressen werde. Reinheit, Dichtigkeit und Dicke sind die drei Faktoren, die die Güte eines Zinküberzuges bestimmen. Den geringsten Einfluß hat wohl die Dicke der Schicht hierauf. Die Möglichkeit, die Verzinkung im Schmelzfluß zu verbessern, liegt vor allem in der Ermittlung eines unschädlicheren Flußmittels und ferner in der besseren Reinhaltung des Zinkbades selbst. Es sind mit der Zeit hierin schon Fortschritte gemacht, aber das Verfahren an sich birgt recht große Schwierigkeiten in sich, fabrikmäßig und ökonomisch dem Ideal näher zu kommen. (Deutsche Arbeiten über die Feuerverzinkung und die Untersuchung der Zinküberzüge siehe weiter unten und im Anhang.)

Sherardisieren. — Diese Art der Aufbringung von Zinküberzügen wurde um 1900 von der Sherard Cowper Coles and Co. Limited erfunden

und seit 1908 vielfach für die verschiedenartigsten, kleineren Metallgegenstände wie Schrauben, Bolzen und verwickelte Gußstücke, für die sich das Eintauchverfahren weniger eignet, angewandt. Man bringt hierbei die Gegenstände in Trommeln, die mit Zinkstaub gefüllt werden und in gasbeheizten Öfen entweder kontinuierlich gedreht oder unregelmäßig hin und her geschaukelt werden. Die Gegenstände müssen natürlich zuvor gesäubert werden. Das Erhitzen geschieht auf ganz bestimmte Temperatur und ist auch zeitlich genau zu bemessen. Nach der Behandlung läßt man die Stücke abkühlen, nimmt sie aus dem Zinkstaub heraus und schüttelt sie auf Sieben ab. Für große Bleche u. dgl. ist diese Behandlungsart nicht gut anwendbar. Jedoch lassen sich auch Rohre auf diese Weise ganz gut verzinken.

Es ist auch hervorzuheben, daß durch dieses Verfahren gleichmäßige und mit dem Grundmetall legierte Überzüge entstehen, ferner, daß bei sorgfältiger Ausführung die Deckschicht aus verhältnismäßig sehr reinem Zink besteht. Das Sherardisieren ist billiger in der Herstellung, weil niedrigere Temperaturen als beim Schmelzverzinken nötig sind, und Unterbrechungen den Betrieb nicht so sehr verteuern. Der Hauptnachteil des Verfahrens liegt darin, daß, wenn nicht die Temperaturen und die entsprechenden Zusammensetzungen des Zinkstaubes sehr genau innegehalten werden, die Überzüge schlecht werden. Da im allgemeinen keine Form- und Größenänderungen durch die Behandlung eintreten, können die Werkstücke vorher genau bearbeitet werden. Nur bei sehr kleinen und feinen Teilen, wie ganz kleine Schraubchen und Stifte, muß bisweilen mit oberflächlichen Zunahmen durch das anhaftende Zink gerechnet werden.

Über die Wirkung der Arbeitstemperaturen sind einige Fachleute der Ansicht, daß mit ihrer Steigerung auch der Eisengehalt in den Überzügen zunähme. Dies ist nur bis zu einem bestimmten Eisengehalt der Fall; wenn über diesen die Temperaturen weiter erhöht werden, nimmt er wieder ab. Der sicherste Weg, zu hohen Eisengehalt zu vermeiden, liegt in der Verwendung recht zinkreichen Staubes. Seine Verwendung bei niedrigen Temperaturen gewährleistet die Erzeugung eisenarmer Überzüge, die aus einer eisenarmen Legierung mit einer Oberflächenschicht aus reinem Zink bestehen. Solche Überzüge sind haltbarer als die aus lauter verschiedenen Eisen-Zinklegierungen gebildeten, die durch ihr elektrolytisches Verhalten zu einer schnellen Zerstörung des Überzuges führen. Durch atmosphärischen Angriff verwittern sie stark. Während zinkreiche Überzüge, die unter 11% Eisen enthalten, sich erst dunkelgrau und dann schwarz färben, bedecken sich solche mit viel Eisen mit einer starken, roten Eisenoxydschicht, die sich schnell zum darunterliegenden Eisen durchfrißt.

Unter normalen Verhältnissen stammt das Eisen in den Überzügen von dem behandelten Werkstoff selbst. Ist in dem Zinkstaub schon Eisen enthalten, so ist dies sehr nachteilig. Schon 0,5% Eisen hat Dunkelfärbung des Überzuges zur Folge, während 3 bis 4% Eisen, wie es in mehrfach gebrauchtem Staub bisweilen vorkommt, beim Zutritt von Feuchtigkeit sofort eine rote Rostfärbung und dann einen roten Niederschlag hervorruft.

Es gibt mehrere Theorien für die Vorgänge beim Sherardverfahren, aber keine gibt ein vollkommenes Bild von ihnen. Man nahm an, daß zuerst sich Eisenoxyduloxyd bildete, das dann von Zinkstaub reduziert wurde.

Dies ist aber unwahrscheinlich, weil der Sherardprozeß sich im Vakuum (also bei Verringerung der Sauerstoffkonzentration) besonders gut vollzieht. Verbreiteter ist die sog. Verdampfungstheorie, obwohl auch gegen sie Einwände erhoben werden. Nach ihr genügt der Dampfdruck des Zinks bei den angewandten Temperaturen, um Zink auf dem Eisen niederschlagen und sich mit ihm zu legieren. Der Dampfdruck des Zinks beträgt hierbei weniger als 0,1 mm. Wenn dieser schließlich groß genug ist, um Zink auf dem Eisen niederschlagen, so bedarf es noch einer weiteren Erklärung des Legierungsvorganges. Andererseits muß beim Sherardisieren eine direkte Berührung zwischen dem Eisen und dem Zinkstaub erfolgen, da Versuche ergeben haben, daß schon bei Zwischenräumen von 0,025 mm keine Verzinkung mehr erfolgt. Nach der Verdampfungstheorie müßte dies aber doch der Fall sein. Am einleuchtendsten ist eine Erklärung unter Benutzung der typischen, chemischen Eigenschaften des Zinks und Heranziehung einer oder zweier chemischer, grundlegender Reaktionsgesetze. Im Vergleich mit anderen Metallen ist Zink besonders aktiv; diese Eigenschaft teilt es mit den beiden anderen Metallen, Kadmium und Quecksilber, die mit ihm eine sog. natürliche Gruppe des periodischen Systems bilden. Diese Eigenschaft des Zinks trägt wohl in erster Linie zu dem Übergang bei. Außerdem kommt es auch sehr auf die feine Verteilung des Staubes an. Die hierdurch erhöhte Reaktionsfähigkeit tritt uns in der Chemie häufiger entgegen, so z. B. beim sog. pyrophoren Blei und beim gepulverten Aluminium. Je feiner der Staub ist, desto inniger ist die Berührung, so daß bei sehr grobem Zinkstaub der Vorgang des Sherardisierens erschwert wird. Endlich wird die Diffusion bei der Bildung der Schicht und dem Eindringen in die Eisenoberfläche eine wichtige Rolle spielen. Hierbei muß natürlich vorausgesetzt werden, daß das Zink die Fähigkeit besitzt, mit dem Eisen Mischkristalle oder Verbindungen zu bilden.

Nach diesen Betrachtungen läßt sich über die Vorgänge, die sich beim Sherardisieren abspielen, folgendes sagen:

1. Bei guter Leitung des Prozesses besteht der erzeugte Überzug aus nur einer Legierung mit einer darüberliegenden, dünnen Zinkschicht.
2. Schlechte Überzüge sind sehr eisenreich und haben mehrere Gefügebestandteile.
3. Die Arten der verschiedenen Legierungen (Verbindungen) sind noch nicht mit Sicherheit bestimmt.
4. Temperatur und Reinheit des Zinkstaubes beeinflussen den Eisen-gehalt der Überzüge.
5. Je zinkreicher ein Überzug ist, um so dauerhafter ist er auch.
6. Die Arbeitstemperaturen sind so niedrig wie möglich zu halten.
7. Überzüge, die sorgfältig nach dem Scheradverfahren hergestellt sind, sind gegen atmosphärische Einflüsse sehr widerstandsfähig.
8. Die Überzüge entstehen durch die Kontaktwirkung des chemisch aktiven Zinks mit dem Eisen (bei geeigneten Temperaturen).

Galvanische und Spritzverzinkung. — Das elektrolytische Verfahren ist der Verzinkung im flüssigen Zinkbad aus zwei Gründen vorzuziehen: 1. es kann in der Kälte ausgeführt werden und 2. liefert es ganz reine

Zinküberzüge. Die fabrikmäßige Verzinkung auf galvanischem Wege ist noch nicht sehr alt und hat sich, was für die Güte des Verfahrens spricht, sehr schnell ausgebreitet. Bedeutende Fachleute halten die elektrolytischen Zinküberzüge für besser als alle anderen, und durch mühevollen Arbeit hat man das Verfahren sehr vervollkommenet. Bei den verschiedenen Arbeitsmethoden findet man sehr verschiedene Angaben über die Zusammensetzung der Bäder und über angewandte elektrische Ströme.

Das Verfahren ist nicht leicht auszuführen, so daß bei aller Vorzüglichkeit der Überzüge meistens nur ein erfahrener Fachmann es übernehmen und leiten kann. Bei richtiger Ausführung erhält man einen feinen, gleichmäßigen, dichten Niederschlag, dessen Dicke man ganz nach Belieben einrichten kann. Andererseits kann es leicht vorkommen, daß die Überzüge porös werden und allerlei Schmutzeinschlüsse aus dem Bade mitbringen, oder daß sie ungleich werden, weil sich an den Stellen der größten Stromdichte mehr Zink niederschlägt als an den übrigen Teilen des Gegenstandes, und daß an anderen Stellen mit sehr geringer Stromdichte nur ein Hauch von Zink entsteht. Kann man die Zinkelektroden z. B. bei großen Stücken der Oberfläche der zu verzinkenden Gegenstände anpassen, so lassen sich die Ungleichmäßigkeiten vermeiden. Ein anderer Übelstand ist der, daß sich, wenn der Zinküberzug eine gewisse Dicke erreicht hat, das Zink in sehr groben Kristallen absetzt. All diese Übelstände sind darauf zurückzuführen, daß über die Vorgänge selbst noch große Unkenntnis herrscht. Eine gründliche Durcharbeitung und Verbesserung des Verfahrens ist deshalb wünschenswert. Im allgemeinen ist die Herstellungsart billig, und in der Güte übertreffen die galvanischen Überzüge alle anderen.

Das Spritz- oder Schoopverfahren ist noch neu; es scheint aber, soweit es die Verzinkung angeht, den anderen älteren Verfahren gegenüber keinerlei Vorteil zu bieten, höchstens den, daß es sich für die größten und kompliziertesten Gegenstände anwenden läßt. Die hierzu gebräuchliche Vorrichtung besteht aus einer Art Pistole, die durch Schläuche mit drei Gasflaschen verbunden ist, eine für Sauerstoff, eine für Wasserstoff und eine für Preßluft. Das Zink wird mittels eines kleinen Luftmotors in Form eines Drahtes der Gebläseflamme an der Mündung zugeführt. Hier schmilzt es augenblicklich und wird mit großer Heftigkeit verspritzt. Die Geschwindigkeit der Zinktröpfchen beträgt, wie berichtet wird, hierbei etwa 900 m in der Sekunde. In mehreren Zentimetern Abstand von der Mündung ist die Temperatur so niedrig, daß man die Hand einige Sekunden davor halten kann. Man nimmt deshalb an, daß die Zinkteilchen sich durch die Aufschlagenergie verflüssigen und sich fest an das Metallstück anhaften. Jede gewünschte Schichtdicke läßt sich durch dies Verfahren erreichen, aber die Überzüge werden leicht porös und sind verhältnismäßig teuer. Für andere Metalle aber läßt sich das Schoopverfahren auch verwenden und wird manche nützliche Anwendung finden können.

„Über die Beschaffenheit der Zinküberzüge ist folgendes zu sagen: Das binäre Schmelzdiagramm Eisen-Zink ist zwar noch nicht endgültig festgelegt, aber man kann die aus der Schmelze nach der Abkühlung erhaltenen Legierungen mit ziemlicher Sicherheit nach dem Zinkgehalt in folgende Gruppen einteilen:

- 0— 20% Zn Eisenreicher Mischkristall,
 20— 78% Zn Eisenreicher Mischkristall + Verbindung FeZn_3 ,
 78— 89% Zn Verbindung FeZn_3 + Verbindung FeZn_7 ,
 89—100% Zn Zinkreiche Mischkristalle.

Durch analytische und metallographische Untersuchungen hat man je nach der Aufbringungsart der Zinkschicht Unterschiede im Aufbau der Zinküberzüge festgestellt. Am reinsten sind die elektrolytischen (galvanischen) Überzüge, dann folgen in Stufen die Verzinkungen aus dem Schmelzfluß, die nach Sherard und endlich die nach dem Spritzverfahren erzeugten Überzüge. Das Abblättern von Feuerverzinkungen wird auf eine Zwischenschicht zurückgeführt, die aus den spröden Verbindungen (FeZn_3 und FeZn_7) besteht. Das gute Haften von galvanischen Überzügen führt man darauf zurück, daß sich auch im kalten Zustande bei der Elektrolyse eine dünne Mischkristallschicht bildet. Die Überzüge, die man durch Sherardisieren und Aufspritzen erhält, sind meist stark zerklüftet und unrein. Beim Sherardisieren hängt die Güte des Überzuges im hohen Maße von den Arbeitstemperaturen (280—400° C) und der Zusammensetzung des Sand-Zinkstaubgemisches in den Rollfässern ab. Ebenso werden beim Spritzverfahren (Schoop), entsprechend der Sorgfalt bei der Vorbereitung der Unterlage und beim Aufspritzen selbst, sehr wechselnde Überzüge erzielt. Dem, der sich über alle Arten des Verzinkens genauer unterrichten will, als es aus dem obigen Text möglich ist, lese das Heft 376 der chemisch-technischen Bibliothek, Verlag A. Hartleben, Wien und Leipzig (1924), in welchem H. Bablik unter dem Titel „Das Verzinken von Eisen“ sehr viel Wissenswertes sorgfältig zusammengetragen hat. Nach der Art der zu verzinkenden Gegenstände wird sich die eine oder andere Aufbringungsmethode besser eignen; allgemein ist festzustellen, daß die neueren Verzinkungsmethoden mehr und mehr Ausbreitung finden und daß die Güte der elektrolytischen Überzüge mit der Verbesserung der Arbeitsmethode an Anerkennung zunimmt.“

Schutzüberzüge aus anderen Metallen. — Zinnüberzüge werden für Dachbleche und besonders für Kannen und sonstiges Hausgerät verwandt. Da seine Lösungstension sehr gering ist, besitzt es gute Widerstandsfähigkeit gegen Korrosionen. Es läßt sich ähnlich wie Zink nach dem Schmelzeintauchverfahren aufbringen, aber die Überzüge sind sehr oft nicht dicht. Nadelstichfeine Löcher sind für solche Überzüge charakteristisch und sind natürlich außerordentlich schädlich, zumal Zinn edler ist als Eisen. Man kann auch auf galvanischem Wege verzinnen, doch ist diese Methode wenig üblich. Allgemein kann man sagen, daß sich wirklich gute Zinnüberzüge sehr schwer herstellen lassen; für die galvanische Verzinnung gilt dasselbe, was schon beim Zink besprochen ist.

„Dem Uebersetzer scheint es wichtig, die beiden Nachteile der Verzinnung von Eisen, nämlich 1. daß die Ueberzüge kaum jemals porenfrei sind und 2. in Berührung mit Feuchtigkeit das Eisen durch das edlere Zinn zur schnelleren Auflösung gebracht wird, noch einmal hervorzuheben und von der Verwendung verzinnter Dachbleche abzuraten. Dagegen sind Zinnüberzüge über Kupfer und Messing bei Gegenwart von Dampf und Wasser oft vorteilhaft. Die galvanische Weißblechverzinnung ist Dr. Schlötter neuerdings gelungen“.

Kupfer- und Nickelüberzüge werden auch durch Elektrolyse erzeugt. Die Verfahren erfordern ziemlich große Geschicklichkeit, liefern aber in mancher Hinsicht unübertreffliche Überzüge. Kupfer ist wie Zinn edler als Eisen, gewöhnlichen Korrosionseinflüssen hält es vortrefflich stand, und seine Korrosionsprodukte wirken häufig noch schützend. Selbst bei Ver-

letzung der Schicht hört deshalb die Schutzwirkung solcher Überzüge nicht gleich auf. Es wurde sogar beobachtet, daß, nachdem das Eisen schon angegriffen war, sich Kupfer aus dem Elektrolyten auf dem unter dem Rost liegenden Eisen abschied und so den Angriff zum Stehen brachte. Solange diese dünne Sekundärschicht noch intakt ist, wirkt sie wie der ursprüngliche Schutzüberzug. Kupfer wird aus stark sauren und aus fast neutralen Cyan-salzbädern niedergeschlagen. Die sauren Bäder bestehen aus Kupfersulfat mit einem Zusatz von Schwefelsäure. Sie sind dann zu gebrauchen, wenn die zu verkupfernden Metalle von der Säure nicht zu stark angegriffen werden. Für Eisen eignen sie sich natürlich nicht gerade. Die Cyansalzbäder enthalten basisches Kupferkarbonat mit Cyankalium im Überschuß in wässeriger Lösung. Sie arbeiten besser als Säurebäder und liefern schnell einen guten Niederschlag. Hier und da stellt man auch kupferüberzogene Gegenstände durch Aufschweißen von Kupfer auf Eisen her.

Das Verbleien wird in der Praxis weniger angewandt. Das bekannteste Verfahren hierfür ist wohl das nach Lohmann, bei welchem die zu überziehenden Stücke in eine Schmelze von Blei oder einer hochprozentigen Bleilegierung getaucht werden. Das Geheimnis dieses Verfahrens liegt in den hierbei angewandten Flußmitteln. Häufig verwendet man zum Verbleien eine Blei-Zinnlegierung. Da die Bleiüberzüge nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen, wollen wir von einer eingehenderen Betrachtung absehen.

„Es gibt drei Verfahren, um Bleiüberzüge herzustellen: Die Feuer- verbleiung, die galvanische Verbleiung und die Spritzverbleiung. Als Fluß- mittel werden bei der Feuerverbleiung Chlorzink, Chlorblei, Chlorzink- ammonium, Harze und Glycerin verwandt. Das flüssige Blei haftet nicht gut auf anderen Metallen, fließt zu leicht wieder ab und läßt beim Erkalten leicht Poren und Risse entstehen. Man versucht diese Übelstände erstens dadurch zu beseitigen, daß man die zu verbleienden Gegenstände vorher mit Zink-, Zinn- oder Kupferüberzügen versieht und zweitens dadurch, daß man zu dem geschmolzenen Blei Legierungszusätze hinzufügt. Als solche kommen in Betracht: Zinn (1–12 Gew. %), Antimon (2–5 Gew. %), Zink (1–2 Gew. %), Wismut (5–8 Gew. %), Aluminium (1–5 Gew. %), Arsen (0,3–2 Gew. %). Häufig werden mehrere von den obigen Metallen gleichzeitig zugesetzt. Blei-Zinn-Antimon-Legierungen für Überzüge nennt man Ternemetall. Die neuesten Feuerverbleiungsverfahren sind die nach Prof. Matuscheck und Dr. Schlötter.

Die galvanische Verbleiung ist aus alkalischen und sauren Bädern möglich. In den ersteren ist die Streuung besser, in den sauren Bädern ist aber die Stromausbeute günstiger, und die Überzüge werden dichter. Wie auch bei anderen Metallniederschlägen läßt sich die Feinheit und Glätte der Bleiüberzüge durch Zusatz von kolloiden oder kapillaraktiven Stoffen zum Elektrolyten erhöhen.

Für das Aufspritzen von Blei (nach Schoop und nach Mauser) muß die Metalloberfläche aufgeraut werden und um die Haltefestigkeit zu verbessern, ist eine vorherige Verzinkung oder Verzinnung zu empfehlen. Zum unmittelbaren Verbleien müssen die Gegenstände auf etwa 300° vorgewärmt werden.

Bleiüberzüge verwendet man, weil Blei gegen chemische Angriffe sehr widerstandsfähig ist. Blei ist edler als Eisen. Es wirkt elektrolytisch, also nicht schützend wie Zink, sondern angriffsverstärkend. Deshalb ist von den Überzügen unbedingte Dichtigkeit zu verlangen. Zum Schutz gegen den Angriff von Schwefelsäure, Seewasser, Grubenwasser und feuchter See- luft haben sich Bleiüberzüge bewährt.“

Die Verwendung des Aluminiums. Kalorisieren. — Mehrere Gründe veranlassen uns, auch über dieses Verfahren hier zu berichten, das in erster Linie die Metalle gegen Oxydation bei hohen Temperaturen schützen soll und daher eigentlich nicht als Schutzmittel gegen die von uns als Korrosion definierte Zerstörungsart zu betrachten ist. Während zur Entstehung von Korrosionen ein Elektrolyt vorhanden sein muß, gehen die Zerstörungen durch sehr hohe Temperaturen ohne einen solchen, direkt von Molekül zu Molekül vor sich. Da es sich hierbei aber auch um ein Schutzverfahren handelt, das die Zerstörung von Metallen verhindern soll, und die erzeugten Überzüge nebenbei auch zum Schutz gegen echte Korrosionen verwandt werden, nehmen wir sie in unsere Betrachtung mit hinein. Es ist das einzige Schutzverfahren, das mit Erfolg gegen die Oxydation bei hohen Temperaturen angewandt wird.

Zuerst angewandt von van Aller im Jahre 1911, wurde das Kalorisiertverfahren von der General Electric Company of Schenectady (U. S. A.) weiterentwickelt und durch Patent geschützt. In England ist eine Anlage hierfür bei der Scarab Oil Burning Co., Ltd of London eingerichtet. Das Verfahren hat sich als absolut wirksam und auch als rentabel erwiesen, und zwar nicht nur für Eisen, sondern auch für Kupfer, Messing und ähnliche Metalle. Obwohl es noch recht neu ist und eigentlich in Sonderheit für elektrische Heizkörper angewandt werden sollte, hat es außerordentlich schnell für die verschiedensten Verwendungen Aufnahme gefunden: für Retorten, Glühbehälter, Ofenteile, Pyrometerrohre, Destillationsgefäße für Öl, Kondensatorrohre, Motorenteile, Vorwärmerrohre, Teile von Koks-, Emaillier- und keramischen Öfen, Stochern, Muffeln usw.

Die Ausführung des Verfahrens geht in ähnlicher Weise wie beim Sherardisieren vor sich. Die zu behandelnden Stücke werden mit einem Gemisch von Aluminium und Aluminiumoxyd (ebenso wie beim Sherardisieren mit Zink und Zinkoxydstaub) umgeben in Retorten gebracht, durch die ein Wasserstoffstrom geleitet wird. Die Oberfläche der Gegenstände muß natürlich vorher sorgfältig von Schmutz und Rost befreit werden. Bei Arbeitstemperaturen von 870 bis 900° C legiert sich das Aluminium oberflächlich mit dem betreffenden Metall. Die Tiefe des Eindringens des Aluminiums richtet sich nach der Behandlungsdauer und wird dem Verwendungszweck der Stücke entsprechend geleitet. Gegenstände, die nur der Hitze ausgesetzt sind, bedürfen nur dünner Überzüge, ist aber auch mechanischer Angriff (Abscheuern u. dgl.) zu erwarten, so nimmt man größere Schichtdicken.

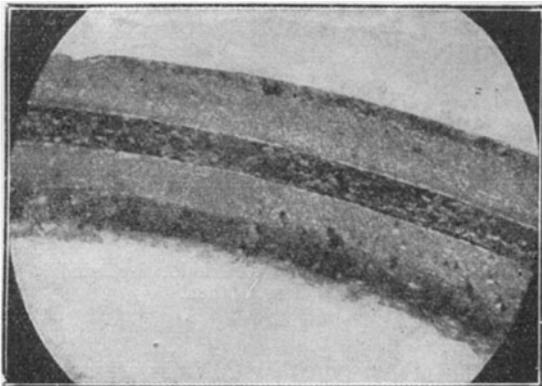


Abb. 14. Schnitt durch kalorisiertes Material.

Das Aluminium geht mit dem unterliegenden Metall eine feste Lösung ein. Der Oberflächenschutz geschieht durch Bildung einer Aluminiumoxydschicht, die das Eindringen der oxydierenden Gase zu dem Grundmetall verhindert. Direkt unter der Aluminiumoxydschicht folgt eine Aluminiumschicht und dann eine breitere Legierungszone, unter der dann erst das Grundmetall liegt (Abb. 14).

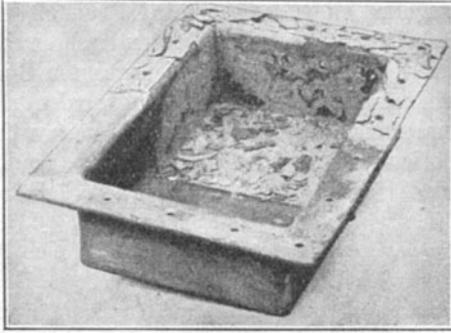


Abb. 15 a.

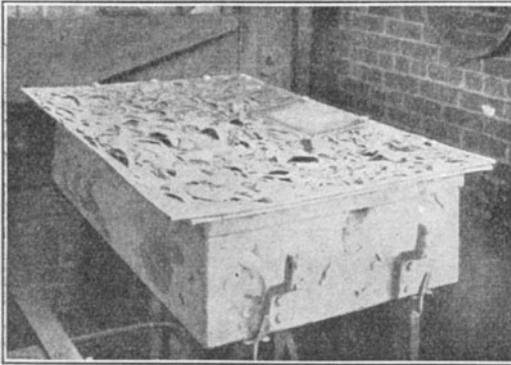


Abb. 15 b.

Glühkästen, die zum Teil kalorisiert sind,
nach dem Glühen.

Die Legierung ist außerordentlich hart. Ist das Aluminium der äußeren Aluminiumoxydschicht verbraucht, so bildet sie sich aus dem darunter liegenden Aluminium wieder. Dieser regenerierende Vorgang hält so lange an, bis auch das Aluminium der Legierungsschicht verbraucht ist. In Abb. 15 a und 15 b ist deutlich die Schutzwirkung an den Glühkästen zu sehen. Der obere Kasten wurde mitten durchgeschnitten, dann die eine Hälfte kalorisiert, wieder zusammenschweißt und 30 Stunden bei 820°C ge-
glüht. Von dem unteren Kasten wurde ein rechteckiges Stück herausgeschnitten, kalorisiert und wieder eingesetzt. Nach 2mal 15 Stunden Glühen bei 820°C zeigte sich der im Bilde erkennbare Unterschied zwischen dem kalorisierten und nicht kalorisierten Metall.

Temperaturen unter 900°C hält kalorisiertes Metall fast unbegrenzt stand. Verglichen mit nichtbehandeltem Metall, erträgt es Temperaturen von 900 bis 1000°C fünf- bis zwanzigmal so lange, Temperaturen von 1000–1100°C zweibis fünfmal so lange. Im allgemeinen beginnt unbehandeltes Metall bei 600°C stark zu oxydieren und verzündert bei 800°C sehr schnell. In Heizgasen wirken vor allem das Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd bei den hohen Temperaturen so sehr zerstörend.

Eisen, Stahl, Kupfer, Nickel, Messing, Monelmetall lassen sich mit Erfolg kalorisieren und zwar besser im bearbeiteten als im Gußzustand. Weißer und

schmiedbarer Guß läßt sich besser behandeln als graues Gußeisen. Obwohl durch das Kalorisieren keine scharf getrennte, oberflächliche Schicht entsteht, ist es doch ratsam, alle nötigen Formveränderungen an den Stücken vorher vorzunehmen. Muß dies dennoch später geschehen, so führt man sie am besten bei heller Rotglut aus. Gewinde müssen vorher geschnitten und wenn nötig, nach der Behandlung nachgearbeitet werden. Die Schutzwirkung ist von der entstehenden Aluminiumschicht abhängig und von ihrer Regeneration aus der unterliegenden Legierungsschicht.

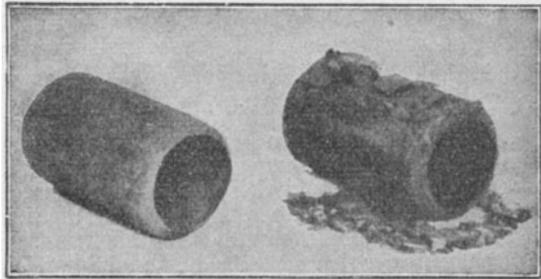


Abb. 16.

Kalorisierte und nichtkalorisierte Rohrverbindungen.

Deshalb sind alle Arbeiten an den Werkstücken wie Schneiden, Nieten, Bohren, Schweißen und sonstige maschinelle Bearbeitung vor der Behandlung vorzunehmen. Schweißen ist wegen der steten Nachbildung des Aluminiumoxyds an kalorisierten Gegenständen sehr schwierig.

Ursprünglich sollte durch das Kalorisieren kein Schutz gegen Korrosionen erreicht werden, es stellte sich aber heraus, daß auch dieser in manchen Fällen erreicht wird. So sind Kupfer und Messing im kalorisierten Zustand beständiger gegen Salzwasser und einige saure Lösungen. Auch kalorisierte eiserne Teile zeigen gegen manche korrodierende Einflüsse höhere Widerstandsfähigkeit. Kalorisierte Kondensatorrohre haben sich gut bewährt, und behandelte Kupferdrähte scheinen gegen die atmosphärischen Angriffe sehr widerstandsfähig zu sein.

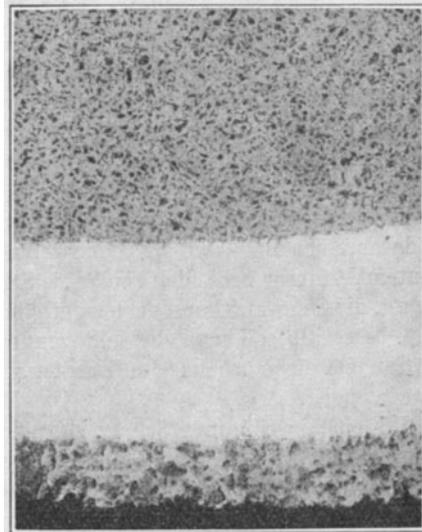


Abb. 16 a.

Alitertes Flußeisen (Randschicht).
50 \times vergr.

Für Gegenstände, die kaum irgendwie mechanischer Abnutzung oder Verletzung ausgesetzt sind, und für die deshalb

eine sehr dünne, oberflächliche Schicht von Aluminium zum Schutz genügt, verwendet man auch ein einfaches Eintauchverfahren in flüssiges Aluminium, das ganz leidliche Erfolge gezeitigt hat und recht billig ist. Gewisse An-

wendungsgrenzen sind dem Kalorisierungsverfahren ebenso wie manchen anderen durch die hierzu nötigen hohen Arbeitstemperaturen gesetzt. Es ist dabei zu bedenken, daß die Gegenstände sich werfen und verziehen, und die mechanischen Eigenschaften sich ändern können. Der größte Wert dieses Verfahrens liegt darin, daß an Stelle von kostspieligen, feuerbeständigen Legierungen ganz gewöhnliches, behandeltes Eisen verwandt werden kann. Abb. 16 zeigt eine kalorisierte und eine unbehandelte Rohrverbindung, die 50 Stunden einer Temperatur von 1000° C ausgesetzt waren.

„Ein dem Kalorisieren ähnliches Verfahren ist der Fried. Krupp A. G., Essen unter der Bezeichnung ‚Alitieren‘ geschützt. Ohne Verwendung von Wasserstoffgas werden hierbei auch aluminiumreiche Schutzschichten gegen Oxydation bei hohen Temperaturen erzeugt, die sich durch besondere Dichtigkeit auszeichnen. Die Abb. 16a zeigt die Randschicht eines alitierten Flußeisenstückes, in der sich die schmale, aluminiumreiche mit Oxyden durchsetzte Außenzone, die breitere Mittelzone, bestehend aus Eisenaluminiummischkristallen und das unterliegende Flußeisen deutlich voneinander abheben. Die Verwendungszwecke für alitierte und kalorisierte Werkstücke sind dieselben. Die vorangehenden Ausführungen über die Aluminiumüberzüge gelten für die durch Alitierung aufgetragenen Überzüge ohne Einschränkung.“

13. Kapitel.

Farbanstriche und ähnliche Überzüge.

Bei der allgemeinen Verwendung der Farbanstriche denkt man nicht immer an ihre metallschützende Wirkung. Dennoch ist sie sehr beachtenswert für die Bauwerkstoffe und hängt in hohem Maße von der Güte und richtigen Aufbringung ab. Die bisher behandelten Schutzüberzüge lassen sich längst nicht so allgemein anwenden wie die Farbanstriche, denn es wäre praktisch kaum ausführbar und viel zu kostspielig, große eiserne und stählerne Balken und Träger zu galvanisieren, zu sherardisieren usw. In vielen Fällen aber tut man gut daran, auch Bau- und Maschinenteile, selbst wenn sie nach einem der genannten Verfahren behandelt sind, zum Schutz, teils des Aussehens wegen und teils um die Schutzwirkung noch zu erhöhen, noch mit einem Anstrich zu versehen. Deshalb soll man die schützende Wirkung der Farben nicht unterschätzen, auf die man beim Schutz großer, eiserner und stählerner Bauteile allein angewiesen ist.

Um einen wirksamen Schutz zu geben, muß der Anstrich zwei Haupteigenschaften haben: 1. er muß undurchlässig für Feuchtigkeit sein und 2. darf er nicht mit den korrodierenden Stoffen reagieren, sondern muß sie unschädlich machen. Nach unseren früheren Betrachtungen über die Korrosionen müssen wir erwarten, daß basische Farbstoffe durch Bildung von Hydroxylionen in ihrer Wirkung günstig sein werden, selbst noch wenn sie beschädigt sind, daß hingegen saure Farbstoffe, besonders wenn sie als erster Anstrich auf die Metalle gebracht werden, durch ihre Neigung, freie Säuren zu bilden, sehr ungünstig wirken können. Ein guter Schutzanstrich darf überhaupt kein Wasser durchlassen und muß der Bildung von Wasserstoffionen möglichst entgegenwirken.

Eine streichfertige Farbe besteht gewöhnlich aus dem Farbstoff, der in Öl suspendiert ist und den Beigaben zum schnelleren Trocknen und zum Verdünnen

(Benzin, Terpentin usw.). Es gibt zwei Arten, die Farben anzusetzen. Nach der ersten, besseren Methode mengt man den Farbstoff und das Suspensions- oder Bindemittel(Öl) in dem richtigen Verhältnis miteinander und gibt das Gemenge dann mehrere Male durch die Farbmühle. Auf diese Weise erhält man eine innige Mischung und eine sehr gleichmäßige Verteilung der beiden Bestandteile. Bei der zweiten Methode wird nur soviel Öl zum Farbstoff zugesetzt, daß eine breiige Masse entsteht, die sich leichter in der Mühle behandeln läßt. Später wird dieser konzentrierteren Farbmasse dann die nötige Ölmenge zugesetzt — mit den Trocken- und Verdünnungsmitteln zugleich.

Die wichtigsten Eigenschaften der Farbe. — Ein Farbenstrich für metallene Bauteile darf weder Regen noch Feuchtigkeit durchlassen und muß so elastisch sein, daß er die Ausdehnung und Zusammenziehung des Metalls mitmacht, ohne zu reißen. Die Elastizität einer Leinölschicht ändert sich mit der Zeit, doch läßt sie sich durch sorgfältige Mischung mit der geeignetsten Farbstoffmenge verbessern. Es besteht ferner die Ansicht, daß sich die Undurchlässigkeit des Anstrichs dadurch erhöhen läßt, daß man Farbstoffe zusetzt, deren Teilchen verschiedene Größe haben.

Für Anstriche auf eisernen Bauteilen ist es vor allem erwünscht, daß die Farbe gut deckt und ganz undurchsichtig ist; sowohl des Schutzes als auch des Aussehens wegen darf das Metall nicht durchscheinen. Die Undurchsichtigkeit der Farbe schützt gleichzeitig gegen die Wirkung der Sonnenstrahlen. Sie wird durch die Brechungsdifferenz des Pigmentes und des Öles bestimmt. Je größer diese Differenz ist, um so undurchsichtiger ist auch die Farbe.

Im Handel unterscheidet man zwischen Farbkörpern, die mit dem Öle nicht reagieren und solche, die das Öl verseifen. Die ersteren zeichnen sich durch geringere Deckkraft aus, während die zweiten durch ihre Einwirkung den Anstrich mit der Zeit zerstören. Von den aktiven Farbkörpern haben mehrere sehr gute Deckkraft, aber infolge ihrer alkalischen Eigenschaften treten Entfärbung und andere Zersetzungserscheinungen auf.

Viele Farbstoffe werden von der Luft zerstört, wenn diese Fabrikabgase, wie z. B. schwefelhaltige Gase, enthält. So werden Bleiverbindungen beispielsweise, durch Bildung von Sulfiden geschwärzt, wohingegen Zinkoxyd und das weiße basische Bleisulfat unter gleichen Verhältnissen nicht angegriffen werden. Man muß also von diesen Gesichtspunkten aus die weißen Farbstoffe ihrer Verwendung entsprechend wählen. Lithoponfarbstoffe liefern zwar das reinste Weiß, dunkeln aber sehr leicht unter den obigen Bedingungen nach.

„Da wo die Luft salzsäurehaltig ist, sind Zinkfarben unzuweckmäßig, weil sie unter Schwärzung leicht zerstört werden.“

Die Ausbreitungs- oder Ausstreichfähigkeit der Farben soll nicht zu stark und nicht zu gering sein. Das Maß hierfür ist ganz und gar von dem angewandten Farbstoff abhängig; einige Farbstoffe decken so stark, daß man sie, wenn man nach dem bloßen Augenschein urteilt, leicht zu dünn austreicht, so daß sie kaum noch Schutz gegen die atmosphärischen Einflüsse gewähren. Damit man eine mittlere Ausstreichfähigkeit erreicht, ist es ratsam, verschiedene Arten von Farbstoffen miteinander zu mischen. Um die Farbe dicker und zäher zu machen, setzt man häufig Asbestia und Talkum hinzu. Asbestin oder Magnesiumsilikat besteht aus nadelartigen Kristallen, während Talkum

aus schmiegsamen Flocken besteht. Beide werden auch oft mit Farbstoffen vermengt, die sich zu leicht absetzen, weil sie durch diese Zusatzstoffe daran gehindert werden.

Die Bestandteile der Farben. — Um beurteilen zu können, ob eine Farbe für einen besonderen Zweck brauchbar ist, muß man auch wissen, aus welchen Stoffen sie besteht. Der Hauptbestandteil der meisten Farben ist Leinöl. Dies wird aus dem Samen des Flachses entweder durch Pressen oder durch Extraktion mit Naphtha gewonnen. Um die Trockenfähigkeit zu erhöhen, wird es hernach noch behandelt. An der Luft nimmt das reine Öl Sauerstoff auf, durch diese Absorption wird es dick und bildet schließlich eine zähe, elastische Schicht. Dies Produkt ist unter dem Namen „Linoxyn“ bekannt; die Zusammensetzung steht noch nicht ganz fest. Diese Trockenfähigkeit macht das Leinöl sowohl besonders geeignet als Träger für die suspendierten Farbstoffe als auch als Schutzmittel, da die entstehende Deckschicht recht zäh und gegen mechanische Angriffe leidlich widerstandsfähig ist.

Da das rohe Leinöl zu langsam trocknet, wird es vorher gekocht oder auf 200 bis 250° C erhitzt; nach dieser Behandlung trocknet es sehr viel schneller. Erwärmt man das Rohöl und setzt etwas Blei- oder Mangansalz hinzu, so wird dieselbe Wirkung erreicht. Heutigentags erhitzt man etwas Öl unter Beifügung von Metalloxyden, z. B. Bleiglätte und erhält daraus ein Trockenmittel (Sikkativ). Das Sikkativ wird in Terpentin oder Benzin aufgelöst und dem Rohöl bei etwa 110° C zugesetzt. Dieses Trockenmittel dunkelt nicht so stark und ist billiger und schneller herzustellen, als wenn man das ganze Öl erhitzen müßte. Entweder setzt man von diesem Trockenmittel dem Rohöl etwas zu oder man stellt eine Mischung von Rohöl und gekochtem Öl her und setzt etwas von diesem Trockenmittel hinzu.

Eine nur mit Rohöl angesetzte Farbe würde für den praktischen Gebrauch viel zu langsam trocknen, wengleich sie mit der Zeit einen ausgezeichneten Anstrich geben würde. Es ist also ein gewisser Sikkativzusatz erforderlich, aber man darf nicht vergessen, daß dieser auch nach dem Trocknen weiter wirkt und den Anstrich mit der Zeit zerstören kann. Deshalb ist der Zusatz jeweils mit Überlegung zu bemessen; es ist offenbar falsch, nur um des schnellen Trocknens wegen die Dauerhaftigkeit des Anstrichs zu verringern. Zur Herstellung des Sikkativs werden gewöhnlich Blei- und Manganoxyside verwandt. Das Mangan wirkt sehr schnell, so daß die Oberfläche schnell antrocknet, während die unterliegende Farbschicht noch weich ist; dagegen wirken bleihaltige Trockenmittel gleichmäßig durch die ganze Farbschicht. Deshalb wird meistens der Bleizusatz gewählt. Mennige (rotes Bleioxyd) macht die Farbschicht etwas spröde, während sie durch Bleiglätte elastisch bleibt. Andere Trockenmittel, die unter dem Namen „japanische“ Trockenmittel im Handel sind, stellt man durch Schmelzen von Harzen mit Blei und Mangan her (Harzsikkative). Sie trocknen sehr schnell, aber sie sind im Gebrauch nicht so gut wie die aus Öl hergestellten Sikkative.

„Neuerdings kommen außer den Blei- und Mangansikkativen die besonders stark trocknenden Kobaltsikkative zur Verwendung. Die Salze der Metalle (Blei, Mangan, Kobalt, bisweilen auch Zink) spielen in dem Trocknungsprozeß nur die Rolle von Sauerstoffvermittlern. (Genauere Angaben finden sich in dem Handbuch der Lack- und Firnisindustrie von Seeligmann-Zieke [Berlin].)“

Als Ersatz für Leinöl werden Chinaholzöl, Tungöl, Sojabohnenöl und Mohnöl bei der Farbenherstellung verwandt.

Aus chinesischem Holzöl läßt sich durch Behandlung ein Öl herstellen, das einen festen und glänzenden Anstrich liefert, der in dampfhaltiger Luft trocknet. Es scheint auch als Schutzanstrich gut brauchbar zu sein und hat daher als Bindemittel für Schiffs- und wasserfeste Anstriche vielfach Verwendung gefunden. Das Sojabohnenöl ist auch für Farbenanstriche ganz gut brauchbar, denn es hat ähnliche Eigenschaften wie das Leinöl und läßt sich, wenn es damit vermischt ist, schwer nachweisen.

Als Streck- oder Fälschungsmittel für Leinöl werden meistens folgende Öle verwandt: Mineralöle, Terpentin oder Terpentinersatz, Harzöle, Trane und Baumwollsaatöl. Das Verdünnen der Farben mit Terpentin wirkt in dreifacher Hinsicht: 1. erhöht es die Streichfähigkeit, 2. wirkt es günstig auf die Deckkraft und 3. beschleunigt es das Trocknen der Farbe. Es wird durch Destillation aus dem Saft verschiedener Tannenarten gewonnen; der hierbei im Destillationsgefäß verbleibende Rückstand ist Harz. Reines Terpentin verdunstet langsam und gleichförmig und hinterläßt keinen sichtbaren Fleck auf der Unterlage; schlechtere Qualitäten hinterlassen Flecke. Es gibt verschiedene Arten von Terpentin, die sich in der chemischen Zusammensetzung kaum, wohl aber in den physikalischen Eigenschaften, wie z. B. des spezifischen Gewichts usw. unterscheiden. Da es ziemlich teuer ist, hat man nach Ersatzstoffen gesucht. Als solche haben sich am besten leichte Mineralöle bewährt, die man bei der Raffination des Petroleums und ähnlicher Stoffe erhält.

Farbstoffe (Farbkörper). — Die Eigenschaften der Farbkörper haben großen Einfluß auf die Schutzwirkung der Anstriche. Das Verhalten der Farbkörper ist in dieser Hinsicht recht verschieden, und man hat deshalb umfangreiche Versuche hierüber angestellt. Hierbei zeigte sich, daß viele von ihnen, wenn sie auf Eisen verstrichen werden, durch elektrochemische Wirkung die Korrosion beschleunigen, während andere hingegen schützend wirken. Hiernach hat man die handelsüblichen Farbstoffe in drei Klassen eingeteilt:

1. die korrosionsfördernden,
2. die korrosionshindernden,
3. die neutralen Farbstoffe.

Diese Wirkungen der Farbstoffe sind nicht nur auf ihre Zusammensetzungen, sondern auch auf ihre Herstellungsarten und ihre Verunreinigungen zurückzuführen. Chromsaure Salze müßten die Korrosion verhindern, aber es gibt doch einige unter ihnen, die sogar korrosionsfördernd wirken. Einige Arten von Preußischblau lassen sich bei der Herstellung nicht ganz von anhaftender Säure befreien, deshalb müssen wir sie zu den korrosionsfördernden Farbkörpern zählen. Dasselbe gilt auch von den Farbkörpern, die selbst gute Leiter des elektrischen Stromes sind, während die den elektrischen Strom schlecht leitenden den elektrochemischen Korrosionsvorgängen eher hemmend in den Weg treten.

korrosionshindernd	neutral	korrosionsfördernd
Zink-Blei-Chromat	Bleiweiß (a)	Lampenschwarz
Zinkoxyd	Bleiweiß (b)	Bariumsulfat (h)
Zinkchromat	Bleiblau (c)	Kalziumsulfat
Zinkbariumchromat	Lithopon	Ocker
Zinkbleiweiß	Mineralgelb (d)	Oxydrot
Preußischblau	Mennige	Kohlenschwärze
Chromgrün	Bleiglätte	Graphit Nr. 2
Bleiweiß (Holländ.)	Venetianisch Rot	Bariumsulfat (i)
Ultramarin	Metallbraun (e)	Graphit Nr. 1
Weidenholzkohle	Kalziumkarbonat (f)	Preußischblau
	Kalziumkarbonat (g)	
	Chinaclay	
	Asbestin	
	Chromrot	
	Chromgelb	

- | | | |
|------------------------|--------------------|-------------|
| (a) basisches Karbonat | (d) amerikanisch | (g) gefällt |
| (b) basisches Sulfat | (e) nach Prince | (h) gefällt |
| (c) sublimiert | (f) heller werdend | (i) Baryt |

Zu diesen individuellen Eigenschaften der Farbkörper kommt noch ihr Einfluß auf die Leinölschicht. Diese ist ziemlich porös, so daß Feuchtigkeit und Gase durch sie hindurch an die Metalloberfläche dringen können. Für das Metall sowohl wie für die Farbe können die hierdurch entstehenden Korrosionen verhängnisvoll werden. Am Anstrich erkennt man den Beginn der Zerstörungen an Blasenbildungen. Durch Gummi- oder Firniszusätze läßt sich die Porosität bis zu einem gewissen Grade aufheben. Das Gummi füllt die Poren aus. Außer dem Abschluß gegen das Eindringen von Wasser in die Anstrichschicht ist ferner die Unbenetzbarkeit, die allerdings durch die Verwendung von Gummizusätzen nicht erzeugt werden kann, von Wichtigkeit. Jedoch befördern einige Farbkörper die beiden obigen Eigenschaften, so daß Feuchtigkeit weder durch die Farbe hindurchdringen, noch die Oberfläche benetzen kann. Benetzbare Anstriche halten das Wasser fest, absorbieren es unter Zerfallerscheinungen und führen so zur Zerstörung des darunterliegenden Metalls. Je feinkörniger die Farbkörper sind, um so weniger porös wird der Anstrich.

Sind in einer Farbe sowohl korrosionshindernde wie -fördernde Farbkörper enthalten, so läßt sich die Schutzwirkung nur durch praktische Anstrichversuche ermitteln. Es ist wohl anzunehmen, daß der Zusatz eines korrosionshindernden Farbkörpers zu einem korrosionsverstärkenden dessen zerstörende Wirkung mildert. Aber man kann diese Frage auch von einer anderen Seite betrachten, indem man sich sagt, daß, wenn ein Metall mit einem zerstörend wirkenden Stoff in Berührung gebracht wird, dieser auch, wenn andere zugegen sind, doch seine zerstörende Wirkung ausüben wird.

Die zweckmäßige Verwendung und Wahl der Anstrichmittel. — Aus den obenstehenden Ausführungen lassen sich Schlüsse für die zweckmäßigste Anwendung der verschiedenen Farbenanstriche ziehen. So ist es z. B. unrichtig, als Grundanstrich (Grundierung) eine Farbe zu verwenden, die irgendwelche korrosionsfördernde Farbkörper enthält. Hierfür würden sich vor allem die korrosionshindernden Farbstoffe wie Zinkoxyde, chromsaure Salze usw. eignen oder auch neutrale Farbstoffe wie Mennige, Bleiweiß u. dgl. mit einem Zusatz von den ersteren. Bei den darüberliegenden Anstrichen muß man besonders Wert auf die Wasserundurchlässigkeit und Unbenetzbarkeit legen.

Die Vorbehandlung der zu streichenden Metalloberfläche ist nicht minder wichtig als die Beachtung der Farbeigenschaften. Ein Punkt, der sehr selten beachtet wird, ist, daß man gut daran tut, die Metalloberfläche vor dem Anstreichen zu erhitzen. Wenn auch die Anstreicher sich hüten, nasse Metalloberflächen zu übermalen, so bedenken sie doch meistens nicht, daß auch in Poren der Oberfläche Feuchtigkeit haftet. Schon bei geringem Sinken der Temperatur kommt es durch die Feuchtigkeit in unmittelbarer Nähe des Metalls zur Tropfenbildung; man sagt dann: das Metall schwitzt. Dieser Vorgang spielt sich auch unter der Farbdecke ab und führt dann zur Zerstörung des Metalls und des Anstrichs. Zwar sind diese nachteiligen Umstände häufig — bei großen Baustücken — kaum zu beseitigen, aber schon der Gebrauch von Lötlampen würde hierbei manchmal recht gute Dienste leisten können.

Ebenso schwer wie die Feuchtigkeit ist wohl der Rost vollständig zu beseitigen. Man muß ihn stets recht sorgfältig durch Schaben, durch Bürsten mit Drahtbürsten oder, wenn es die Form des Gegenstandes gestattet, durch Abbeizen beseitigen, denn Rost ist hygroskopisch und beschleunigt die Korrosion sehr. In sehr vielen Fällen ist seine ungenügende Entfernung an der Zerstörung des Anstrichs schuld. Auch Glühspan kann in gleicherweise schädlich wirken, doch genügt es, die losen Späne abzukratzen. Eine besonders gute Reinigungsart von Metalloberflächen ist das Abblasen mit dem Sandstrahlgebläse. Es läßt sich in den meisten Fällen gut anwenden, geht schnell und beseitigt sowohl den Rost wie alte Farbreste. Im Vergleich zu den früheren Handreinigungs- und Anstreichmethoden stellt das Abblasen mit Sand und darauffolgendes Bespritzen mit Farbe unter Verwendung von Preßluft einen wesentlichen Fortschritt dar. Die Reinigung ist sehr gründlich, sie geht sehr schnell und die aufgespritzten Anstriche sind außerordentlich gleichmäßig.

Natürlich muß man auch alles Öl und Fett und auch die Schutzmittel, mit denen die Gegenstände für den Transport versehen werden, vor dem Anstreichen entfernen. Es gibt sehr verschiedene Arten solcher Werkstattüberzüge, und ihre Einwirkung auf die Farbenanstriche ist nicht sicher festgestellt. Teilweise sind sie beim Empfang noch nicht getrocknet oder sie sind beim Transport, beschädigt, so daß an den entblößten Stellen die Korrosion schon eingesetzt hat. Wenn sie, wie es häufig der Fall ist, porös sind, so sind sie besonders bei Überseetransporten schon mit Sauerstoff, Kohlensäure, Feuchtigkeit usw. gesättigt. Bei Leinölüberzügen gilt dies besonders, da an den abgestoßenen Stellen an dem Metall die Korrosion beginnt, und diese dann, wie man annimmt, dadurch weiter um sich greift, weil das Öl als Depolarisator wirkt und den entstehenden Wasserstoff absorbiert.

Ferner ist zu beachten, daß eine Art Farbanstrich nicht allgemein als Schutzanstrich verwendet werden kann. Während eine Farbe eine Metallart gut schützt, wirkt sie für andere, oder wenn sie unter besonderen Bedingungen, wie z. B. in Seewasser oder in schädlichen Gasen verwandt wird, oft wenig günstig. So macht z. B. auch das Anstreichen von verzinkten Gegenständen den Malern sehr viel Mühe, weil die Farben auf den Zinküberzügen schlecht haften, abblättern und abspringen. Dennoch werden häufig solche Anstriche verlangt, sei es des Aussehens oder des besseren Schutzes wegen. Man hat auf verschiedene Weisen versucht, das Zink oberflächlich rau zu machen. Es ist aus theoretischen wie auch aus praktischen Gründen nicht zu empfehlen, dies durch Abbeizen zu erreichen. Neuerdings überzieht man verzinkte Gegenstände zuerst mit einem Lackanstrich, der einen scharfkantigen, kieselartigen Farbkörper enthält. Mit seinen spitzen Ecken soll dieser die Lackschicht gewissermaßen in der Metalloberfläche verankern. Darüber können dann beliebige Farbschichten gelegt werden. Bei verzintten Geräten tritt diese Schwierigkeit für das Haften der Anstriche nicht auf, so daß jeder korrosionshindernde Anstrich als Grundanstrich verwandt werden kann.

Ein ganz besonderes Problem ist die Auswahl der geeignetsten Anstrichfarben für alle Metalloberflächen, die mit Seewasser in Berührung kommen. Nicht nur das Seewasser an sich, sondern auch die sich ansetzenden Meerespflanzen fördern jedwede Korrosion. Infolgedessen müssen die hier zur Verwendung kommenden Farben erstens möglichst wasserundurchlässig, zweitens korrosionshindernd sein und drittens giftig oder vernichtend auf die Muscheln, Algen und Pflanzen des Meeres wirken. Das Bindemittel des Grundanstrichs muß also einen recht dichten und harten Firnis enthalten, und die darüberliegenden Anstriche müssen die Stoffe zur Fernhaltung organischer Gebilde enthalten. Hierfür kommen Kupfer- und Arsenseifen, Sublimat, Quecksilberoxyd usw. in Betracht. Auch Farben, die Eisenoxyd als Farbkörper, Holzteer oder Rohöl als Bindemittel und einen Zusatz von Alkaloid enthalten, werden für solche Zwecke mit Erfolg benutzt.

Auch in Tunneln und Bergwerkstollen hat man mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen, um die Eisen- und Stahlkonstruktionen vor der Zerstörung zu schützen. Die Tropfwässer zerfressen sowohl das Metall als auch den Anstrich, weil sie meistens viel gelöste Salze enthalten. Auch enthält die Luft in unterirdischen Gängen viel schwefelhaltige Gase und Kohlensäure und ist stets recht feucht. Unter solchen Bedingungen muß der Farbanstrich vor allem recht dicht und undurchlässig sein, und man tut gut daran, ebenso wie bei Unterwasseranstrichen dem Bindemittel Gummilösung zuzusetzen. Ferner tun in diesen lichtarmen, dumpfen Gängen Mischungen von gereinigtem Teer und Kalk sowie Asphalte gute Dienste.

Abgesehen von obigen Spezialfällen sind bei Anstrichen, die den Wettereinflüssen stark ausgesetzt sind, vor allem zwei Punkte besonders zu beachten. Erstens muß der Grundanstrich korrosionshindernde und -begrenzende Farbkörper enthalten, und zweitens muß darüber ein zweiter oder gar noch ein dritter Anstrich gelegt werden, um das Eindringen von Feuchtigkeiten zu verhindern und den ersten Anstrich zu schützen. Als Grundanstrich hat sich besonders Mennige, obwohl es zu den neutralen Farbkörpern gehört, bewährt. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß seine Partikelchen sich schnell

und fest ansetzen, was durch Zusätze von Asbest und Baryt noch gefördert wird. Auch Zinkchromat- und Eisenoxyd eignen sich gut als Grundierungsfarben.

„In Deutschland haben sich in den letzten Jahren wissenschaftliche Institute und zahlreiche Farben- und Lackfabriken mit der Herstellung, der Verbesserung und der Prüfung von Schutzanstrichen befaßt. Es sind große Fortschritte durch diese Bemühungen sowohl in der Güte der Farbenanstriche als auch in der Prüfung derselben gemacht, die in den Zeitschriften der Farbenindustrie, in den Mitteilungen des Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem und in den Veröffentlichungen des Forschungs- und Lehrinstitutes für Anstreichtechnik, Stuttgart veröffentlicht sind.“

Den Farbenanstrichen ähnliche Schutzüberzüge.

„Japans“ und bitumenhaltige Lacküberzüge. — „Japans“ (hierunter versteht man asphalt- oder gummihaltige Lacke, die mit den echten japanischen Lacken nichts zu tun haben) werden vielfach verwendet, um kleinen Metallgegenständen auf billige Weise ein gutes Aussehen und Schutz gegen Anfressungen zu geben. Diese Lacke trocknen außerdem sehr viel schneller als Ölfarben und eignen sich auch deshalb besser zur Massenfabrikation. Sie werden aus besonders hergerichteter Leinöl, Asphalt, Stearinpech, Gilsonit und Grahamit bei höheren Temperaturen gemischt. Dann werden sie mit Terpentin oder terpentinähnlichen Stoffen verdünnt und durch Eintauchen der Gegenstände oder durch Aufspritzen aufgetragen. Die überzogenen Stücke werden dann bei 100–220° C zwei Stunden und länger getrocknet, je nach der Zusammensetzung des Lackes. Man erhält auf diese Weise harte, glänzende und ziemlich dicke und widerstandsfähige Überzüge. Sollen die Gegenstände matt und glanzlos aussehen, so setzt man dem Lack Kohlen- oder Lampenschwarz zu. Buntfarbige „Japans“ werden aus den entsprechenden Farbkörpern und gekochtem Leinöl mit einem Zusatz von Gummilack hergestellt. Die Trockentemperaturen sind für diese wesentlich geringer als für die schwarzen Lacke.

Diese Art von Überzügen haben im Vergleich mit Farbenanstrichen mancherlei Vorzüge: sie sind außerordentlich viel härter und zeigen, wenn sie auch im allgemeinen nicht so korrosionsbeständig sind, doch unter manchen Bedingungen gute Schutzeigenschaften. Durch den Trockenprozeß wird ihr Anwendungsgebiet ebenso wie durch ihre Neigung zum Abspringen etwas eingeschränkt. Dies gilt in erhöhtem Maße auch von den glasartigen Emailleüberzügen, die bei noch höheren Temperaturen aufgebrannt werden. Sie bestehen aus den verschiedensten Mischungen feuerfester Materialien.

Ein typisches Beispiel für die Verwendung bituminöser Stoffe zum Schutz gegen die Korrosion des Eisens ist das alte Angus-Smith-Verfahren. Da diese Stoffe sehr schlechte Stromleiter sind, kann man im Hinblick auf die elektrolitische Korrosionstheorie mit Recht annehmen, daß sie ein Umsichgreifen der Korrosion gut verhindern werden, doch darf man dabei ihre sonstigen chemischen Eigenschaften nicht außer Acht lassen. Das Angus-Smith-Verfahren bestand darin, daß das betreffende Metallstück erst gereinigt und dann in Leinöl getaucht wurde. Dann folgte ein Aufbrennen bei ziemlich hohen Temperaturen, und schließlich wurden die Gegenstände in eine erwärmte Mischung von Kohlenteer und Leinöl getaucht. Der so erzeugte Überzug trocknete dann

durch die Eigenhitze der Stücke. Mischungen von Asphalt oder Gilsonit und Leinöl oder Mineralöl eignen sich auch für dies Verfahren. Kleinere Verbesserungen wurden an dem Verfahren noch vorgenommen. So verwandte Sabin ein Gemisch von Asphalt und Leinöl, das auf 150° C erwärmt war, ließ dies abtropfen und trocknete den Überzug durch etwa zweistündiges Erhitzen auf 150° C bis zur völligen Erhärtung. Die auf diese Weise erhaltenen Überzüge zeichnen sich durch eine gewisse Elastizität aus, die sich durch den Leinölzusatz variieren läßt. Vor allem hat dies Verfahren in Amerika für Rohrleitungen und alle Eisenkonstruktionen unter der Erde weite Verbreitung gefunden.

Eine andere Art der Verwendung bituminöser Überzüge besteht darin, daß man die Rohre erst in die heiße Teer- oder Asphaltmischung taucht, sie dann abkühlen läßt und schließlich mit Gewebestreifen umwickelt, die ihrerseits auch mit der heißen Teermischung getränkt sind. Dies Verfahren ist vor allem für Wasserleitungsrohre üblich, weil die Umwicklung mit Gewebe einen besonders guten Schutz gegen mechanische Verletzungen bietet.

Noch eine andere Methode, Teer für Schutzüberzüge zu verwenden, wurde von Wood eingeführt. Der Kohlentee wird durch Zugabe von 20 bis 25 % ungelöschtem Kalk neutralisiert, und diesem dann noch eine gleiche Menge Portland- oder ähnlicher Zement zugefügt. Mit dieser heißen Mischung werden die Gegenstände ein-, zwei- oder dreimal überzogen und zum Schluß wird außen noch trockener Zement aufgebürstet. Diese Schutzschichten sind gas- und wasserdicht und können, dank des hohen Gehaltes an festen Bestandteilen, Temperaturen von 50—60° C vertragen, ohne abzufließen.

Bei allen Vorzügen, die solche Schutzüberzüge aus bituminösen Stoffen haben, ist ihre Verwendung doch aus folgenden Gründen recht beschränkt. Zunächst sind sie sehr empfindlich gegen Sonnenlicht, da sie durch Sonnenlicht und Wasser zersetzt werden. Sie nehmen Feuchtigkeit auf, oxydieren, scheiden freien Kohlenstoff aus und geben einen Teil ihres Wasserstoffes ab. All diese Vorgänge werden durch Sonnenbestrahlung beschleunigt. Gewöhnliche Teeranstriche, besonders wenn sie Rohöl enthalten, wirken unter Umständen selbst korrodierend. Rohöl, besonders Holztee, enthält Feuchtigkeit und Säuren. Zwar lassen sich diese schädlichen Konstituenten dem Tee entziehen, aber solche Reinigung würde die Anstriche viel zu kostspielig machen. Das Woodsche Verfahren stellt wohl die einfachste Methode dar, die schädlichen Einflüsse des Säuregehaltes abzustumpfen, und das zu leicht Flüssigwerden aufzuheben.

Übersicht über die verschiedenen Farbkörper.

Asbestin. — Asbestin ist Magnesiumsilikat oder gemeinhin gemahlene Asbesterde. Es wird meistens zum Beschweren benutzt und verhindert gleichzeitig ein zu schnelles Absetzen schwerer Farbkörper. Was seine Wirkung auf Metalle betrifft, so verhält es sich neutral, es beschleunigt weder noch verhindert einsetzende Korrosionen. Es deckt wenig.

Bariumchromat. — Dies bildet sich bei der Einwirkung von Natriumchromat auf Bariumchlorid und wirkt (wahrscheinlich infolge von Verunreinigungen) nicht gerade korrosionshindernd.

Bariumsulfat, Baryt. — Baryt kommt am meisten als Schwerspat vor. Es wird fein gemahlen und mit Schwefelsäure behandelt, um ein reineres Weiß zu bekommen. Es dient als Grundfarbstoff für die meisten Lackfarben, es ist sehr beständig, aber von geringer Deckkraft. Es wird vielfach mit Bleiweiß vermisch, teils um dies zu strecken und teils um dessen Neigung zum Schwarzwerden aufzuheben. Künstliches Bariumsulfat wird durch Ausfällen löslicher Bariumsalze mit Schwefelsäure hergestellt, es ist wertvoller als das natürliche Salz und deckt besser. Im Handel heißt es „Blanc fixe“ oder „Permanentweiß“ Wegen ihres Säuregehaltes sind das natürliche sowohl wie das künstliche Bariumsulfat für Eisenanstriche nicht geeignet, wenn sie nicht vorher besonders geprüft sind. Als Farbkörper zeichnen sie sich durch hohes spezifisches Gewicht aus und werden ihrer geringen Deckkraft wegen mit nur etwa 10% Öl angerührt.

Bein- oder Knochenschwarz. — Es gibt eine große Zahl verschiedener, schwarzer Farbstoffe, die durch Verbrennen (Verschelen) irgendwelcher Substanzen erzeugt werden. Sie sind im allgemeinen nicht sehr wertvoll. Knochenschwarz gewinnt man aus Knochen, Lampenschwarz aus Ölen, andere Sorten aus Kohle, Koks, Holz, Erdöl und Erdgas. Elfenbeinschwarz sollte eigentlich durch Verschelen von Elfenbeinabfällen hergestellt werden, doch wird meistens auch Knochenkohle hierunter verstanden. Als Farbkörper sind diese Produkte gegen Säuren und Basen beständig.

Knochenschwarz enthält außer Kohle ziemlich viel Kalziumphosphat und ist ein ganz guter Ersatz für Lampen- und Kohleschwarz. Kohleschwarz erhält man durch Abbrennen natürlicher Gase. Es wird vielfach in Mischung mit Bleiweiß verwandt. Da es aber wegen seiner guten Leitfähigkeit als korrosionsfördernd anzusehen ist, ist es nicht ratsam, es als Grundanstrich auf Eisen und Stahl zu verwenden, wohl aber als zweiten und dritten Anstrich. Dasselbe gilt vom Lampenschwarz, das aus fast reiner Kohle besteht und erhaltend auf die öligen Bindemittel wirkt. Es färbt sehr stark. Weidenholzkohle wird durch Verkohlen geeigneter Hölzer gewonnen. Es enthält etwas Alkali und wirkt daher korrosionshindernd.

Bleiglanz, blaues Blei. — Dieser Farbstoff wird in England wenig, aber sehr viel in Amerika hergestellt. Er ist ein Sublimationsprodukt bei der Verbrennung einer Mischung von Bleiglanz und Kohle und wird in Zeugbeuteln aufgefangen und in den Handel gebracht. Er ist als Farbkörper ganz wertvoll und soll sich besonders für marine Zwecke gut bewähren, weil er bewirkt, daß die Farbschichten recht hart und undurchlässig werden. In Mischung wird er häufig mit Eisenoxyd und Ruß verwendet. Er sieht blauschwarz aus und hat ein spezifisches Gewicht von 6,396.

Bleiglätte. — Bleiglätte stellt einen spezifisch sehr schweren Farbkörper in Farbtönen von gelb bis rot dar, der durch Erhitzen von Blei an der Luft hergestellt wird. Er wirkt im Anstrich korrosionshindernd und findet mannigfache Anwendung.

Bleiweiß. — Der verbreitetste und wichtigste weiße Farbstoff ist wohl das Bleiweiß. Seine Zusammensetzung ist im allgemeinen basisches Blei-

karbonat ($2 \text{ Pb CO}_3 + \text{ Pb (OH)}_2$). Es gibt mehrere Darstellungsverfahren, von denen das holländische das älteste ist. Der Herstellungsgang nimmt zwei Monate in Anspruch. Das zweite Verfahren ist das sogenannte beschleunigte (Carter-) Verfahren, das nur zwei Wochen dauert. Bei beiden Verfahren läßt man verdünnte Essigsäure und Kohlendioxyd auf Blei einwirken, wodurch die Gefahr besteht, daß an dem Fertigprodukt noch bisweilen Säurereste haften und seine korrosionshindernde Wirkung beeinträchtigen. Die Beschleunigung des zweiten Verfahrens gegenüber dem ersten wird dadurch bewirkt, daß man die Säureeinwirkung statt auf massivem Blei auf Bleistaub vor sich gehen läßt. Das dritte oder „Mild“-Verfahren vermeidet die Anwendung von Säuren, indem das Karbonat dadurch erzeugt wird, daß man sehr feinverteiltes Blei in Wasser bringt und fortwährend Luft hindurchleitet. Das auf diese Weise gewonnene Bleioxydhydrat ist säurefrei. Durch schwefelhaltige Gase wird Bleiweiß geschwärzt, und es neigt zum kalkig werden. Da es Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, und Salzlösungen chemisch darauf einwirken, vermischt man es vielfach mit anderen Farbkörpern, wie z. B. Zinkoxyd u. ä., die diesen Beeinflussungen entgegenwirken. Durch Sublimieren von Bleiglanz erhält man ein anderes Bleiweiß, das aus basischem Bleisulfat besteht. Dies ist ein recht beständiger, feiner Farbkörper, der Korrosionen leidlich entgegenwirkt und sich durch schwefelhaltige Gase nicht schwärzt.

Chinaclay, Kaolin. — Chinaclay oder Kaolin sind natürliche Aluminiumsilikate. Sie finden nur als Zusatz zu anderen Farbkörpern Verwendung, lassen sich sehr fein mahlen und verhindern gut das vorzeitige Absetzen schwerer Farbkörper. Gegen chemische Einflüsse sind sie recht beständig.

Chromgelb. — Wie beim Chromgrün, so gibt es auch verschiedene Farbtöne von Chromgelb. Das normale Chromgelb ist neutrales Bleichromat und wird durch Fällung aus der Lösung eines Bleisalzes mit chromsaurem Natrium gewonnen. Man sagt, es wirke sehr korrosionshindernd, aber häufig wird diese Eigenschaft durch Einschlüsse bei der Fällung zunichte gemacht. Man unterscheidet acht Farbtöne vom Orange bis zum Zitronengelb. Das Orange besteht aus einer Mischung von neutralem und basischem Bleichromat und entsteht durch Fällung in Gegenwart von Alkalien. Zitronengelb ist eine Mischung von schwefelsaurem und chromsaurem Blei und bildet sich durch Fällung von Bleisalz durch Natriumbichromat in schwefelsaurer Lösung. Auch hierbei werden leicht säurehaltige Bestandteile eingeschlossen, so daß eine Prüfung vor dem Gebrauch zu empfehlen ist.

Chromgrün. — Dieser ursprünglich unter dem Namen Guignets Grün bekannte Farbstoff ist ein Chromoxyd. Es ist recht beständig und findet in England im Eisenbahnbau ausgiebig Verwendung. Es wirkt korrosionshindernd, ist allerdings ziemlich teuer. Gewöhnliches Chromgrün ist eine Mischung von Chromgelb mit Preußischblau oder Pariserblau. Man erhält auf diese Weise alle möglichen grünen Farbtöne von gelb bis blau. Die mannigfache Zusammensetzung dieser Farbstoffe sowie der Gehalt von Nitraten stören natürlich auch die korrosionshindernden Eigenschaften. Braunschweischgrün enthält außer Chromgrün viel Baryt.

Englischrot, Venetianischrot. — Englischrot kann aus reinen Hämatiterzen gewonnen werden, doch wird es meistens aus Eisensulfat hergestellt. Die besten auf diese Weise erzeugten Produkte enthalten 95 bis 96 % Eisenoxyd, aber aus reinen Erzen lassen sich ebenso reine Oxyde herstellen. Durch Änderung in dem Röstverfahren lassen sich verschiedene Rotfärbungen erreichen. Man verwendet den Farbstoff entweder allein oder gemischt mit Bleiweiß oder Baryt oder mit anderen korrosionshindernden Farbkörpern. Venetianischrot wurde früher auch aus Erzen hergestellt, heutzutage benutzt man allgemein eine Mischung von Eisensulfat mit Kalk als Ausgangsmaterial; dementsprechend besteht der Farbstoff dann aus einem Gemisch von Eisenoxyd und Kalziumsulfat. Da das Kalziumsulfat sauer reagiert, eignet sich das Venetianischrot nicht gerade zu Grundanstrichen auf Eisen. Andere Arten dieses Farbkörpers, die aus einer Mischung von Eisenoxyd und Kalziumkarbonat bestehen, sind weniger korrosionsfördernd, weil sie keine saure Wirkung ausüben.

Eisenoxyd selbst, das auch durch Rösten von Eisensulfat erzeugt wird, enthält leicht Spuren von Schwefelsäure und ist deshalb, bevor es als Grundanstrich verwandt wird, auf Säuregehalt zu prüfen.

Graphit. — Für die Farbenherstellung kommen natürlicher und künstlicher Graphit in Betracht. Sie liefern beide recht wertvolle Farbstoffe, obwohl ihre gute, elektrische Leitfähigkeit sie für Grundanstriche auf Metalle weniger geeignet macht, und ihre Staubigkeit beim Anrühren und Mischen Schwierigkeiten bereitet. Künstlicher Graphit enthält etwa 90 % Kohlenstoff. Für äußere Anstriche eignet sich Graphit sehr gut, da er gegen chemische Angriffe sehr beständig ist und auf die Öle nicht einwirkt. Von Wasser ist Graphit schwer benetzbar. In bezug auf ihre Haltbarkeit zeichnen sich die natürlichen, kieseläurereichen Graphite aus.

Kalziumkarbonat. — Im Handel gibt es nach ihrer Herkunft verschiedene Arten: Kalk, Kreide und Schlemmkreide. Sie haben alkalische Eigenschaften und können deshalb als Zusatz dienen, um Säuren zu neutralisieren. Für Schutzanstriche sind sie nicht geeignet. Außerdem verseifen sie das Öl und zerstören auf diese Weise den Anstrich und verlieren dabei stark an Deckfähigkeit.

Kalziumsulfat. — Das wasserhaltige Sulfat ist unter dem Namen Gips oder schwefelsaurer Kalk bekannt. Durch geeignete Behandlung liefert es ein sehr reines Weiß. Es kommt in Ölfarben nur als Zusatz in Betracht. Als Schutzanstrich kommt es nicht in Frage, da es wegen seiner Wasserlöslichkeit herausgelöst werden kann, in der Lösung ionisiert und sauer reagiert.

Lithopon. — Dieser Farbstoff besteht aus 70 % Bariumsulfat und 30 % Zinksulfid und wird durch Ausfällung aus einer Lösung von Zinksulfat und Bariumsulfid gewonnen. Der Niederschlag wird filtriert, getrocknet, wieder in Wasser gebracht, gewaschen, ausgepreßt, geglüht und evtl. noch einmal nachgemahlen. Als Farbstoff hat es eine sehr reine weiße Farbe und ist recht beständig, wenngleich es bisweilen zum Nachdunkeln neigt. Es verhindert auch leidlich die Ausbreitung von Korrosionen, eignet sich jedoch für Außen-

anstriche am besten gemischt mit anderen Farbstoffen, wie z. B. mit Zink- oder Kalziumkarbonat. Auch zur Herstellung guter Emaile wird Lithopon vielfach verwandt.

Mennige. — Mennige gilt seit langer Zeit schon als der beste Farbstoff für Metallschutzanstriche. Es wird durch Oxydation von Bleiglätte in Öfen oder durch Erhitzen mit Natriumnitrat hergestellt. Seine Farbe wie auch seine Schutzkraft ist von der Herstellungsart abhängig. Je reiner es ist, um so besser schützt es vor Korrosionen; deshalb sollte man es vor dem Gebrauch auf Reinheit prüfen. In Öl wirkt es selbst gleichzeitig als Trockenmittel. Schwefelhaltige Luft bewirkt eine Farbänderung nach braun hin. Wegen seines sehr hohen spezifischen Gewichtes von 8,86 wird es meistens mit Zusatzstoffen vermischt.

Mineralorange. Es wird durch Oxydation von Bleikarbonat hergestellt und hat ähnliche Zusammensetzung wie Mennige. Es verhindert jedoch infolge von Verunreinigungen und Beimengungen Korrosionen nicht so gut wie reine Mennige.

Mineralschwarz. — Dies ist eigentlich kein Farbstoff, sondern nur ein Füllstoff, der aus gemahlenem Schiefer erzeugt wird und aus Aluminiumoxyd, Kohle, Kalziumkarbonat, Eisensalzen und vor allem Kieselsäure besteht.

Ocker, gebrannte Sienna, Umbra. — Diese Farbstoffe bestehen in der Hauptsache aus Eisenoxyden. Sie wechseln in der Zusammensetzung und werden in reinem Zustand kaum für Eisenanstriche gebraucht. Ocker wird hauptsächlich zur Erzeugung von gelblichweißen Farbtönen mit Weiß vermischt. Gebrannte Sienna wird auch häufig in Mischungen verwandt, und Umbra zeichnet sich durch sein dunkel leuchtendes Rotbraun aus. Ein ähnlicher Farbstoff ist das sogenannte Vandykbraun. Es ist etwas rötlicher als Umbra und wird vielfach künstlich aus Ocker, rotem Oxyd und Schwärze zusammengestellt. Ocker und Umbra sind recht beständig und vertragen sich in Mischung gut mit anderen Farbstoffen.

Preußischblau. — Preußischblau wird aus Ferrosulfat und Kaliumferrizyanid gewonnen und der hierbei erhaltene Niederschlag mit Salpetersäure oxydiert. Es ist ein Ferroferrizyanid. In dem fertigen Farbpulver sind bisweilen noch lösliche Salze enthalten. Es ist darum zu empfehlen, es vor dem Gebrauch auf Reinheit zu prüfen. Das Öl wird von dem Farbkörper nicht angegriffen; Lichteinwirkung zerstört die leuchtende blaue Farbe nur sehr langsam. Chinesischblau ist ein verbessertes Preußischblau.

Ultramarin. — Dies ist ein leuchtend blauer Farbstoff. Er wird aus Kieselgur, Tonerde, Schwefel und kalzinierter Soda hergestellt und dann fein gemahlen. Für Eisenanstriche eignet er sich nicht, da er Schwefel enthält und sich durch Bildung von Eisen-Sulfiden dunkel färbt. Alkalien greifen Ultramarin ebenfalls an, und auch mit Bleiweiß darf man es nicht mischen. Gewöhnlich werden die Abtönungen durch Zinkoxydzusatz erreicht.

Zinkbariumchromat. — Dieser durch Fällung mit Natriumchromat aus einer gemischten Lösung von Zink und Bariumchloriden hergestellte Farb-

körper wirkt korrosionshindernd und zeichnet sich dadurch aus, daß er weniger wasserlöslich ist als Zinkchromat allein.

Zinkbleiweiß. — Dieser zusammengesetzte Farbstoff besteht aus gleichen Teilen Zinkoxyd und Bleisulfat. Er wird durch Rösten von schwefelhaltigen Zink- und Bleierzen gewonnen. Häufig wird er noch mit Bleiweiß und Zinkoxyd vermischt, ist recht beständig und wirkt korrosionshindernd. Er kommt hauptsächlich in Amerika zur Verwendung.

Zinkchromat. — Das gelbe Zinkchromat wird in ähnlicher Weise wie das obige Zinkbariumchromat oder durch Einwirkung von Kaliumbichromat auf Zinkoxyd in schwefelsaurer Lösung gewonnen. Es wirkt korrosionshindernd, sofern es gut von aller Säure befreit ist, selbst wenn Spuren anderer Chromate darin enthalten sind. Allerdings ist es teuer und etwas wasserlöslich. Für Schutzanstriche eignet es sich vorzüglich und zeigt auch schon seine schützende Wirkung, wenn es als Zusatz verwandt wird.

Zinkgelb. — Es ist ein Gemisch von Zinkchromat und Zinkhydrat. Es ist nicht giftig, deckt gut, wird durch schwefelhaltige Gase nicht angegriffen und reagiert seinerseits nicht mit anderen Farbstoffen.

Zinkoxyd. — Zinkoxyd wird entweder durch Verbrennen von Zink oder beim Rösten von Zinkerzen gewonnen. Es ist ein Sublimationsprodukt und wird in Säcken aufgefangen. Es stellt einen sehr weißen, feinen Farbkörper dar, der nicht giftig ist und sich mit fast allen anderen Farbkörpern gut mischen läßt. Durch Verbrennen von Zink wird es am reinstem erhalten. Es ist undurchsichtig und läßt sich gut ausstreichen. Zu weißen Anstrichen vermischt man es vielfach mit basischem Bleikarbonat, weil hierbei einerseits die Streichfähigkeit den Bleifarbstoff verbessert und das Bleiweiß andererseits verhindert, daß die Farbschicht zu hart wird. Er wirkt korrosionshindernd.

Zum Schluß seien Baryt — Bariumkarbonat — Verschiedene Kieselsäurearten — Kalziumkarbonat — Chinaclay und ähnliche Tonerden — Asbestin — Kalziumsulfat — Holzkohle — noch einmal als diejenigen Stoffe erwähnt, die weniger der Färbung wegen, als aus schon erwähnten anderen Gründen als Zusatzstoffe mit den Farbkörpern vermenget werden.

14. Kapitel.

Speisewasserbehandlung.

Betrachten wir die älteren und neuzeitlichen Kesselarten, so können wir die in ihnen vor sich gehenden Arbeitsbedingungen wie folgt einander gegenüberstellen:

Ältere Kessel:	Neuzeitliche Kessel:
Geringer Dampfdruck.	Hoher Dampfdruck.
Niedrige Temperaturen.	Hohe Temperaturen.
Schwache Verdampfung.	Starke Verdampfung.
Geringe Salzkonzentrationen im Kesselwasser.	Hohe Salzkonzentration im Kesselwasser.

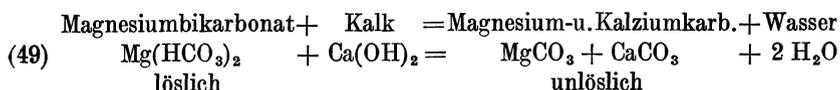
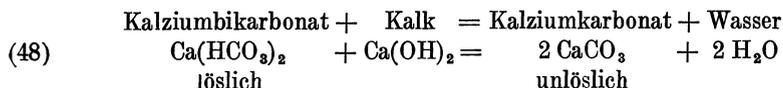
Wir erkennen hieraus, daß in den alten Anlagen die Kesselsteinbildung und die Korrosionsgefahr längst nicht so groß war wie in den neuen Hochdruckanlagen. Die krustenbildenden Salze wurden leichter abgeschieden, und bei den niederen Temperaturen und Drucken traten die Korrosionserreger längst nicht so heftig in Tätigkeit. Ein neuzeitlicher Kessel verdampft in einer Stunde ungefähr die Hälfte seines Speisewasserinhalts, das will sagen, daß sich der Salzgehalt in dieser Zeit verdoppelt und in tausend Betriebsstunden fünfhundertfacht haben würde, wenn das Speisewasser von außen stets frisch zugesetzt würde. Aber auch, wenn dem Speisewasser nur viel Frischwasser zugesetzt wird, wird unter diesen Umständen bald eine so hohe Salzkonzentration erreicht sein, daß ein Weiterarbeiten des Kessels unmöglich ist. Im allgemeinen bezeichnet man als die höchstzulässige mittlere Salzkonzentration, wenn 15 g im Liter Speisewasser enthalten sind. Mit der Steigerung der Leistungsfähigkeit und der Wirtschaftlichkeit der neuzeitlichen Dampferzeugungsanlagen stellten sich natürlich auch mehr Gefahren und Störungen für den Betrieb ein. Man verbesserte die für den Bau benutzten Werkstoffe, wechselte häufiger Teile aus und sorgte für öftere Reinigung der Anlagen; die Wirksamkeit dieser Maßnahmen wurde vor allem dadurch erhöht, daß man das Kesselspeisewasser von den kesselsteinbildenden und metallzerstörenden Salzen reinigte. Die Ausnutzungsmöglichkeiten bei der Verdampfung sind bis aufs äußerste gesteigert und bis ins kleinste berechnet, deshalb ist die bestmögliche Behandlung des hierzu nötigen Kesselspeisewassers eine außerordentlich wichtige Forderung des Betriebes. Glücklicherweise ist es auch in den letzten Jahren gelungen, auf diesem Gebiete ein gutes Stück vorwärts zu kommen, und dadurch den Brennstoff- und Werkstoffverbrauch einzuschränken.

Außer den Methoden, die die Ausbildung elektrolytischer Vorgänge verhindern sollen, zielen die meisten Speisewasserreinigungsverfahren darauf hin, die kesselsteinbildenden und metallangreifenden im Wasser gelösten Stoffe zu beseitigen. Durch die Enthärtungsverfahren wird die vorübergehende Härte des Wassers durch Entfernung der kesselsteinbildenden Salze, und die dauernde Härte durch Umwandlung der angreifenden Stoffe in unschädliche Verbindungen aufgehoben. Während die vorübergehende oder zeitliche Härte hauptsächlich durch Kalzium- und Magnesiumkarbonate hervorgerufen wird, beruht die bleibende Härte auf dem Gehalt an Nitraten, Sulfaten und Chloriden des Kalziums und Magnesiums und bisweilen einiger Salze des Eisens, Aluminiums u. dgl.

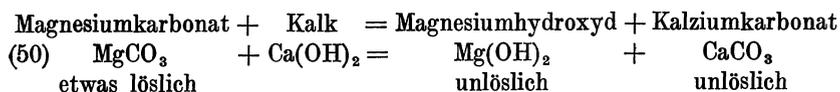
Die Entgasung des Wassers bezweckt die Vertreibung der schädlichen, gelösten Gase, wie Sauerstoff und Kohlensäure; sie gehört also auch zu einer vollständigen Kesselspeisewasserbehandlung ebenso wie die Entfettung des Kondensates. Natürlich braucht bei der Verwendung des Kondensates nur immer der geringe Frischwasserzusatz zum Speisewasser enthärtet zu werden, während meistens die gesamte Speisewassermenge entgast werden muß, weil die Luft in den offenen Behältern, in den Leitungen, Pumpen und durch undichte Stopfbuchsen mit dem Wasser in Berührung kommen kann. Auch ohne Berührung mit der Luft können sich Gase im Kesselwasser bilden und aufhalten. Diese Ausführungen beziehen sich auf Anlagen mit Oberflächenkondensatoren. Werden Einspritzkondensatoren verwandt, so muß selbstverständlich das gesamte Kesselspeisewasser enthärtet und entgast werden.

Enthärtungsverfahren.

Die chemischen Vorgänge bei der Enthärtung. — Die chemischen Vorgänge bei den verschiedenen Verfahren sind ziemlich einfach. Sie bestehen aus der Ausfällung der Salze, die die vorübergehende Härte hervorrufen und dem Austausch der Radikalen zwischen den Zusatzstoffen und den metallangreifenden Salzen. Die hierbei verwandten Agentien sind gewöhnlich Natriumkarbonat und Kalk. Der Kalk soll die zeitliche Härte beseitigen und das Natriumkarbonat die bleibende Härte.

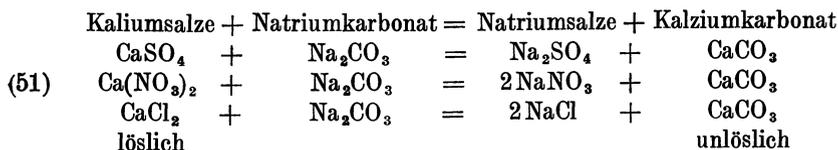


Durch Ausfällung des unlöslichen Kalzium- bzw. Magnesiumsalzes verschwindet also die zeitliche Härte. Die ausgefällten Karbonate können durch Filterung, durch Absetzenlassen oder durch gemischte Anwendung beider Verfahren ausgeschieden werden. Da das Magnesiumkarbonat aber etwas löslicher im Wasser ist, muß man einen kleinen Überschuß von Kalk zusetzen, der nach folgender Gleichung wirkt und zu bemessen ist.

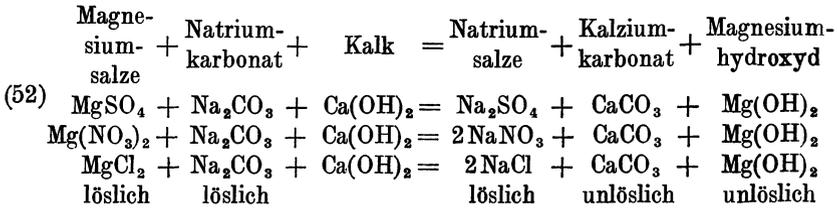


Magnesiumhydroxyd ist praktisch unlöslich. Da das Magnesiumhydroxyd sehr viel leichter ist und sich schwerer absetzt als das Kalziumkarbonat, treten in den Enthärtungsanlagen bisweilen Störungen auf, sobald die mit diesen Vorgängen vertrauten Fachleute die Anlage dem Betriebspersonal übergeben haben, weil das Magnesiumhydroxyd nicht zum ruhigen Absetzen kommt. Gelangt dieses Salz in seiner sehr feinen Verteilung aber in den Kessel, so kann dadurch Stoßen und Überkochen, wie wir in früheren Abschnitten beschrieben haben, entstehen.

Die Beseitigung der bleibenden Härte geht nach folgenden Reaktionsgleichungen vor sich:

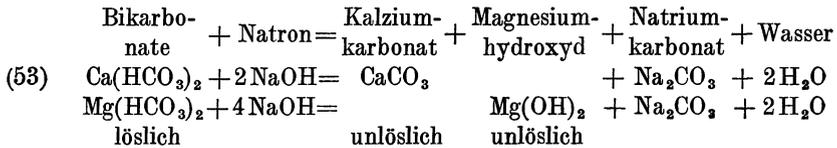


Ähnlich verlaufen auch die Reaktionen bei den Magnesiumsalzen. Da nach dem obigen Schema sich dabei aber Magnesiumkarbonat bilden würde, muß wiederum etwas Kalk zugesetzt werden, um die weitere Bildung von Magnesiumhydroxyd zu bewirken.



Während man bei der Beseitigung der vorübergehenden Härte auch die Salze aus dem Speisewasser ganz entfernte, sehen wir aus den obigen Gleichungen, daß zwar ein Salz ausgefällt wird, daß an seine Stelle aber ein anderes tritt. Hierbei kann, wie z. B. beim Austausch von Magnesiumsulfat (At. Gew. 120) gegen Natriumsulfat (At. Gew. 142), eine relative Vermehrung des Salzgehaltes eintreten. In diesem Fall macht sie fast 18% aus. Beim Austausch von Kalziumsulfat gegen Natriumsulfat ist das Gewichtsverhältnis 136:142.

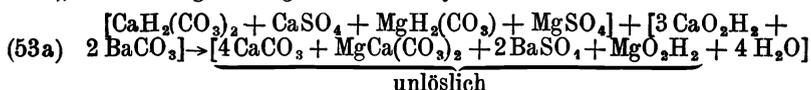
Die Verwendung von Kalk und Soda in den Enthärtungsanlagen ist wegen ihrer Billigkeit, und weil sie sich so gut zusetzen lassen, sehr weit verbreitet. Es gibt jedoch auch ein Verfahren, bei welchem die Reagenzien ganz oder teilweise durch kaustische Soda (Natron) ersetzt werden. Zuerst wandelt diese die Bikarbonate in unlösliche Karbonate und das Magnesiumkarbonat in Hydroxyd (Gleichung 53) und hebt im weiteren Verlauf der Reaktion die bleibende Härte nach Gleichung 51 auf.



Aus diesen Gleichungen ersehen wir, daß, wenn die Mengen der Salze, die die bleibende, und die die vorübergehende Härte erzeugen, nicht im gleichen Verhältnis im Speisewasser vorhanden sind, entweder am Schluß der Reaktion Natron oder Natriumkarbonat im Überschuß zurückbleibt. Beides ist unerwünscht. Daher ist dieses Enthärtungsverfahren nur dann gut anzuwenden, wenn die Nitrate, Chloride und Sulfate des Kalziums und Magnesiums in äquivalenter Menge mit den Salzen, die die vorübergehende Härte hervorrufen, zugegen sind. Dies aber ist selten der Fall. Außerdem stellt sich dies Verfahren im Betriebe teurer, und die genaue Zumessung der Zusatzmenge ist schwieriger als beim Kalk-Sodaverfahren.

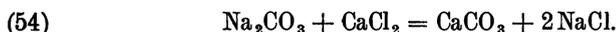
Ist Kalziumsulfat fast oder ganz allein der Erreger der bleibenden Härte, so gibt es ein Mittel, dieses Salz zu entfernen, ohne daß hierbei der Salzgehalt, wie bei der Beseitigung der anderen Sulfate, Chloride usw. vermehrt wird. Man gibt zu diesem Zweck bei der Kalk-Soda-Behandlung eine Bariumverbindung bei, wodurch bei der Reaktion an Stelle des Kalziumsulfats die äquivalente Menge Bariumsulfat ausgefällt wird. Bestehen also die Verunreinigungen in der Hauptsache aus Kalziumsulfat, so lohnt sich dieses Verfahren im Laufe der Zeit, obwohl es etwas mehr Kosten verursacht.

„Die Gesamtgleichung des Kalk-Baryt-Verfahrens lautet:

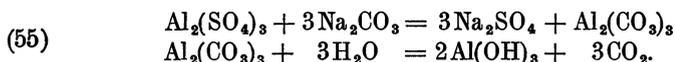


Hierzu ist zu bemerken, daß sich das fast immer im Wasser enthaltene Natriumchlorid mit dem zugesetzten Bariumkarbonat zu löslichem und dem Kessel schädlichen Bariumchlorid umsetzt. Natürliches Bariumkarbonat (Witherit) ist kaum als Zusatzmittel zu verwenden.“

Bei Wässern, die reichliche Mengen Natriumkarbonat und Eisen- und Aluminiumsalze enthalten, muß man ebenfalls besondere Reagenzien anwenden. Natriumkarbonat wird durch Aluminiumsulfat oder Kalziumchlorid zersetzt. Durch das letztere wird Kalziumkarbonat ausgefällt und an Stelle von Natriumkarbonat geht Kochsalz in Lösung.



Bei Zusatz von Aluminiumsulfat tritt Natriumsulfat an die Stelle von Natriumkarbonat, und es bildet sich Aluminiumkarbonat, das sich in wässriger Lösung in Kohlendioxyd und Hydrat spaltet:



Derartige Zusätze erfordern genaue Überwachung. Wird z. B. Chlorkalzium im Übermaß zugesetzt und gelangt dies in den Kessel, so können hierdurch unangenehme Störungen eintreten. Dasselbe gilt beim Aluminiumsulfat. Gelangt dies in den Kessel, so spaltet es sich dort in Aluminiumhydrat und freie Schwefelsäure. Fördert das Chlorkalzium die Neigung zum Überkochen, so verstärkt das Aluminiumsulfat die Zerstörung des Kesselmaterials. Das Freiwerden von Kohlensäure erfordert außerdem einen bestimmten Mehrzusatz von Kalk, um zu verhindern, daß dies Gas in den Kessel kommt. Werden jedoch die Maßnahmen und Zusätze bei den letztangeführten Verfahren sorgfältig berechnet und überwacht, so versprechen auch sie gute Erfolge.

Eisen- und Aluminiumsalze werden mit Hilfe von Kalk- und Sodazusatz beseitigt. Ist Eisen in solchen Mengen im Wasser enthalten, daß seine Entfernung nötig ist, so ist es gewöhnlich als Sulfat im Wasser enthalten. Läßt man hierauf Kalk oder Soda einwirken, so bildet sich Ferrohydroxyd oder -karbonat, die durch Oxydation als Ferrihydroxyd gefällt werden. Die Vorgänge bei der Entfernung von Aluminiumsalzen durch Sodazusatz verlaufen nach dem Schema in Gleichung 55. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Beseitigung von Soda durch Aluminiumsulfat ist es hierbei jedoch zu empfehlen, einen Überschuß des Zusatzmittels anzuwenden.

„Die Bestimmung der Verunreinigungen und Berechnung der Zusätze. — Die Gesamthärte des Wassers setzt sich, wie schon erwähnt, aus der vorübergehenden oder besser Karbonat-Härte und der bleibenden oder Nichtkarbonat-Härte zusammen. Sie wird in Härtegraden ausgedrückt. Ein Wasser, das die Härte 1 oder einen Härtegrad hat, enthält in einem cbm 10 g CaO (Kalk), hierbei ist der die Härte mitbestimmende Magnesiumgehalt gleichfalls in Kalkhärte ausgedrückt. Da das Äquivalent für 10 g Kalk 7,19 g Magnesia ist, ist bei Feststellung der Magnesia-Härte in Kalkhärtegraden diese mit 1,4 zu multiplizieren.“

Ein englischer Härtegrad entspricht einem Gehalt von 10 g kohlensaurem Kalk in 0,7 cbm Wasser, ist also gleich 0,8 deutschem Härtegrad. Ein französischer Härtegrad entspricht einem Gehalt von 10 g kohlensaurem Kalk in 1 cbm Wasser, ist also gleich 0,56 deutschem Härtegrad.

Für die Bestimmung der Härte des Wassers kommen vor allem zwei Verfahren in Frage: 1. das Verfahren nach Wartha-Pfeifer (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 15, S. 198) und 2. das Verfahren nach Blacker (Chem. Ztg. 1913, 37, S. 57). Ausführlich werden die Untersuchungsgänge, wie auch alle Einzelbestimmungsmethoden von Beimengungen des natürlichen Wassers im I. Band der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ von Lunge-Berl (Verl. Jul. Springer, Berlin 1921) behandelt.

Um eine gleichmäßige und leicht übersichtliche Ausdrucksform für alle Bestandteile des Wassers zu haben, rechnet man heute auch diese in deutsche Härtegrade um, d. h. man drückt sie in den jeweiligen Äquivalent für 10 g CaO aus. Einige solcher Härtegradgleichwerte seien hier aufgeführt:

MgO = 7,19 g	BaCl ₂ = 37,14 g
CO ₂ = 7,85 g	CaCl ₂ = 19,79 g
SO ₃ = 14,28 g	NaOH = 14,27 g
Cl = 12,65 g	Ba(OH) ₂ = 30,56 g
SiO ₂ = 10,75 g.	

Für die Berechnung der Zusatzstoffe zur Enthärtung des Wassers seien hier (nach Lunge-Berl, Band I, S. 477) die Formeln von Hundeshagen (Zschr. f. öffentliche Chemie 1907, 23, Sonderdruck) wiedergegeben. Hundeshagen berechnet auf Grund der Kalkhärte K, der Magnesiahärte M, des Härtegleichwertes für gebundene Kohlensäure C, für freie Kohlensäure c und der gebundenen Schwefelsäure S — alle Werte auf deutsche Härtegrade bezogen — die Gewichtsmengen in Gramm für 1 cbm Wasser, für die verschiedenen Reinigungsverfahren, von denen hier als Beispiel das Kalksodaverfahren und das Sodaverfahren angeführt werden.

1. $K + M > C$: Nichtalkalische Wasser.

a) Allgemeine Formel: Reinigung mit Kalk und Soda:

$$\begin{aligned} \text{Bedarf an CaO} &= 10,0 (M + C + c) \\ \text{„ „ Na}_2\text{CO}_3 &= 18,93 (K + M - C). \end{aligned}$$

b) $K < 2C + c$: Reinigung mit Kalk und Ätznatron:

$$\begin{aligned} \text{Bedarf an CaO} &= 10,0 (2C + c - K) \\ \text{„ „ NaOH} &= 14,3 (K + M - C). \end{aligned}$$

c) $K > 2C + c$: Reinigung mit Ätznatron und Soda:

$$\begin{aligned} \text{Bedarf an NaOH} &= 14,3 (M + C + c), \\ \text{„ „ Na}_2\text{CO}_3 &= 18,93 (K - [2C + c]). \end{aligned}$$

2. $K + M < C$: Alkalische Wasser, Reinigung mit Kalk und Kalziumchlorid:

$$\begin{aligned} \text{Bedarf an CaO} &= 10,0 (M + C + c). \\ \text{„ „ CaCl}_2 &= 19,79 (C - [K + M]). \end{aligned}$$

In ähnlicher Weise gibt Hundeshagen (l. c.) auch für die anderen Reinigungsverfahren die Formeln zur Berechnung der theoretisch nötigen Mengen an Zusatzstoffen an. Hierbei ist aber zu beachten, daß man in der Regel kleine Überschüsse an Zusatzstoffen nehmen muß, weil die Zusatzstoffe selbst nicht chemisch rein sind, und Verluste durch Nebenreaktionen eintreten können.“

Kesselzusatzmittel. — Vielfach werden auch chemische Zusatzmittel **direkt im Kessel** zugesetzt, so daß die Umsatzreaktionen im Kessel selbst **erfolgen**. Diese Art der Reinigung des Wassers ist im allgemeinen nicht zu empfehlen. Selbst wenn es durch solche Zusätze gelingt, die kesselsteinbildenden Salze auszufällen, so wird durch die Reaktionsvorgänge leicht die Gefahr des **Überkochens** vermehrt, und es entstehen durch das nötig werdende, häufige **Entschlammn** und **Abblasen** große Wärmeverluste. Ferner kann durch den Zusatz solcher Stoffe, deren Zusammensetzung in der Regel verschwiegen wird, durch **Bildung von Säuren** und angreifenden Salzen das Kesselmetall leicht angegriffen werden. Zwar sind einige von diesen Mitteln auf wissenschaftlicher Basis zusammengemischt, das hindert jedoch nicht, daß sie in vielen Fällen **schädlich** wirken, ganz abgesehen davon, daß sie oft unverhältnismäßig teuer sind.

Ein solches häufig verwendetes Mittel ist z. B. Kaliumbichromat; aber auch dieses kann durch Entwicklung von freier Salzsäure, wenn im Wasser viel Kochsalz enthalten ist, **schädlich** wirken. Unter der Annahme, daß im Kessel die chromsauren Salze noch schützend wirken, bleibt dennoch die Gefahr der **Zerstörung** für die übrigen Teile der Dampferzeugungsanlage bestehen.

Für ganz kleine Betriebe, z. B. Wäschereien u. dgl. mögen solche Kessel-salze geeignet sein, wenn sie dem Salzgehalt des örtlichen Wassers durch ihre Zusammensetzung genau Rechnung tragen. Auf keinen Fall aber kann man von einem allgemein brauchbaren Zusatzmittel sprechen, und auf die Dauer wird man, vor allem bei größeren Dampferzeugungsanlagen, immer wirtschaftlicher und erfolgreicher arbeiten, wenn man seinem Kessel eine regelrechte Enthärtungseinrichtung vorschaltet.

(Siehe hierzu: A. G. Eckermann, Berichte über die Geheimmittel, welche zur Verhütung und Beseitigung von Kesselstein dienen sollen, 1905).

Enthärtungsanlagen.

Bei der Einrichtung solcher Anlagen darf man sich nicht durch die Anschaffungskosten bestimmen lassen, billige und wertlosere Apparate zu nehmen. Auch ist es ratsam, Fachleute bei der Einrichtung zu Rate zu ziehen. Sonst kann es leicht vorkommen, daß man nach der Beschaffung mehr Störungen zu erwarten hat als vorher. In der Hauptsache besteht eine solche Enthärtungsanlage aus der Mischvorrichtung für die Zusätze, der Verteilungs- oder Zuteilungseinrichtung und dem großen Reaktions- und Absetzgefäß. Die Misch- und Zuteilungsvorrichtungen werden vielfach von dem eintretenden Frischwasserstrom betätigt. Außerdem gehört gewöhnlich ein Filter zu der Anlage, der am Reaktionsgefäß angebracht ist. Bei manchen Anlagen ist außerdem noch eine Filteranlage für sich angeordnet.

Wesentlich bei dem Bau einer Enthärtungsanlage sind folgende Punkte: 1. die Größe, 2. der Arbeitsgang der Anlage, 3. gute Niederschlagung der ausgefällten Salze und 4. sorgfältige Konstruktion. Die Größe einer Anlage ist nach der in Frage kommenden Höchstleistung zu bemessen. Das Wasser muß etwa zwei Stunden gebrauchen, um durch den Reaktions- und Niederschlagsbehälter hindurchzuwandern, oder mit anderen Worten: der Reaktionsbehälter muß **doppelt soviel** Wasser fassen wie in einer Stunde gebraucht wird. Die

günstigste Bewegungsrichtung des Wasserstromes im Niederschlagbehälter ist von unten nach oben. Der Wasseraustritt geschieht am besten ganz oben. Die Anlage muß ohne Unterbrechung und automatisch arbeiten. Die Bewegungsmechanismen, die durch das einfließende Rohwasser angetrieben werden, müssen recht leichtgängig sein, und die Gefahr des Stehenbleibens muß so gut wie ausgeschlossen sein. Wichtig für den gleichförmigen Betrieb der Anlage ist auch das gleichmäßige Aufrühren des Kalkes im Kalkbehälter.

Die selbsttätige Zusatzvorrichtung muß so einfach wie möglich konstruiert sein, damit sie lange und sicher ohne Aufsicht arbeitet. Alle beweglichen Teile müssen gut vor Verschmutzung geschützt sein, möglichst korrosionssicher sein und gute Schmiervorrichtungen haben. Das gesamte Triebwerk muß bei geringer Belastung ebenso sicher arbeiten wie bei voller Belastung. Bei Anwendung von Aluminiumsulfat als Coagulierungsmittel ist darauf zu achten, daß die Zuteilungsvorrichtung aus korrosionsbeständigem Material hergestellt wird. Es ist ratsam, hierfür bleiausgekleidete Holzbottiche und gummiüberzogene Getriebeteile zu benutzen.

Die Gefäße zur Aufnahme der Zusatzlösungen müssen möglichst groß sein, damit sie nicht zu oft nachgefüllt werden müssen. Das Nachfüllen muß sich ohne Störung während des Betriebes ausführen lassen, und die hierzu nötigen Vorrichtungen legt man praktisch zu ebener Erde an, etwa in Gestalt einer Handpumpe, die die Reagenzien nach oben pumpt. Das Abschlammentil der Niederschlagsräume muß günstig und leicht zugänglich angebracht sein. Da durch die Schlammteilchen die Kalk- und Magnesiumhydroxydfällung gefördert wird, ist es bei Anlagen, die ein gemeinsames Reaktions- und Absetzgefäß haben, empfehlenswert, immer etwas Schlamm beim Abblasen im Gefäß zu lassen. Andererseits darf aber auch nicht zuviel Schlamm den Boden bedecken, und besonders bei Anlagen mit getrennten Absetzgefäßen ist es gut, diese so sauber wie möglich zu halten.

Zur besseren Filterung ordnet man in anderen Anlagen noch einen zweiten Filter an. Es gibt hierin verschiedene Ausführungsarten. Hier möge es genügen, kurz auf die Reinigungsmethoden solcher Filter hinzuweisen. Die Reinigung kann entweder durch mechanisches Aufrühren oder durch Hindurchblasen von Luft erfolgen. Auf jeden Fall ist sie sorgfältig auszuführen, da das gute Arbeiten der ganzen Anlage hiervon wesentlich abhängt.

Endlich ist noch zu beachten, daß alle beweglichen Teile der Anlage gut zugänglich und zu übersehen sein müssen. Hierzu trägt eine geräumige und sicher begehbare, obere Plattform sehr viel bei.

Im folgenden werden noch einige Speisewasserenthärtungsanlagen in Bildern wiedergegeben. Da solche Anlagen ganz bedeutende Ersparnisse bringen, sind sie fast überall im Gebrauch.

Früher verhinderte man die Kesselsteinbildung durch künstliche Bewegung des Kesselinhaltes und periodisches Abblasen des Kesselschlammes. Dann suchte man die Kesselsteinbildner durch Zusatz sehr fein verteilter Stoffe mechanisch niederzureißen. Hierzu wurde Graphit-, Metall- und Bimsteinpulver in verschiedenen Mischungen verwandt. Neuerdings bringt die Firma E. de Haen A. G., Seelze bei Hannover unter dem Namen „Kohydrol“ eine kolloidale Kohlelösung in den Handel, von der 25 g auf 1 qm Kesselfläche monatlich zugesetzt werden sollen.

Von den auf chemischer Grundlage arbeitenden Enthärtungsanlagen sind die einfachsten:

Die Permutitfilteranlagen. — Es wurde gelegentlich beobachtet, daß Wasser, das durch gewisse zeolithartige Bodenschichten hindurchsickerte, seinen Kalzium- und Magnesiumgehalt gegen Natrium austauschte und dadurch stark alkalisch wurde. Man lernte dann künstliche Zeolithe herstellen und es gelang, mit diesen ein außerordentlich einfaches Wasserreinigungsverfahren auszuarbeiten und in die Technik einzuführen. Dies geht ganz automatisch ohne besondere Zusätze und Zusatzvorrichtungen durch einfache Filterung vor sich. Das Permutitverfahren liefert ein Speisewasser, das sehr weich ist

Die künstlich hergestellten Zeolithe zeichnen sich durch besonders gute Umwandlungsfähigkeit aus. Außer zur Speisewasserreinigung verwendet man sie auch, um gewisse Stoffe aus sehr verdünnten Lösungen in der Technik zu gewinnen, bei der Reinigung des Grund- und Trinkwassers und auch im Ackerboden haben sie Bedeutung.

Man stellt die Zeolithe künstlich durch Zusammenschmelzen von Kaolin (Chinaclay), Quarz und Natriumkarbonat, darauffolgender Körnung und Behandlung mit Wasser dar. Die so erhaltene Permutitmasse ist um so reaktionsfähiger, je poröser sie ist. Nach der Art der auswechselbaren Basen unterscheidet man verschiedene Arten von Permutiten.

Die Entfernung von Kalzium und Magnesium aus dem Rohwasser erfolgt am besten durch einen Natriumpermutit:



In gleicher Weise erfolgt auch die Entziehung des Magnesiums. Ist das Permutitfilter nach einiger Zeit erschöpft, so wird es durch einfaches Hindurchleiten einer Kochsalzlösung regeneriert, wobei sich der umgekehrte Austausch der Basen abspielt. Soll Natrium dem Wasser entzogen werden, so verwendet man einen Kalziumpermutit, der mit einer Kalziumchloridlösung regeneriert werden kann. Der Austausch verläuft sehr leicht und vollständig.

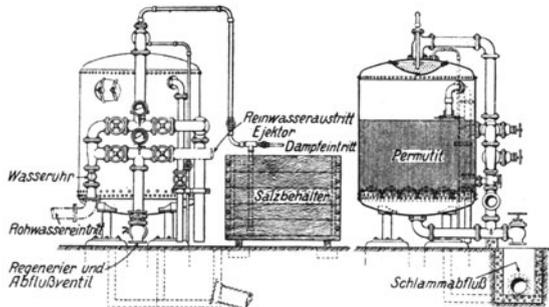
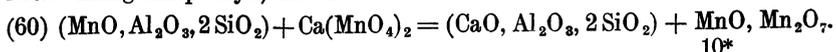


Abb. 17. Permutit-Enthärtungsanlage.

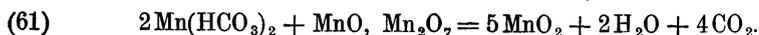
Auch Eisen und Mangan lassen sich mit dem Permutitverfahren aus dem Wasser entfernen. Man stellt hierzu aus dem Kalziumpermutit zunächst einen Manganoxydpermutit durch Behandlung mit Manganchlorid her:



Dann wird der Manganoxydpermutit mit Kalziumpermanganat behandelt, wobei der Permutit mit einer hochsauerstoffhaltigen Manganverbindung (vielleicht Manganheptoxyd) durchsetzt wird:



Diese stark oxydierend wirkende Verbindung fällt aus dem durchfließenden Wasser das Mangan und Eisen als MnO_2 bzw. $(\text{Fe}_2\text{O}_3, x\text{H}_2\text{O})$ aus:



Ist dann das hochwertige Manganoxyd verbraucht, so wird der Permutit durch eine Kalziumpermanganatlösung wieder regeneriert. Die Eisensalze

im Rohwasser werden ebenfalls durch den von dem Manganheptoxyd abgegebenen Sauerstoff oxydiert. Wie man über diese Verfahren auch denken mag, so wird doch eine gute Abscheidung des Eisens und Mangans aus dem Wasser ohne Anwendung irgendwelcher Verdampfung und Entgasung erreicht.

Die hauptsächlich angeführten Nachteile des Permutitverfahrens bestehen darin, daß die vorhandenen Kalzium- und Magnesiumsalze durch Natriumsalze ersetzt werden, und dadurch die Gefahr entsteht, daß das Kesselwasser zu reich an Soda wird. Dies läßt sich dadurch vermeiden, daß man das Wasser vor der Permutitfilterung mit Kalk behandelt. Andererseits ist es durch dies Verfahren auch möglich, sehr sodahaltiges Wasser durch Überführung der Natriumsalze in Kalziumkarbonat und darauf-

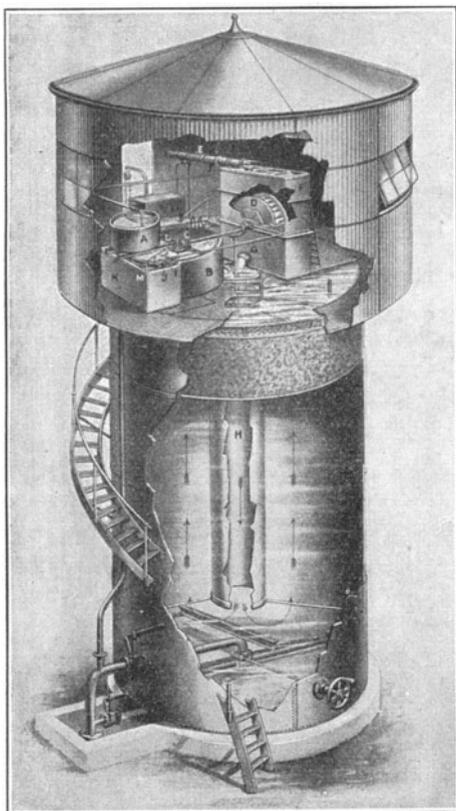


Abb. 18. Kennicott-Enthärtungsanlagen.

folgende Nachbehandlung mit Kalk gebrauchsfähig zu machen, wodurch der Teil der Karbonate ausgeschieden wird, der durch freie Kohlensäure in Lösung gehalten wird. In Abb. 17 ist eine Permutitfilteranlage schematisch wiedergegeben.

Es wird auf folgende Arbeiten über das Wesen und die Wirkungsweise der Zeolithe hingewiesen:

Gans, Konstitution der Zeolithe, ihre Herstellung und Verwendung. *Jahrb. d. Kgl. Preuß. geolog. Landesanstalt* **27**, 63 (1906).

Kolb, Über die Reinigung und Enthärtung des Wassers durch Permutit. *Chem. Ztg.* **35**, 1393, 1410, 1419 (1911).

Mecklenburg, Der Basenaustausch der Silikate. *Naturwissenschaftl. Wochenschrift* **16**, 1917, 441.

Die chemischen Zusatzreiniger (Kalk-Soda, Ätz(kali)-Natron).

Diese Art von Speisewasserreinigungsanlagen sind wohl die verbreitetsten, weil sie sich für die meisten natürlichen Wässer und für die verschiedensten großen und kleinen Kesselanlagen verwenden lassen.

Abb. 18 zeigt eine zylinderisch gebaute Kennicott-Enthärtungsanlage. Im oberen Teil sind die Gefäße für die Zusatzstoffe und das Zuteilungsgetriebe aufgestellt. Direkt unter der Plattform liegt der Filter, darunter der Reaktions- und Klärbehälter, der unten in der Schlammabteilung mit Hahn oder Ventil endigt. Das Rohwasser tritt durch die Leitung E in den Behälter F, fließt durch eine verstellbare Öffnung auf das Wasserrad D und durch den Ausguß G in das Fallrohr H. Durch den Rohwasserstrom wird das ganze Zusatzgetriebe in Bewegung gesetzt und erhalten. Von E tritt etwas Rohwasser nach den Zusatzgefäßen A, M, J, K und B. Die Abmessung der Zusätze erfolgt durch einen Schieber am Verteilungsgefäß J, von dem die abgemessene Menge in das Reguliergefäß K und von dort in den Mischbehälter B läuft, dessen Inhalt ständig umgerührt wird.

Der Kennicott-Anlage sehr ähnlich ist die in Abb. 19 dargestellte Paterson-Enthärtungsanlage, deren besonderes Zuteilungsgetriebe in Abb. 20a und b wiedergegeben ist. Die Bezeichnung der Einzelteile des Getriebes in der Abbildung machen weitere Erklärungen überflüssig.

Auch die vielfach ausgeführte Lassen - Hjort - Enthärtungsanlage sieht in ihrer zylindrischen Bauart den obigen Anlagen sehr ähnlich. Sie unterscheidet sich durch die Zusatzeinrichtung, bei welcher ein „Präzisionsabmeßventil“ (Positive-Discharge-Valve) besonders hervorzuheben ist. Die Zuteilungseinrichtung ist in Abb. 21 wiedergegeben. Das Rohwasser läuft von oben in einen doppelseitigen Kippkasten, der auf einer horizontalen Welle mit dieser drehbar gelagert ist. Ist die eine Seite des Kastens vollgelaufen, so kippt er um und schüttet seinen Inhalt in das darunterliegende Reaktionsgefäß. Gleich-

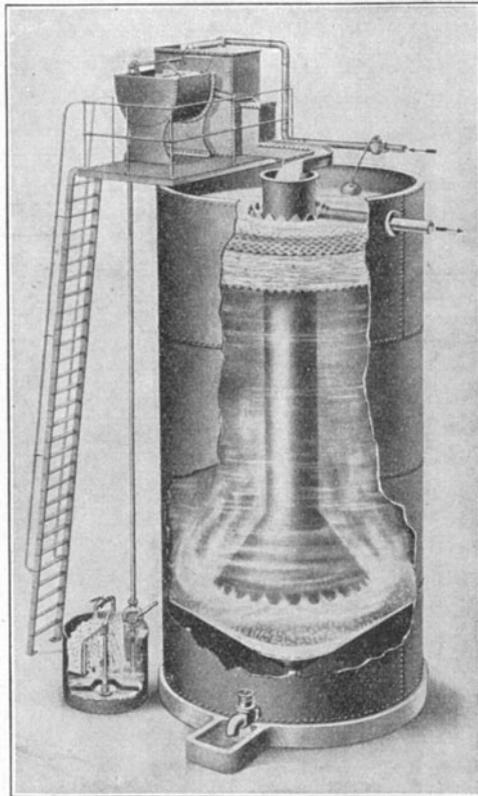


Abb 19. Paterson-Enthärtungsanlage.

zeitig wird bei jedem Kippen das mit der Welle verbundene Abmeßventil betätigt, das an seiner langen, senkrechtstehenden Spindel, die oben ein kugelförmiges Druckgewicht trägt, in der Abbildung deutlich zu erkennen ist. Die durch das Ventil genau abgemessene Menge an Zusatzstoffen (Kalk-Soda) tritt durch das unten sichtbare Ventilgehäuse mit der gleichzeitig ausgekippten Rohwassermenge nach dem Reaktionsgefäß.

Die bisher behandelten Reinigungsanlagen (Kennicott, Paterson, Lassen-Hjort) werden außer in der stehenden zylindrischen Bauart auch in liegender,

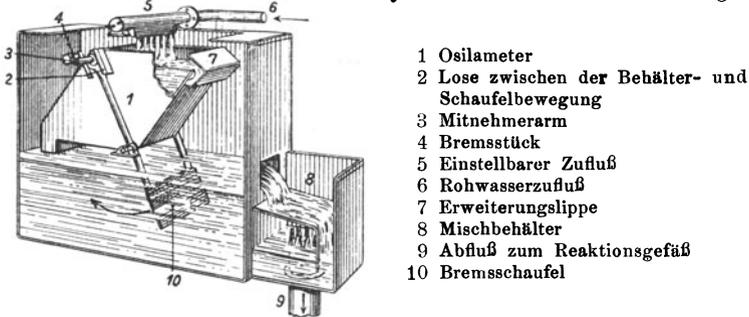


Abb. 20 a. Paterson-„Osilometer“ und Behälter für Zusatzstoffe.

horizontaler Form ausgeführt. Als Beispiel ist die horizontale Lassen-Hjort-Anlage in Abb. 22 wiedergegeben.

Von den vielen in Deutschland gebräuchlichen Anlagen dieser Art seien hier die Kesselspeisewasserreiniger nach dem Kalk-Soda-Verfahren der Halvor

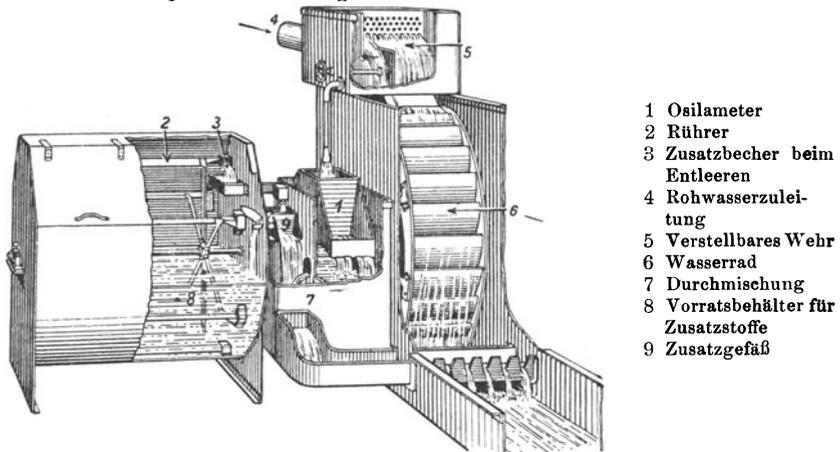


Abb. 20 b.

Breda A. G., Berlin-Charlottenburg (Abb. 23) und der Firma H. Reisert & Co., Cöln-Braunsfeld aufgeführt.

Auch in diesen Anlagen unterscheidet man im wesentlichen 4 Hauptvorgänge: 1. das Zusetzen der Enthärtungsstoffe, 2. die Einwirkung der Zusatzstoffe im Reaktionsbehälter, 3. das Absetzen der ausgefüllten Stoffe,

4. die Filtration des gereinigten Wassers. Da die Einwirkung der Zusatzstoffe bei erhöhter Temperatur wirksamer ist als bei der kalten Speisewasser-aufbereitung, wird in den meisten deutschen Anlagen Hilfsdampf, Abdampf oder schlammhaltiges Kesselwasser zur Vorwärmung bei der Reaktion mit den Zusatzstoffen benutzt. Ferner erfolgt der Kalkzusatz meistens in Form von gesättigtem Kalkwasser, und man zieht es vor, das Filter nicht in den Reaktionsbehälter mit einzubauen, sondern gesondert aufzustellen. Diese Bauart hat sich im Betriebe vielfach besser bewährt. Um die Fällung der Salze im Klärbehälter (Reaktions- oder Mischbehälter) zu beschleunigen, ist an den Breda-Enthärttern eine Schlammzirkulationseinrichtung vorgesehen, andere Systeme führen direkt schlammhaltiges Kesselwasser in den Reaktionsraum.

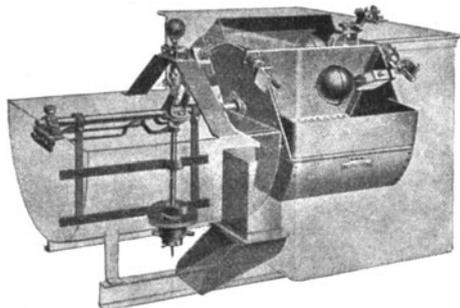


Abb. 21. Lassen-Hjort-Zuteilungsgetriebe.

Die bisherige Bauart von H. Reiser & Co. unterscheidet sich, abgesehen davon, daß die Schlammaufwirbelungsvorrichtung fehlt, nicht wesentlich von der Halvor-Breda-Anlage.

Der Umstand, daß bei fast allen Speisewasserreinigungsmethoden bei den erhöhten Temperaturen und Drucken eine Nachreaktion im Kessel selbst erfolgt, und dadurch eine Schlammansammlung im Kessel entsteht, zwang dazu, die Kessel von Zeit zu Zeit abzublasen. Bei diesem Abblasen ging eine merkliche Wärmemenge und etwas Kesselwasser verloren. Diese Verluste hat man in dem Soda-Regenerativ-Verfahren dadurch beseitigt und das Kesselschlammwasser nutzbringend verwandt, indem man eine kontinuierliche Schlammrückführung nach dem Kesselwasserreiniger leitete. Zu diesem Verfahren ging man bei der Sodareinigung über, weil zur Beseitigung der Nichtkarbonathärte ein Überschuß von Soda angewandt werden muß, die im Kessel durch die hohen Temperaturen teilweise in Natriumhydroxyd umgesetzt wird. Die so gebildete, überschüssige Ätz-

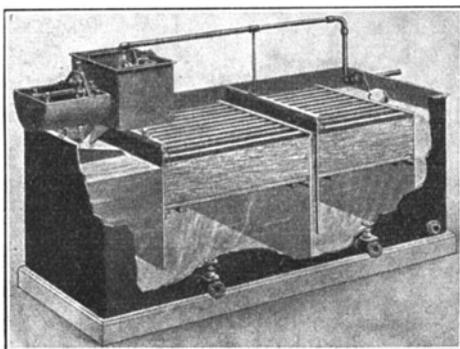


Abb. 22. Horizontale Lassen-Hjort-Enthärtungsanlage.

lauge wurde früher mit dem Kesselschlammwasser von Zeit zu Zeit abgeblasen. In der von der Firma Ph. Müller G. m. b. H., Stuttgart, ausgeführten Neckar-Enthärtungsanlage (Abb. 24) wird die überschüssige Ätznatronlauge dauernd mit Hilfe der Schlammrückführungsleitung nach

dem Reiniger zurückgeführt und übt dort dieselbe Wirkung aus wie ein Kalkzusatz. Zugleich bewirkt der regelmäßige Zutritt des Kesselwassers in den Reiniger eine Erhöhung der Reaktionstemperatur. Hierdurch wird die Ausfällung der Kesselsteinbildner vollständiger, und gleichzeitig wird das Speisewasser vorgewärmt, so daß die durch das früher übliche Abblasen der Kessel entstehenden Wärmeverluste vermieden werden.

Neuerdings wird eine ebensolche Ausnutzung des Kesselschlammwassers auch von der Firma H. Reisert & Co. bei der Kalk-Soda-Reinigung angewandt

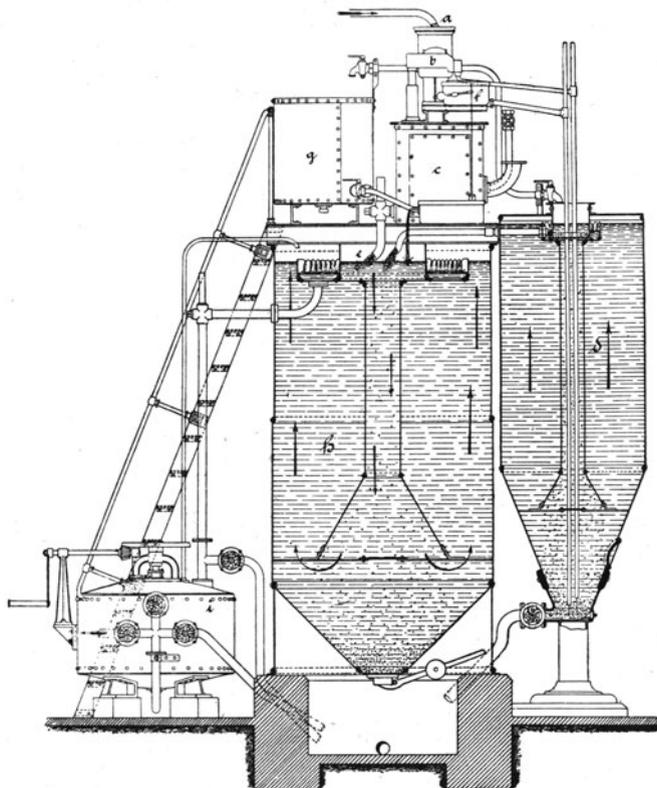


Abb. 23. Halvor-Breda-Enthärtungsanlage.

(Abb. 25). Bei diesem sogenannten „Harko-Verfahren“ wird das Kesselschlammwasser in einen besonderen Nachreaktionsbehälter geleitet, von dem das bis auf zirka 1 deutschen Härtegrad enthärtete Speisewasser über einen Kiesfilter in den Kessel geht.

Erwähnt seien an dieser Stelle auch die Wasserenthärtungs- und Enteisungsanlagen für kleine Betriebe (Güter, Anstalten, Einzelhäuser, Brauereien, Wäschereien usw.) der Firma A. L. G. Dehne, Halle a. S.

In England ist ein ähnliches Verfahren angewandt, in dem allerdings mehr heißes Kesselwasser bzw. Dampf zur Erwärmung des Zusatzwassers benutzt wird. In Abb. 26 ist eine solche Kestner-Enthärtungsanlage schematisch gezeichnet.

Berichtigung.

Setze an Stelle des Textes von S. 151, 3. Zeile von unten bis S. 152, 7. Zeile von unten folgenden Wortlaut:

„Dieses von Prof. Rossel, Winterthur, im Jahre 1888 zuerst angegebene Regenerativverfahren wird heute weniger angewandt (z. B. Bauart Reisert, Cöln). Äußerlich ähnlich ist dem

Regenerativverfahren das im Jahre 1907 von Müller angegebene Schlammrückführungsverfahren. Bei diesem wird nur so viel Soda zugesetzt wie zur Fällung der Nichtkarbonathärte nötig ist, und die Karbonathärte wird durch Temperaturerhöhung und Kalkzusatz beseitigt. Es vermeidet den für das Regenerativverfahren erforderlichen beträchtlichen Sodaüberschuß im Kesselwasser und das direkte Abblasen des Kessels. Anlagen, die nach diesem Schlammrückführungsverfahren arbeiten, sind durch die nebenstehende Abbildung 24 a und auf S. 153 durch Abb. 25 (Harko - Anlage der Firma H. Reisert & Co., Cöln - Braunsfeld) dargestellt. Die Abb. 24 auf S. 153, die im Buch versehentlich als

Neckaranlage bezeichnet ist, erläutert das Müllersche Wärme- und Kondensatgewinnungsverfahren, das den Zweck hat, leichtlösliche Salze und kolloidal gelöste Stoffe aus dem Kessel zu entfernen.“

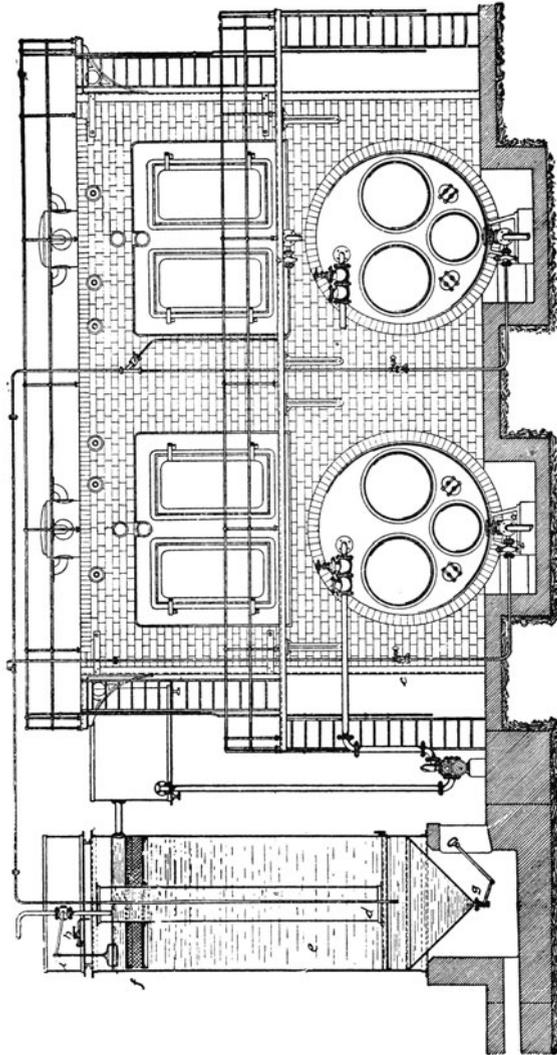


Abb. 24 a. „Neckar“- Enthärtungsanlage der Ph. Müller G. m. b. H., Stuttgart.

Der Betrieb wird automatisch durch ein Ventil (1) geregelt, das von Schwimmern so eingestellt wird, daß die zugesetzte Speisewassermenge stets gleich der nach dem Kessel abfließenden Menge ist. Das Zusatzmittel gelangt aus dem Sodabehälter (14) zu einer mechanischen Abmeßvorrichtung (6) und

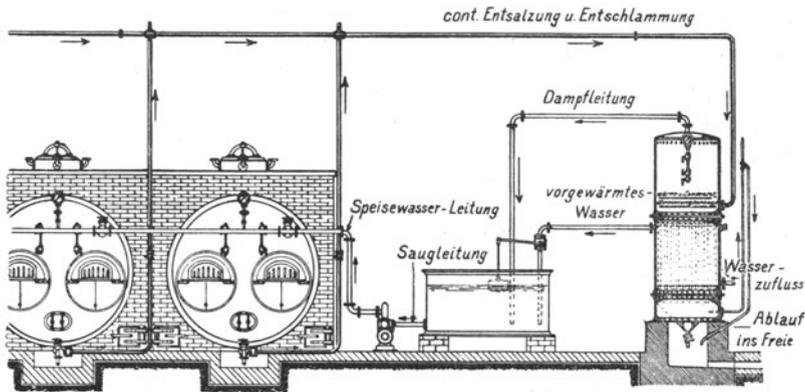


Abb. 24. Neckar-Enthärtungsanlage.

tritt durch das Fallrohr in den Reaktionsbehälter. Die Überwachung besteht allein darin, daß aufgepaßt wird, daß der Sodabehälter nicht leer wird. Die Auffüllung geschieht aus dem Vorratstank (13). Ein Zähler (11), der mit der schaukelartigen Zumaßvorrichtung verbunden ist, kontrolliert die Menge der Zusatzstoffe, die im Fallrohr mit dem Zusatzwasser zusammentreffen. Das

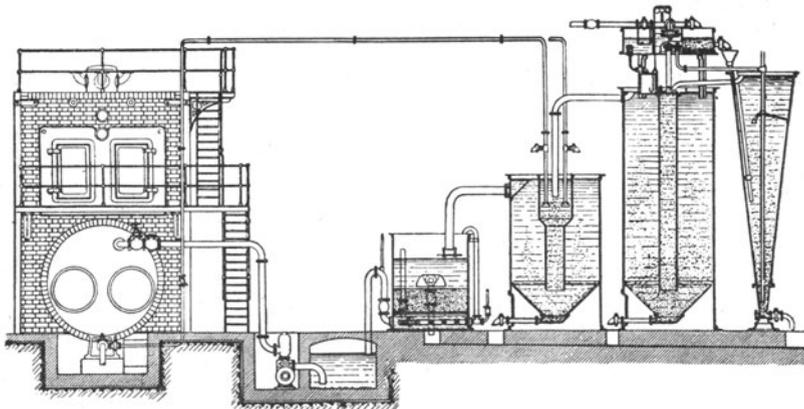


Abb. 25. Harko-Enthärtungsanlage.

Kesselschlammwasser, dessen Menge durch ein von einem Schwimmer bedientes Ventil (17) reguliert wird, tritt durch einen Ejektor in den Reaktionsbehälter (18) ein. An dem unteren Teil des Behälters, der von Leitblechen (27) durchzogen ist, schlagen sich die unlöslichen Salze nieder, und die infolge der Erwärmung entweichenden Gase gehen durch die Entlüftungsrohre (28) ab. Das heiße, gereinigte Wasser verläßt die Reiniger über den Filter (20) durch die Abflußleitung (21).

Auch in Deutschland kennt man derartige thermische Reinigungsverfahren. Der oben beschriebenen Anlage ähnlich ist der sogenannte Plattenkocher der Maschinenbau. A. G. Balke, Bochum (Abb. 27). Durch Ab- oder Frischdampf,

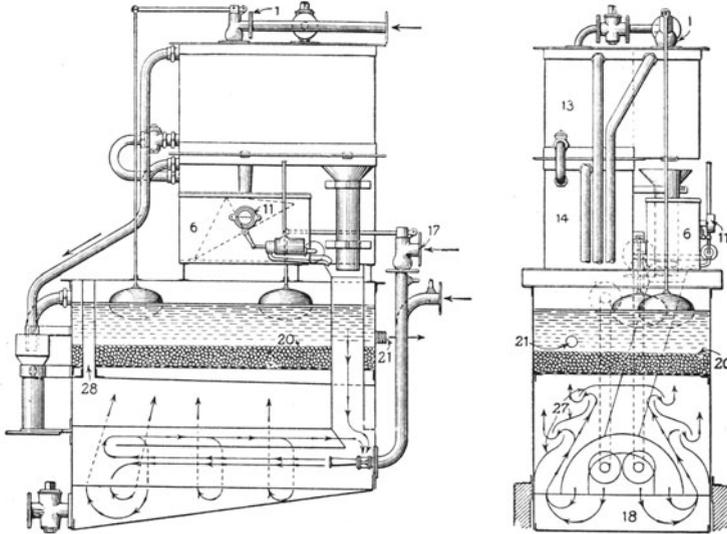


Abb. 26. Kestner-Enthärtungsanlage.

der aus einer Düse auf das eintretende Rohwasser trifft, wird dieses auf etwa 100°C erwärmt. Hierbei sollen sich die kesselsteinbildenden Salze auf den Plattenbündeln niederschlagen, und der ausgefällte Schlamm sich in dem

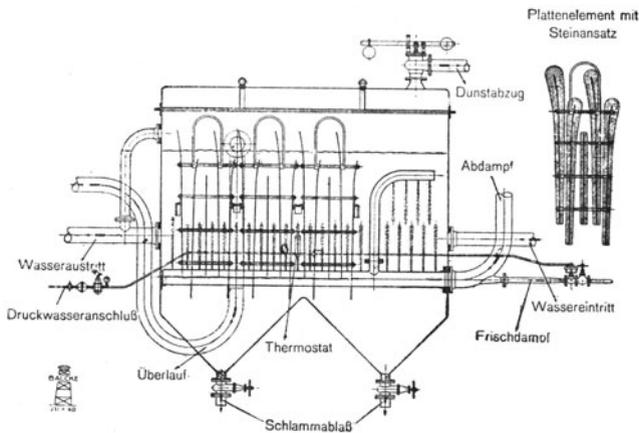


Abb. 27. Plattenkocher der Balke-A.-G., Bochum.

trichterförmigen Bodenraum des Kochers ansammeln. Die Plattenelemente sind leicht herauszunehmen und durch Klopfen von dem Kesselstein zu befreien. Selbsttätige Temperaturregler halten während des Betriebes die Temperatur auf gleicher Höhe. Durch Zusatz von Soda oder Ätznatron aus Dosierungsapparaten können auch die nicht kesselsteinbildenden Salze durch

Substitution gefällt werden. Selbstverständlich wird durch die hohe Erwärmung gleichzeitig eine Entgasung bewirkt.

Diese Anlagen stehen den Entgasungsapparaten, in denen das Zusatzwasser teilweise oder ganz verdampft wird, sehr nahe. Für besondere Zwecke wie Hochdruckkessel und Turbinenkraftanlagen wird nur destilliertes Zusatzwasser verwendet. Wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers ist diese höchste Reinigung des Speisewassers teuer und wird zweckmäßig nur bei billigem Heizmaterial und guter Wärmeausnutzung angewandt. Auch ist guter Luftabschluß und Gasfreiheit des Speisewassers Vorbedingung. Solche Verdampferanlagen werden von vielen Maschinenfabriken hergestellt.

Die Entfernung von Ölen und Fetten aus dem Speisewasser.

Es ist nicht gut, für den Betrieb und für die Kesselanlage öl- und fetthaltiges Wasser zu verwenden. Durch mechanische Mittel, wie z. B. dadurch, daß man den fetthaltigen Dampf auf Absatzbleche stoßen läßt, sind nur die sehr schwerflüchtigen Bestandteile abzusondern, während die leichten Fette und Öle im Dampf bzw. Kondensat verbleiben. Das Kondensat läßt sich zwar leichter von obigen Bestandteilen befreien, aber einfache Filtration genügt auch hier nicht. Das Öl ist gewöhnlich in äußerst feiner Verteilung mit dem Wasser emulgiert. Will man es ab-

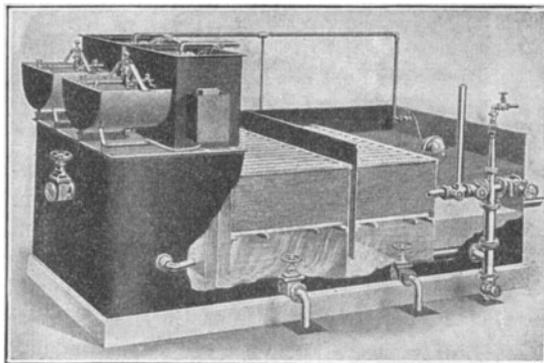


Abb. 28.

Enthärtungs- und Entölungsanlage nach Lassen-Hjort.

scheiden, so muß es vorher zu größeren Tröpfchen zusammengeballt, d. i. koaguliert, werden. Gewöhnlich verwendet man hierzu Aluminiumsulfat, aus dem mittels kalzinierter Soda Aluminiumhydroxyd gefällt wird. Der Niederschlag des letzteren ist so außerordentlich fein, daß von ihm auch die kleinsten Ölteilchen erfaßt und mitgerissen werden. Nach einiger Zeit ballt er sich dann zu Flocken zusammen und kann abfiltriert werden.

Hat das Wasser eine große, vorübergehende Härte, so genügen die sie erzeugenden Salze häufig schon zur Ausfällung des Aluminiumhydroxyds, und es läßt sich auf diese Weise eine Entölung direkt mit der Enthärtung verbinden. Soll der Abdampf oder das Kesselkondensat allein entölt werden, so muß natürlich ein Fällungsmittel zugesetzt werden.

Die Abb. 28 zeigt eine solche Vereinigung einer Entölungs- mit einer Enthärtungsanlage. Das Kondensat und das Zusatzwasser fließen in gesonderte

Maß- und Mischbehälter, in denen dem einen das Koagulieremittel, dem anderen die Enthärtungsstoffe zugesetzt werden.

Der Zusatzbehälter für das Kondensat ist zweiteilig, die eine Hälfte enthält Soda, die andere Aluminiumsulfat. Das Kondensat wird in einem schrägen Kanal oder Fallrohr mit seinen Zusatzmitteln zusammengeführt. Der Hauptteil der Niederschläge mit dem Öl sammelt sich schon am Boden des Gefäßes an, während der Rest in geeigneten Filtern zurückgehalten wird. Sind die Kondensatmengen, z. B. bei Verwendung von Einspritzkondensatoren sehr groß, so trennt man besser die Enthärtungsanlage vom Entöler.

Bei der Berechnung und Zumessung der Reagenzien ist besonders darauf zu achten, daß kein ungefälltes Aluminiumsulfat in den Kessel kommt, da dies zu Korrosionen Anlaß gibt.

Schließlich sei noch ein anderes Entölungsverfahren erwähnt, bei welchem das zwischen eisernen Platten durch Elektrolyse erzeugte Eisenhydroxyd als Koagulator benutzt wird. Durch Absetzenlassen und Filterung wird dann das Öl mit dem Eisenhydroxyd zurückgehalten.

Die Entfernung gelöster Gase aus dem Speisewasser.

Abgesehen von den Gasen, die wie SO_3 , SO_2 , SH_2 aus den Schornsteinen und Gichten der Fabriken stammen, sind für das Speisewasser hauptsächlich Sauerstoff und Kohlendioxyd schädlich. Sie rufen in allen Teilen der Dampfanlagen Korrosionen hervor. In früheren Kapiteln ist die schädliche Wirkung dieser Gase, auch wenn das Kesselwasser frei von irgendwelchen angreifenden Salzen ist, besprochen worden. Über die Schädlichkeit der beiden Gase im einzelnen mag man, je nachdem man Anhänger der elektrolitischen oder der Säuretheorie der Korrosion ist, verschiedener Ansicht sein, in der Praxis werden wir es in den Kesseln und den übrigen Teilen der Dampferzeugungsanlagen stets mit beiden Gasen gleichzeitig zu tun haben. Die am meisten auftretenden Korrosionen des Eisens sind auf nasse Oxydation zurückzuführen, und die meisten Einwirkungen anderer korrosiver Faktoren machen sich durch Unterstützung dieses Vorganges bemerkbar. Man kann auch vom Sauerstoff sagen, daß seine zerstörende Wirkung darin besteht, daß er stets den Naturkräften entgegenwirkt, die die Auflösung oder den Weitergang der Korrosion aufhalten.

Selbst, wenn das Speisewasser aufs beste gereinigt ist, finden oft noch an den verschiedenen Teilen der Dampfanlage, besonders an den Überhitzern, Turbinen usw. starke Angriffe statt, und selbst dann noch, wenn das Speisewasser bis zu 97% aus Kondensat besteht. In solchen Fällen kann man nur auf die schädliche Wirkung der in dem Wasser gelösten Gase der Luft schließen. Auf dem Wege des Wassers zum Kessel sind dem Sauerstoff überall Gelegenheiten geboten zu dem Wasser zu treten, sei es an undichten Stellen der Leitungen und Pumpen oder beim Mischen und Fließen in den Reinigungsanlagen. Er kann sich sogar nach der Paulschen Theorie bei der Zersetzung von Natriumkarbonat im Kessel selbst bilden. So kann es vorkommen, daß das Kondensat bisweilen ebensoviel gelöste Gase enthält wie das Rohwasser.

Für praktische Zwecke können wir annehmen, daß das Gasgemisch, aus dem die atmosphärische Luft besteht, dem Henry-Dalton'schen Gesetz folgt,

d. h. daß es sich im gleichen Verhältnis zum Druck und im umgekehrten Verhältnis zur Temperatur im Wasser löst. Die gelösten Mengen dieser Gase richten sich nach ihren Partialdrücken in der Atmosphäre. Die Luft besteht aus 80 Volumteilen Stickstoff und 20 Volumteilen Sauerstoff; ihre Partialdrücke verhalten sich also wie 4:1. Bei normalem Druck und 0° C lösen sich im Liter Wasser 18 ccm Stickstoff und 35 ccm Sauerstoff. Infolgedessen enthält Wasser, das mit der Atmosphäre in Verbindung steht, bei normalem Druck und normaler Temperatur:

$$\begin{aligned} 35 \times 0,2 &= 7,0 \text{ ccm Sauerstoff im Liter,} \\ 18 \times 0,8 &= 14,4 \text{ ccm Stickstoff im Liter.} \end{aligned}$$

Nun enthält die atmosphärische Luft etwa 20 % Sauerstoff, die im Wasser gelöste aber 33 % Sauerstoff und außerdem große Mengen Kohlendioxyd. Die atmosphärische Luft enthält nur ungefähr 0,03 Volumprocente Kohlendioxyd, aber die Löslichkeit desselben ist über 30mal so groß wie die des Sauerstoffs. Diese Löslichkeit wird jedoch nicht allein von seinem Partialdruck bestimmt, denn es geht mit dem Wasser durch Bildung von Kohlensäure eine Verbindung ein, ist also in ihm gebunden. 1000 g Wasser lösen bei einem Druck von 760 mm Quecksilber:

bei %	10°	20°	40°	60°	100° C
0,07042	0,05507	0,04432	0,03105	0,02209	0 g Sauerstoff
und 3,343	2,316	1,687	0,973	0,576	0 g Kohlensäure.

Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser wird aber herabgesetzt, wenn Alkalihydroxyde oder -karbonate darin gelöst sind. So ist z. B. die Löslichkeit des Sauerstoffs bei verschiedenem Gehalt an Ätznatron in 1000 g Wasser bei 20° C und normalem Druck:

NaOH-Gehalt	0,0	0,5	1,0	2,0 g
Sauerstoff-Gehalt	0,04432	0,0250	0,0194	0,0134 g

Andere Salze zeigen diese Wirkung nicht. Genaue Beobachtungen hierüber mit 35 verschiedenen Salzen machten Heyn und Bauer in ihrer schon früher erwähnten Arbeit. Sie fanden, daß für die verschiedenen Salze eine Sättigungsgrenze besteht, die für die Rostbildung an Eisen bestimmend ist. Sie nannten diese den Schwellenwert. (Siehe hierzu die Kolloidtheorie von Friend [Kap. 5].)

Auch die Aufnahmefähigkeit des Wassers für Kohlensäure wird durch gewisse gelöste Salze beeinflusst. Herabgesetzt wird die Aufnahmefähigkeit durch Natriumchlorid, Natriumsulfat u. a. Die Karbonate des Kalziums und des Magnesiums brauchen zur Bikarbonatbildung bei ihrer Auflösung im Wasser etwas Kohlensäure, die man als „zugehörige“ Kohlensäure bezeichnet.

Man unterscheidet zwischen chemischer und physikalischer Entgasung. Die chemische Entgasung, die auch „Deaktivierung“ genannt wird, besteht im wesentlichen darin, daß man das gashaltige Wasser über leicht oxydierbare Metalle mit großer Oberfläche leitet, um ihm dadurch Gelegenheit zu geben, seine oxydierenden Bestandteile abzugeben. Solche Apparate werden unter anderen von der Firma Franz Seiffert & Co., Berlin, geliefert. Der in der Abb. 29 dargestellte Kestner-Entgaser soll den letzten Rest Sauerstoff aus

dem beim Enthärten erwärmten und teilweise entgasten Wasser herausholen, denn selbst, wenn Wasser bis zum Sieden erwärmt wird, und nachdem es das Vakuum des Kondensators passiert hat, ist es nicht vollkommen gasfrei. Oft tritt auch beim Hindurchgehen durch Pumpen usw. wieder Luft hinzu. Die Desoxydation des Wassers geht in dem mit Eisen- oder Stahlspänen gefüllten Mittelteil vor sich. Die Wassereintrittleitungen 1 und 2 sind so gelegt, daß das Wasser entweder von oben nach unten oder von unten nach oben durch den Desoxydationsraum fließen kann, weil sich bei einseitiger Fließrichtung die Füllung auf der Eintrittseite zu schnell mit Oxyd dicht setzen würde. Durch

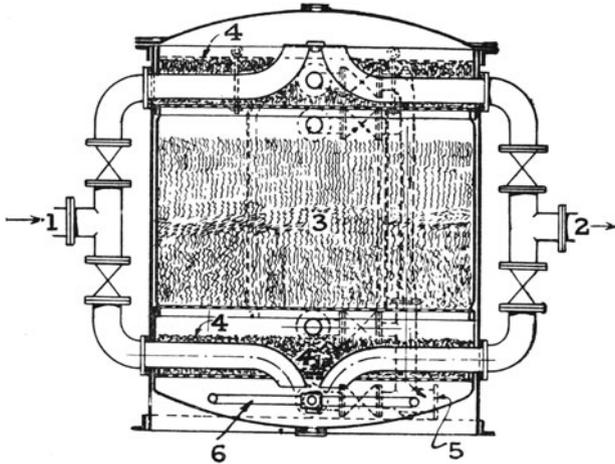


Abb. 29. Schnitt durch einen chemisch wirkenden Entgaser nach Kestner.

Umstellen der Stromrichtung lagert sich die Oxydschicht um, so daß bei erneutem Inbetriebnehmen der ausgeruhten Seite diese wieder aufnahmefähig und gut durchlässig ist. Ein Dampfjektor (6) sorgt für genügendes Umrühren und Lockern des gebildeten Oxyds von den Spänen usw. Die gelösten Oxydteilchen werden von dem Wasserstrom dann nach den Filtern (4) geführt, die sie zurückhalten. Die Stromrichtung wird alle 24 Stunden gewechselt. Der ganze Apparat erfordert wenig Wartung und muß nur neu gefüllt werden, wenn das oxydierende Material verbraucht ist.

Natürlich hat die Temperatur auf diesen chemischen Vorgang ziemlich beträchtlichen Einfluß, so daß die Absorption des Sauerstoffs um so schneller vor sich geht, je höher die Wassertemperatur ist. Auch kommt man bei höheren Betriebstemperaturen mit kleineren Apparaten aus. Der dargestellte Apparat soll in Verbindung mit einer Kestener-Enthärtungsanlage mit kontinuierlicher Schlammrückführung verwandt werden.

Ein ähnlicher Entgasungsapparat ist von der Metropolitan-Vickers-Electrical-Co. Ltd. eingeführt, in welchem statt der Drehspäne dünne, eiserne Bleche zur Desoxydation verwandt werden. Auch die Entgaser nach Hüls-meyer, Seiffert, Walker sind hier zu erwähnen. Sie verfolgen alle das Prinzip, die oxydierenden Beimengungen des Wassers auf billige, leicht ersetz-bare Metalle niederzuschlagen, statt sie auf die verschiedenen Teile der Dampf-

erzeugungsanlage zerstörend wirken zu lassen. In einigen Methoden werden auch physikalische Mittel aber nur nebenher angewandt.

An physikalischen Verfahren zum Austreiben der schädlichen Gase unterscheidet man das Austreiben durch Erwärmen, durch Absaugen und durch mechanisches Rühren. Das letztere hat nur Wert als Hilfsmittel beim Erwärmen und Absaugen. Die feinste Verteilung des Wassers und damit die stärkste Oberflächenausbreitung wird durch Zerspritzen erreicht. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die Löslichkeit der Gase im Wasser. Bei Erwärmen bis zu etwa 75°C entweichen nur geringe Gasmengen; das

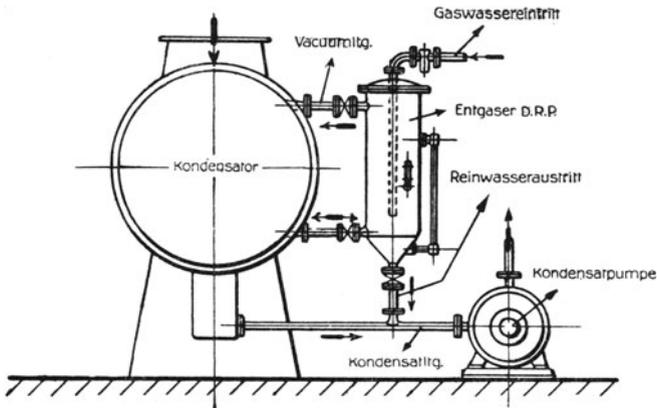


Abb. 30. Entgaser der Maschinenbau A.-G. Balke, Bochum.

Wasser wird bis zu dieser Temperatur mit den Gasen übersättigt. Über 75°C fangen sich die Gasblasen an zu bilden und beim Siedepunkt bleiben nur noch etwa 2 ccm pro Liter im Wasser zurück. Rührt man das Wasser jedoch kräftig, so entweichen die Gase schon vom Beginn des Erwärmens an, und beim Sieden läßt sich der Restgehalt von 2 ccm im Liter auch noch herunterdrücken. Auch das Aufwallen der Dampfblasen fördert die Entgasung, und in der an Gasen armen Dampfschicht haben der Sauerstoff sowie die anderen Gase nur noch einen ganz geringen Dampfdruck. Je länger gekocht wird, desto vollständiger ist die Entgasung.

In ähnlicher Weise wie beim Kochen geht auch das Entgasen durch Evakuierung vor sich. Bei Evakuierung beruht die Wirkung vor allem darauf, daß der Partialdruck der Gase in der darüberliegenden Luftschicht verringert wird und sich deshalb auch im Wasser schritt haltend vermindert. Die entgasende Wirkung der aufsteigenden Gasblasen ist so aufzufassen, daß in ihnen, ebenso wie in einer Dampfschicht oder in einem Vakuum der Partialdruck des Sauerstoffs fast gleich 0 ist, und sie beim Passieren dem mit ihnen in Berührung kommenden Wasser den Sauerstoff entziehen.

In den meisten Entgasungsapparaten wird das Austreiben der Gase gleichzeitig durch Evakuierung und durch Erwärmung bewirkt. Eine sog. Kaltentgasungseinrichtung, die unmittelbar mit dem Kondensatorvakuum in Verbindung steht, ist in der Abb. 30 dargestellt. In Abb. 31 ist ein Schnitt durch einen direkten Dampfkontakterhitzer (Vorwärmer) gezeichnet. Der Vorwärmer ist an eine Pumpe angeschlossen, die das nicht sehr warme

Speisewasser durch ein federbelastetes Einspritzventil (D) hineindrückt. Der Heizdampf aus einer Hilfsdampfleitung oder sonst woher tritt durch ein Rückschlagventil bei B ein. Im mittleren Teil wird das Speisewasser durch direkte

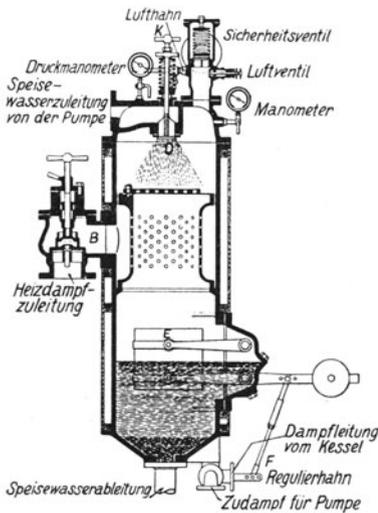


Abb. 31.

Direkter Dampfkontakavorwärmer (-erhitzer).

Berührung mit dem Dampf erhitzt. Da der Druck im Vorwärmer geringer ist als in der Speisewasserleitung, und das Wasser zugleich schnell erwärmt wird, tritt hier Entgasung ein. Die entweichenden Gase treten durch den Hahn K am Luftdom am oberen Teil des Apparates nach dem Kondensator oder in die freie Atmosphäre aus. Das Speisewasser, das auf eine dem jeweiligen Druck entsprechende Siedetemperatur erwärmt ist, fließt nach unten und wird von dort durch die Speisewasserpumpe, ohne weiter mit Luft in Berührung zu kommen, nach dem Kessel gepumpt.

Eine solche Vorrichtung läßt sich auch nachträglich, wie es in Abb. 32 dargestellt ist, in eine offene Speisewasserführung gut einbauen. In einer solchen Anlage geht das Speisewasser normalerweise vom Kondensator über den Speisewasserbehälter oder Warmwasserkasten, aus welchem die Speisewasserpumpe

das Wasser über den Vorwärmer nach dem Kessel schafft. In dem offenen Speisewasserbehälter nimmt das Wasser die korrosiven Gase auf und auch durch allerlei Undichtigkeiten in den Leitungen und Pumpen können sich solche

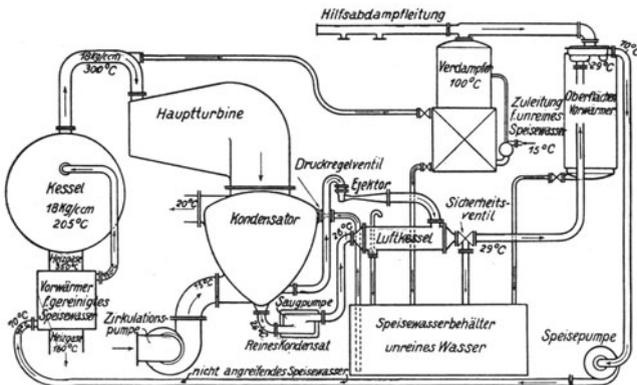


Abb. 32. Anlage mit offener Speisewasserzuführung.

in ihm lösen. Durch Einbau eines Dampfkontaktherhizers lassen sich diese Gase wieder beseitigen. Wie aus Abb. 33 zu ersehen ist, pumpt die Saugpumpe das Wasser vom Kondensator nach dem Speisewassertank, von dem aus es

nach dem Entgaser gelangt. Zur Entgasung wird der Hilfsdampf und das Kondensatorvakuum benutzt. Das gereinigte Wasser wird dann durch eine Hebepumpe den Kesselspeisepumpen zugeführt.

Bei einer neuzubauenden Dampferzeugungsanlage wird man natürlich von vornherein darauf Bedacht nehmen, daß in der gesamten Anlage, ein-

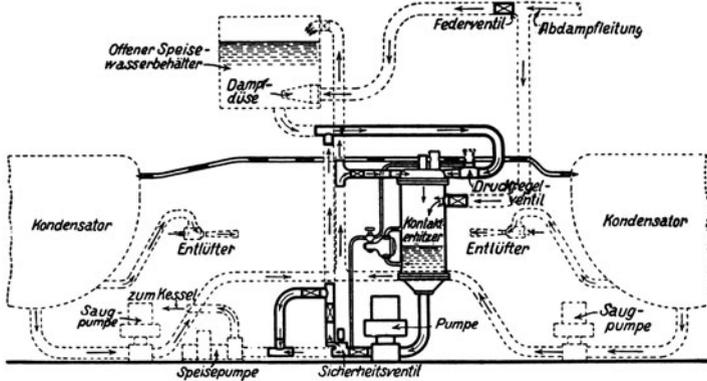


Abb. 33. Umwandlung einer „offenen“ in eine „geschlossene“ Kesselspeisewasseranlage mittels eines direkten Dampfkontakterhitzers.

schließlich Speisewasseranlage, möglichst reines, nicht das Metall angreifendes Wasser zirkuliert und daß ein Luftzutritt so gut wie möglich verhindert wird. Eine solche ist in Abb. 34 dargestellt. Das rohe Zusatzwasser geht in der gezeichneten Weir-Anlage durch ein Druckregelventil unmittelbar in den Kondensator. Hier wird es infolge seiner eigenen erhöhten Temperatur im

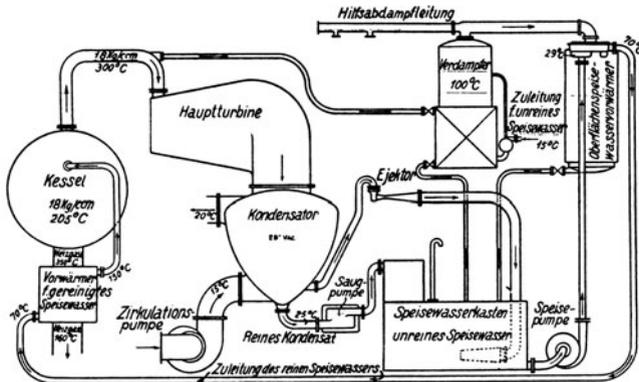


Abb. 34. Geschlossene Weir-Kesselspeiseanlage.

Verein mit der Wirkung des Vakuums entgast. Die entweichenden Gase werden durch einen Luftejektor fortgeschafft. Auf diese Weise wirkt der Kondensator gleichzeitig als eine Art Entgaser.

Ein ähnliches Entgasungsverfahren wird von der Elliott Co., Pittsburg, angewendet. In den Apparaten dieser Firma wird heißes Wasser in ein Vakuum eingespritzt, dessen Dampftemperatur wesentlich tiefer als die des eintretenden

Wassers liegt. Dieses wird infolgedessen sofort in ein heftiges Sieden kommen, wobei es zum Teil verdampft. Die hierbei gleichzeitig entweichenden Gase

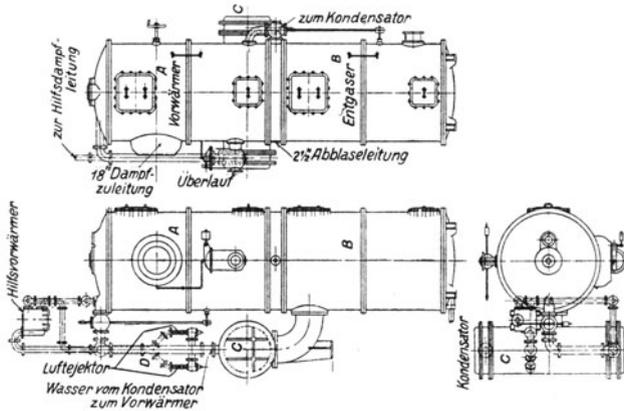


Abb. 35. Aufrechtstehender Elliott-Entgaser

werden durch den Ejektor eines kleinen Kondensators fortgesaugt. In diesem Kondensator wird der entstandene Dampf niedergeschlagen. Die Bauart solcher Anlagen ist in verschiedenen Ausführungen, in den Abb. 35 und 36 dargestellt. Die Hauptbestandteile solcher Anlage sind der Vorwärmer A, der Entgasungsraum oder Separator B, der Kondensator C und der Lufterjektor zur Aufrechterhaltung des Vakuums D. Die Abb. 36 zeigt die Ausrüstung einer Heißwasseranlage für Wohn- oder Gasthäuser mit einem Elliott-Entgaser.

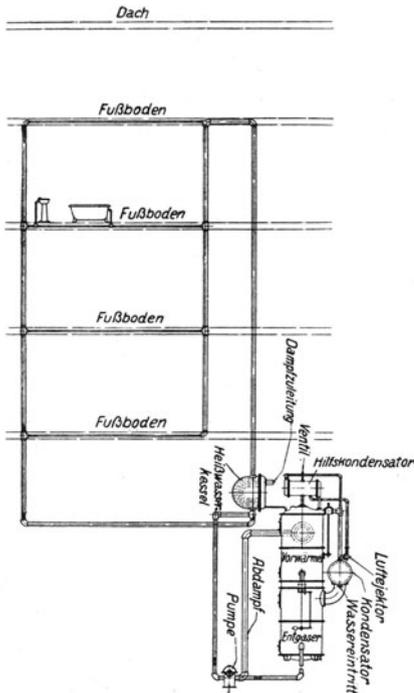


Abb. 36. Elliott-Entgaser für eine Heißwasser-versorgungsanlage.

Zinks zur Folge haben, und das Kesselmetall wird verschont bleiben. Die galvanischen Ströme verlaufen vom Zink durch das Wasser nach dem Kessel-

Elektrolytische Schutzvorrichtungen. Die Anbringung von Zinkschutzplatten in Kesseln ist allgemein bekannt und wird vielfach angewandt. Theoretisch ist gegen dies Verfahren nichts einzuwenden. Bei guter leitender Verbindung wird auf diese Weise durch das Kesselmetall und die Zinkplatten im Kesselwasser als Elektrolyt ein Element gebildet. Jeder elektrochemische Angriff des Wassers wird eine Auflösung des

metall. In der Praxis hat man jedoch mit verschiedenen Übelständen zu kämpfen. Zunächst können sich im Laufe des Betriebes die Zinkplatten mit einem Überzug, der sowohl aus den Zersetzungsprodukten des Zinks, als auch aus Kesselsteinsubstanzen bestehen kann, überziehen und auf diese Weise die Wirkung der Elektrolyse zunichte machen oder auch ins Gegenteil verkehren, da diese Ablagerungsprodukte meistens edleres Potential als das Eisen haben und so das Letztere, d. h. das Kesselmaterial, zur Auflösung bringen. Ferner wird im

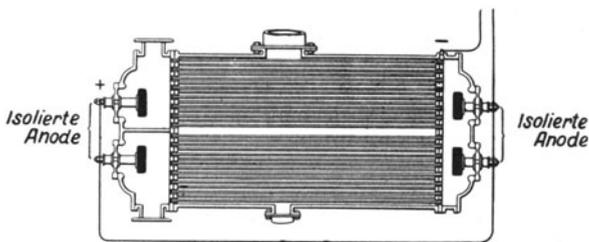


Abb. 37.

Elektrolytische Cumberland-Schutzvorrichtung für einen Oberflächenkondensator.

Betriebe die gute, leitende Verbindung der Zinkschutzplatten leicht zerstört, und endlich ist der Wirkungsbereich der Zinkschutzplatten nur beschränkt. Dies macht sich besonders in den modernen Hochdruckkesseln fühlbar, in denen nur schwer geeignete Flächen und Orte zur Anbringung der Zinkplatten finden lassen, so daß oft große und wichtige Teile des Kessels ungeschützt bleiben. So kann man häufig beobachten, daß Betriebsingenieure an die Wirkung der Zinkschutzplatten wie etwa an die eines Fetisches glauben, ohne sich von der tatsächlichen Wirkung in ihren Kesseln durch häufige Beobachtungen genau zu überzeugen.

Am besten läßt sich der elektrolytische Korrosionsschutz durch das Cumberland-Verfahren in der Praxis anwenden. Durch geeignete Konstruktion ist bei diesen Anlagen die gute Stromleitung sichergestellt, und eine Polumkehrung, wie bei den Zinkplatten, ist ausgeschlossen. Der den Korrosionsströmen entgegengerichtete Strom wird von einem kleinen Generator oder Umformer von wenigen Volt Spannung den Weicheisenanoden

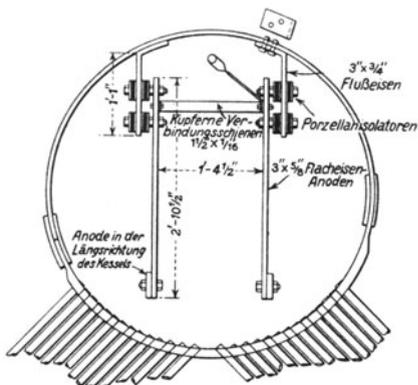


Abb. 38.

Cumberland-Schutzanlage an einem Yarrow-Schiffskessel.

zugeführt, welche letztere an den Kessel-, Kondensator- usw. Wänden gut isoliert angebracht sind. Der Schutzstrom fließt dann von diesen Elektroden durch das Wasser zu der Wandung und den Rohren des Kessels oder sonstigen Apparates, die ihrerseits mit dem negativen Pol des Generators verbunden sind. Die im Laufe der Zeit nötig werdende Erneuerung der Eisenelektroden ist durch geeignete Konstruktion der Halterungen sehr viel leichter und billiger als die der Zinkplatten.

Die Abb. 37, 38 und 39 zeigen die Bauart solcher Schutzvorrichtungen an einem Kondensator, einem Schiffskessel und einem Vorwärmerrohr. Zum

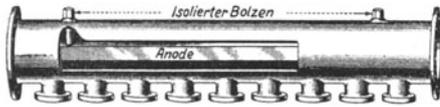


Abb. 39.

Cumberland-Schutzvorrichtung an einem Vorwärmerrohr.

Schluß sei noch bemerkt, daß sich eine derartige Einrichtung zum Schutz eines Kessels gegen Korrosionen auch dazu verwenden läßt, etwa vorhandene Kesselsteinkrusten von den Kesselwänden abzulösen, so daß man die Zerfallsprodukte mit dem Schlamm ausblasen kann.

Über die in Deutschland üblichen elektrolytischen Kesselschutzeinrichtungen ist zu sagen, daß hauptsächlich 3 Verfahren, die sich im Betriebe eines schwachen Gleichstromes bedienen, zur Anwendung kommen: 1. das Siemens-Verfahren der Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Berlin, 2. das Renger-Fuhrmann-Verfahren der Oekono-Gesellschaft, Tetschen an der Elbe und 3. das Stromlos-Verfahren der Ing.-Ges. für Wärmewirtschaft A. G. in Cöln a. Rh. Die einzelnen Einrichtungen unterscheiden sich im Prinzip nicht voneinander, im wesentlichen nur in der Ausführung und Anordnung der Anoden. Die allgemeine Ansicht über elektrolytische Reinigungsanlagen geht dahin, daß sie am wirksamsten in Verbindung mit einer Enthärtungs- bzw. Gasschutzanlage zu verwenden sind.

Übersicht über das Verhalten und die Entfernungsmöglichkeit verschiedener Verunreinigungen des Rohwassers.

Aluminiumhydroxyd und andere feinverteilte, im Wasser schwebende Substanzen. — Je nach dem Ursprung des Wassers und nach den Jahreszeiten wechselt ihre Menge. Sie begünstigen im Verein mit dem Sodagehalt das Überkochen und verdichten sich zeitweise mit anderen Stoffen nach dem Absetzen zu einer harten Kruste. Man beseitigt sie durch Absetzenlassen und Filterung.

Ammoniumsalze. — Sie gelangen durch Fabrikabwässer (Kokereien) gewöhnlich in das Wasser. Sie sind löslich, aber greifen die Metalle an. Sie dissoziieren in NH_3 und den Säurerest. Beim Zerfall entweicht der Ammoniak. Speisewasser, die solche Salze enthalten, rufen in kurzer Zeit gefährliche Anfrassungen hervor.

Kalziumkarbonat. — Es ist fast in jedem Wasser enthalten und stammt von der Auflösung von Marmor, Kalkstein oder Kalk in Gegenwart von Kohlensäure, wobei das unlösliche Karbonat in lösliches Bikarbonat verwandelt wird. Durch Kochen kann unter Abschaltung von Kohlendioxyd das normale Karbonat wieder gefällt werden. Die Metalle greift es nur indirekt durch die beim Zerfall des Bikarbonats entstehende Kohlensäure an. Allein bildet das Karbonat ziemlich weiche Ablagerungen oder Schlamm, mit anderen Salzen zusammen festen Kesselstein. Es läßt sich durch Behandlung mit Kalk, durch Permutitfilterung oder Kochen beseitigen.

Kalziumchlorid. — Im natürlichen Wasser kommt es selten vor, dagegen bildet es sich im Kesselwasser oft durch Reaktion zwischen den Carbonaten und Natriumchlorid. Endlich können auch kleine Mengen dieses Salzes durch zu reichlichen Zusatz bei den Enthärtungsvorgängen ins Kesselwasser gelangen. Es bildet selbst keine festen Ablagerungen, kann jedoch durch Abgabe seines Chlors an Magnesium die Krustenbildung fördern. Metalle greift es in ähnlicher Weise, wenn auch schwächer wie Salzsäure an. Durch die Behandlung mit Soda tritt im Speisewasser lösliches Natriumchlorid an seine Stelle.

Kalziumnitrat. — Dies bildet sich im Rohwasser oder auch schon im Boden, wenn bei irgendwelchen Oxydationsvorgängen organischer Substanzen Salpetersäure frei wird. Es ist im Wasser gut löslich. Metalle werden von ihm angegriffen, indem es dabei zu Nitrit reduziert wird. Durch die Zersetzung kann auch eine gewisse Alkalität des Wassers vorgetäuscht werden. Bei Gegenwart von Natriumsulfat kann durch Austausch auch Kalziumsulfatablagerung stattfinden. Es läßt sich durch Sodabehandlung in Natriumnitrat umwandeln.

Kalziumsulfat. — Im natürlichen Wasser sind Hydrate dieses Salzes gelöst. Das Anhydrid ist fast unlöslich. Bei etwa 125° C geben die Hydrate ihr Wasser ab, und das Sulfat fällt aus. Es bildet recht harte Krusten, die fest an dem Metall haften. In Vorwärmerrohren ist es oft der Hauptbestandteil des Kesselsteins. Man beseitigt dieses Salz in den Enthärtungsanlagen durch Zusatz von Natriumkarbonat (Soda). Hierbei bildet sich Kalziumkarbonat, das ausfällt, und Natriumsulfat, das weniger schädlich ist, geht ins Kesselwasser.

Kalziumnitrit. — Dieses Salz bildet sich im Kesselwasser wahrscheinlich durch Reduktion des Nitrates. Infolge oxydierender Eigenschaften kann es schädlich wirken. Alle Kalziumsalze, außer den Carbonaten, erzeugen bleibende Härte.

Gelöste Gase. Sauerstoff und Kohlendioxyd. — In allen natürlichen Wässern ist so viel Kohlendioxyd gelöst, daß es ausreicht, um die Kalzium- und Magnesiumkarbonate als Bikarbonate in Lösung zu halten. Häufig ist aber noch ein Überschuß vorhanden. Durch die Vorgänge im Kessel werden die überschüssigen und halbgebundenen Mengen dieses Gases freigemacht und wirken mittelbar und unmittelbar korrodierend auf die Metalle. Kohlendioxyd kann durch Kochen, durch Kalkbehandlung, durch Deaktivierung und Entgasung des Wassers ausgetrieben werden. Sauerstoff ist wohl der gefährlichste Korrosionserreger im Wasser. Er ist stets darin enthalten und zwar je nach der Art und dem Zusammenfluß des Wassers in verschiedenen Mengen bis zum Sättigungsgehalt. Er entweicht zum größten Teil bei der Verdampfung und wird praktisch durch die verschiedenen Entgasungsverfahren entfernt. Im Wasser ist gelöster Stickstoff mit Hinsicht auf die Korrosion ohne Bedeutung.

Schwefelwasserstoff. — In natürlichem Wasser ist er selten zu finden. Schädlich wirkt er vor allem dadurch, daß er oxydiert werden kann und dann als freie Schwefelsäure angreifend wirkt. Da er im Speisewasser höchst selten

vorkommt, gibt es auch kein besonderes Beseitigungsverfahren außer der allgemeinen Entgasung.

Eisen- und Aluminiumsalze. — Die sehr geringen Mengen dieser Salze, die normalerweise im Speisewasser zu finden sind, läßt man gewöhnlich unberücksichtigt. Kommt Eisen dagegen als Ferrosulfat in größeren Mengen im Wasser vor, so ist es sehr schädlich. Es spaltet sich hydrolytisch in Ferrohydroxyd und freie Schwefelsäure. Ebenso zersetzen sich auch die Aluminiumsalze. Eisen- und Aluminiumsalze werden entweder durch die Kalksoda-behandlung oder durch Oxydation unschädlich gemacht. Aluminiumsulfat wird zum Ausflocken der Verunreinigungen des Wassers verwendet. Häufig ist dies Salz auch eisenhaltig. Wird nun beim Reinigungsverfahren zuviel zugesetzt, so besteht die Gefahr, daß Aluminium- und Eisensalze in den Kessel gelangen.

Magnesiumkarbonat. — Es stammt meistens aus magnesiumhaltigen Kalkgesteinen und ist in kohlenensäurehaltigem Wasser ziemlich löslich. Bei Temperaturen über 200° C zerfällt es in Magnesia und Kohlendioxyd, welches letzteres dann seine gefährlichen Wirkungen ausüben kann. Sind andere Chloride im Wasser zugegen, so kann sich durch Austausch auch das recht korrosive Magnesiumchlorid bilden. Das beim Kochen des Karbonats oder des Oxyds gebildete Magnesiumhydrat setzt sich gewöhnlich als Schlamm im Kessel ab und befördert das Rosten und Überkochen. Selten findet man, daß es mit anderen Salzen eine sehr harte, wärmeisolierende Kruste bildet. Bei der Speisewasserreinigung entfernt man das Magnesiumkarbonat und Bikarbonat durch Kalkzusatz. Dieser muß so reichlich sein, daß die Bildung des Magnesiumhydrates gewährleistet ist. Magnesiumkarbonat erzeugt ähnlich wie Kalziumkarbonat vorübergehende Härte.

Magnesiumchlorid. — Dieses sehr lösliche Salz gilt als eines der schädlichsten Verunreinigungen des Kesselwassers. Es ist in manchen natürlichen Wässern enthalten und bildet sich im Kessel, wenn im Wasser Magnesiumsalze und irgendwelche Chloride gleichzeitig vorkommen. Schon verdünnte Lösungen greifen das Kesselmetall an. Nur durch Abblasen des Kessels läßt es sich entfernen. Der Angriff erfolgt durch die durch hydrolytische Spaltung entstehende Salzsäure, die dann Eisenchlorid bildet, welches das Chlor wieder an Magnesiumsalze abgibt, so daß ein fortlaufender Kreisprozeß die Korrosion unterhält. Bei höheren Konzentrationen dieses Salzes im Kesselwasser besteht die Gefahr, daß sich der Angriff auch nach den entfernteren Teilen der Anlage (Überhitzer, Turbinen usw.) fortpflanzt. Durch die Kalk-Soda-behandlung wird es aus dem Speisewasser entfernt.

Magnesiumnitrat. — Dieses Salz gelangt auf dieselbe Weise in die natürlichen Wässer wie das Kalziumnitrat, und auch sein Verhalten im Kesselwasser ist dasselbe, wie das dieses Salzes.

Magnesiumsulfat. — Es wird vor allem dem Kesselmaterial durch seine Reaktionsprodukte gefährlich, da es auf diese Weise mittelbar Kesselstein bilden und Korrosionen hervorrufen kann. Am schädlichsten wirkt es in Gegenwart von Chloriden durch die Bildung von Magnesiumchlorid. In Wasser

ist es gut löslich und ruft wie alle Magnesiumsalze (mit Ausnahme des Karbonats) bleibende Härte hervor. Durch die Kalk-Sodabehandlung wird es aus dem Speisewasser entfernt, indem durch Reaktion mit der Soda Magnesiumkarbonat und dann durch die Einwirkung des Kalkes das unlösliche Hydrat gebildet wird. Wie bei der Umsetzung fast aller löslichen Salze tritt also auch hier statt seiner ein Natriumsalz (Sulfat) ins Kesselwasser.

Kieselsäure. — Feste, wasserfreie Kieselsäure ist in reinem Wasser fast unlöslich, die Löslichkeit erhöht sich mit dem Grade der Zerteilung (amorphe Kieselsäure), mit dem Druck und der Temperatur etwas. Wesentlich stärker ist die Löslichkeit der Kieselsäure in alkalihaltigem Wasser (Sodalösung). Hierbei bilden sich Alkalisilikate. Ferner kann die Kieselsäure als wasserhaltige Kieselsäure in kolloidaler Lösung im Wasser enthalten sein. Unreiner Kalk enthält meistens Kieselsäure. Wird solcher bei der Speisewasserreinigung verwandt, so wird die enthaltene Kieselsäure durch die Soda in Lösung gebracht und geht ins Speisewasser. Als Säure kann sie gegen andere Säuren in den Salzen ausgetauscht werden, so daß diese freiwerden, und die entstehenden Silikate sich in sehr unangenehmen Krusten absetzen. Je nach der Art des Wassers ist die Entfernung der Kieselsäure mehr oder weniger nötig. Geringe Gehalte kann man unberücksichtigt lassen. Kieselsäure läßt sich entfernen, indem man das Wasser ansäuert und filtriert. Danach muß es mit Soda wieder weich gemacht werden. Dies Verfahren wird jedoch nur ganz selten angewandt. Auch durch Permutierung des Wassers läßt sich der Kieselsäuregehalt fast ganz beseitigen.

Natriumkarbonat, Soda. — Wasser, das aus der Tiefe kommt, enthält häufig dieses Salz, woraus man schließen kann, daß es durch eine natürliche Zeolithschicht im Boden gesickert ist. Andererseits kann es auch dadurch ins Kesselwasser gelangen, daß beim Enthärten des Wassers zu viel Soda zugesetzt worden ist. Ein geringer Überschuß dieses Salzes ist zur Gegenwirkung gegen Korrosionen im Kessel erwünscht. Zu hoch darf der Sodagehalt jedoch nicht werden, weil dadurch im Verein mit sehr feinverteilten, suspendierten Stoffen und mit Öl und Fett Überkochen hervorgerufen werden kann, und Nichteisenmetalle angegriffen werden. In den neuzeitlichen Hochdruckkesseln besteht ferner durch Zersetzung des Karbonates infolge hoher Drucke und Temperaturen die Gefahr, daß sich aus ihm Natriumhydroxyd, Sauerstoff und gewisse organische Zwischenprodukte bilden. Natriumkarbonat läßt sich durch Behandlung des Speisewassers mit Kalziumchlorid oder mit Aluminiumsulfat in das Chlorid oder Sulfat umwandeln.

Natriumchlorid, Kochsalz. — Es ist im Wasser sehr leicht löslich und auch meistens in ihm enthalten. Man sagt vielfach, daß es im Kesselwasser nicht schädlich wirkt, doch ist dies anzuzweifeln. Jedenfalls besteht bei Gegenwart von Magnesiumsalzen die Möglichkeit, daß sich durch Austausch der Radikale das sehr gefährliche Magnesiumchlorid bildet. Deshalb sind die Magnesiumsalze vorher zu entfernen. Durch Fällungsreaktion wird das Kochsalz nicht entfernt, so bleibt also nur seine Beseitigung durch Abblasen des Kessels übrig, wenn seine Konzentration zu hoch wird.

Natriumhydroxyd, Ätznatron. — Sein Auftreten im Kesselwasser ist entweder auf eine Überbehandlung bei der Enthärtung oder auf die Zer-

setzung des Natriumkarbonats im Kessel zurückzuführen. Es wirkt eher schützend als korrodierend auf das Kesselmetall. Trotzdem müssen natürlich zu hohe Konzentrationen verhindert werden. Nichteisenmetalle werden von ihm angegriffen.

Natriumnitrat. — Im natürlichen Wasser ist dies Salz nur in sehr geringen Mengen enthalten. Der Gehalt des Kesselwassers an Natriumnitrat entsteht gewöhnlich durch die Umwandlung der gefährlicheren Nitrate des Kalziums und Magnesiums bei der Speisewasserbehandlung. Es greift in wässriger Lösung Metalle an, aber nicht sehr stark. Immerhin ist seine Konzentration im Kesselwasser in mäßigen Grenzen zu halten.

Natriumsulfat. — Es gilt im allgemeinen als harmlos im Kesselwasser. In unbehandeltem Speisewasser, das lösliche Kalziumsalze enthält, kann es zur Fällung von Kalziumsulfat und entsprechender Kesselsteinbildung führen. Im behandelten Kesselwasser ist es ungefährlich und kann nur bei außerordentlich hohen Konzentrationen nach Ausfällung Kesselstein bilden. Daß es mehr als andere lösliche Salze das Überkochen der Kessel begünstigen soll, ist nicht erwiesen. Durch die Enthärtungsverfahren läßt es sich nicht beseitigen, deshalb bleibt nur übrig, bei zu hoher Konzentrationen des Salzes den Kessel abzublasen.

Anhang.

Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Korrosionsforschung.

I. Allgemeine Arbeiten über Korrosionen.

1. Maaß und Liebreich, Zur Frage der Korrosion von Metallen. *Z. angew. Chemie* 1924, Heft 46, S. 897.
2. W. H. Creutzfeldt, Korrosionsforschung vom Standpunkte der Metallkunde. *Sammlung Vieweg* 1924, Heft 74.
3. G. Borelius, Die Tammannschen Resistenzgrenzen und die Atomverteilung der metallischen Mischkristalle. *Ann. Phys.* **74**, 1924, Heft 11, S. 216.
4. Tammann, Über die Atomverteilung in den Mischkristallen. *Ann. Phys.* **75**, 1924, Heft 18, S. 212.
5. A. Krauß, Beziehungen zwischen der chemischen und der mechanischen Industrie. *Z. V. D. I.* **68**, 1924, Heft 1, S. 1, Heft 2, S. 22.
6. Hatfield, Korrosion der vom Ingenieur verwendeten Metalle. *Eng.* **134**, 1922, Heft 3494, S. 639.
7. Rich. Gans nach Versuchen von Weinstock und Elicabe, Wie werden Metalle von Säuren angegriffen? *Z. phys. Chemie* 1924, Heft 1 und 2.
8. Schenk, Giesen und Walter, Säurezerlegung metallographisch definiert an Eisen- und Mangan-Karbidlegierungen. *Z. anorg. Chemie* **127**, 1922, Heft 1 und 2, S. 101.
9. W. H. Walker, Einführung zum Sammelbericht über die Korrosion von Eisen und Stahl. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 53.
10. F. S. Fuller, Versuche über die Korrosion von Eisen und Stahl. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 199.
11. John F. Thompson, Ein praktischer Gesichtspunkt für das Korrosionsproblem. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 213.
12. Aupperle und Strickland, Beobachtungen über die Korrosion von Eisen und Stahl. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 123.
13. Newton Friend, Die Korrosion von Eisen. *Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs* **11**, 1922.
14. E. Richardson und L. Richardson, Die Korrosion alten Eisens. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 167.
15. Hall, Mechanismus der Eisenzersetzung. *Ind. Engg. Chem.* **15**, 1923, S. 426.
16. Cochram, Der Einfluß der Geschwindigkeit auf die Korrosion von Stahl in Schwefelsäure. *Ind. Engg. Chem.* **15**, 1923, S. 672.
17. Stumper, Korrosion des Eisens in Gegenwart von Schwefeleisen. *Comptes rendus* 1923, Heft 19, S. 1316.
18. Joseph Wood., Katalytische Wirkung der Kolloide bei der Korrosion. *Chem. Met. Engg.* 1923, Heft 5, S. 188.
19. Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die Korrosion. *Iron Age* 1924, Heft 3.
20. Cushman und Coggeshall, Beobachtete Anomalien bei Eintauchproben von Eisen und Stahl. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 81.

21. Watts und Knapp, Einfluß von Kupfer- und Silbersalzen auf die Korrosion von Eisen in Säuren. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 155.
22. Vernon, Atmosphärische Korrosion. *Eng.* **137**, 1924, Heft 3550, S. 45 und *Metal Ind.* **24**, 1924, Heft 1 und 2.
23. Bericht des Ausschusses A5, Unterausschuß III, 27. Jahresversammlung 1924, der Am. Soc. for Testing Materials über die Widerstandsfähigkeit von Eisen und Stahl gegen atmosphärische Einflüsse, *Auszug Stahl und Eisen* **45**, 1925, Heft 2, S. 56.
24. Vernon Shaw, Die Verhütung von Korrosion. *Engg.* **119**, 1925, Heft 3086, S. 237, Heft 3088, S. 298.
25. Wilder D. Bancroft, Die Korrosion in wässrigen Lösungen. *Ind. Engg. Chem.* **17**, 1925, Heft 4, S. 336.
26. Rawdon, Krynitzky und Finkeldey, Korrosions-Prüfapparate. *Metal Ind.* **26**, 1925, Heft 3, S. 61; Heft 4, S. 83.
27. Rawdon und Krynitzky, Die Wirkungsweise verschiedener Verfahren zur Prüfung des Korrosionswiderstandes. *Auszug Stahl und Eisen* **45**, 1925, Heft 24, S. 954.
28. Pratt und Parsons, Die praktische Anwendung von Laboratoriumskorrosionsprüfungen. *Ind. Engg. Chem.* **17**, 1925, Heft 4, S. 376.
29. Desch, Die Mikrochemie der Korrosion. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **46**, 1924, S. 241.
30. Bericht der Am. Soc. for Testing Materials, 27. Jahresversammlung 1924: Zusammenstellung von korrosions- und hitzebeständigen sowie Widerstandslegierungen. *Auszug Stahl und Eisen* **45**, 1925, Heft 10, S. 355.
31. Erickson und Kirst, Untersuchungen über den Korrosionswiderstand von Legierungen. *Metal Ind.* **26**, 1925, Heft 21, S. 509. *Auszug Stahl und Eisen* **45**, 1925, S. 597.
32. Kurtz und Zaumeyer, Widerstandsfähigkeit von Eisenlegierungen in Kupfersulfat. *Auszug Stahl und Eisen* **45**, 1925, S. 597.
33. Speller, Über die Bedeutung von Schutzhautbildung bei der Korrosion. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **46**, 1924, S. 359.
34. Spibley, Haffie und Clare, Korrosion des Eisens in Abwesenheit von Sauerstoff. *Ind. Engg. Chem.* **17**, 1925, Heft 4, S. 381.
35. Watson, Korrosion in der Wasserlinie. *Chem. Metallurg. Engg.* **29**, S. 706.
36. Whitmann und Russell, Die „Säure“-Korrosion der Metalle, Wirkung des Sauerstoffs und der Geschwindigkeit. *Ind. Engg. Chem.* **17**, 1925, Heft 4, S. 348.
37. Whitney, Korrosion des Eisens. *Ind. Engg. Chem.* **17**, 1925, Heft 4, S. 385.
38. Mc Kay, Die Ursachen und Wirkungen der Korrosion. *Chem. Met. Engg.* **32**, 1925, Heft 10, S. 432.
39. Seybold, Lösung von Eisen durch Kohlensäure. *Z. angew. Chemie* **37**, 1924, S. 190.
40. Klarmann, Lösung von Eisen durch Kohlensäure. *Z. angew. Chemie* **37**, 1924, S. 645.
41. U. R. Evans, Verhinderung der Korrosion. *Engg.* **119**, 1925, Heft 3088, S. 298.
42. U. R. Evans, Örtliche Korrosion infolge elektrischer Ströme bei der Oberflächenabnutzung. *J. Inst. Metals* **33**, 1925, Heft 1, S. 27 u. S. 253.
43. U. R. Evans, Die Sauerstoffverteilung als ein Faktor bei der Korrosion der Metalle. *Ind. Engg. Chem.* **17**, 1925, Heft 4, S. 363.
44. U. R. Evans, Beziehung zwischen Anlaufen und der Korrosion von Metallen. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **46**, 1924, S. 247.
45. Korrosionssammelbericht. *Ind. Engg. Chem.* **17**, April 1925, Heft 4 (12 verschiedene Arbeiten).

II. Passivität der Metalle.

46. E. Grave, Untersuchungen über die Passivität von Metallen. *Z. phys. Chemie* **77**, 1911, S. 513.
47. W. J. Müller, Über die Passivität der Metalle, speziell des Eisens. *Z. Elektrochemie* **30**, 1924, Heft 9, S. 401.
48. Liebreich und Wiederholt, Passivitätserscheinungen und kathodische Überspannung. *Z. Elektrochemie* **30**, 1924, Heft 6, S. 263.
49. Gerding und Karssen, Über die Passivitätstheorien. *Z. Elektrochem.* **31**, 1925, Heft 3, S. 135.
50. Schmidt, Über die Passivität der Metalle. *Z. phys. Chemie* **106**, 1923, S. 105.
51. Becker und Hilberg, Über die Passivität der Metalle. *Z. Elektrochemie* **31**, 1925, Heft 1, S. 31.

III. Überspannung des Wasserstoffs.

52. A. Thiel und W. Hammerschmidt, Zusammenhang zwischen der Überspannung des Wasserstoffs an reinen Metallen und gewissen Eigenschaften der Metalle. *Z. anorg. Chemie* **132**, 1923, Heft 1, S. 15.
53. Marie und Lejeune, Einfluß von Kolloiden auf die kathodische Überspannung des Wasserstoffs und der Metalle. *Comptes rendus* **179**, 1924, Heft 15, S. 679.
54. Fischer, Über die Überspannung des Wasserstoffs an Legierungen. *Z. phys. Chem.* **113**, 1924, Heft 3/4, S. 326.

IV. Diffusionsvorgänge bei höheren Temperaturen.

55. Bauer und Piwowarsky, Versuche über Diffusions- und Auflösungs Vorgänge. *Metall Erz* **20**, 1923, S. 416.
56. Pilling und Bedworth, Mechanismus der Metalloxydation bei hohen Temperaturen. *Chem. Met. Engg.* **27**, 1922.
57. Kohlschütter und Krähenbühl, Zur Morphologie fester Reaktionsschichten an Metallen. *Z. Elektrochemie* **29**, 1923, Heft 12, S. 570.
58. Tammann und Köster, Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Halogenen auf Metalle. *Z. anorg. Chemie* **123**, 1922, S. 196.

V. Untersuchung von besonderen Werkstoffen für besondere Zwecke.

59. Kühnel und Marzahn, Zusammenhang zwischen Rosten und Baustoffeigenschaften. *Glaser* **15**, 5, 1923, S. 134.
60. Vanick, Die Zerstörung von Stahl- und schmiedeeisernen Rohren in heißen Ammoniakgasen. *Trans. Am. Soc. Steel Treat.* **4**, 1923, Heft 1, S. 62.
61. Korrosionserscheinungen an eisernen Rohren. *Mitt. Materialprüfungsamt* 1923, Heft 1, S. 10.
62. Logan, Korrosion von unterirdischen Rohrleitungen. *Chem. Met. Engg.* **31**, 1924, Heft 26, S. 1011.
63. Haehnel, Korrosion der eisernen Glockenhalter von Fernsprechleitungen, Mitteilungen aus dem telegraphentechnischen Reichsamt. *Z. angew. Chemie* 1924, Heft 28, S. 478.
64. Medinger, Das Rosten der Wasserleitungen. *Rev. Techn. Lux.* **15**, 1923, Heft 1, S. 1.
65. Oliver Storey, Die Korrosion an eisernen Herden. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 175.
66. Duncan, Die Wirkung flüssiger Bronze auf Nickelstahl. *Metal Ind.* **24**, 1924, Heft 3, S. 53.
67. Quack, Mitteilungen über den Einfluß der Dampftemperatur auf das Verhalten des Turbinenmaterials. *Mitt. V. El.-Werke* **22**, 1923, S. 304.
68. Worth, Ungewöhnliche Korrosion eines Kesselrohres durch Kohlensäure. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 191.
69. Ostwald, Korrosion von Al, Cu, Messing und Fe durch Benzolspiritus. *Auto-techn.* 1922, S. 9.
70. Cassel, Ein Vorschlag zur Minderung der Korrosion in Wasserleitungen, die aus verschiedenartigen Metallrohren zusammengesetzt sind. *Korrosion und Metallschutz* **1**, 1925, Heft 4, S. 75.
71. Hopfelt, Dampfkesselroststäbe mit Schutzüberzug. *Z. V. D. I.* **69**, 1925, Heft 13, S. 411.

VI. Korrosionsbeständige Stahl- und Eisenlegierungen.

72. Watts, Grundlagen des Legierens zwecks Rostbeständigkeit. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 253.
73. Rowe, Der Rostwiderstand technischer Legierungen gegen Flüssigkeiten. *Metal Ind.* **20**, 1922, Heft 11, S. 263.
74. Buck, Einige Beobachtungen über den Mechanismus verstärkten Rostwiderstandes von Eisen und Stahl auf Grund geringer Kupferzusätze. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **39**, 1921, S. 109.
75. Schenk, Säurebeständige Gußeisen. *Chem. Met. Engg.* **28**, 1923, Heft 15, S. 678.
76. Rostfreies Gußeisen. *Foundry Trade J.* **30**, 1924, Heft 415, S. 97.

77. B. D. Saklatwalla, Korrosionsbeständige Eisenlegierungen. *Iron Age* **113**, 1924, Heft 17, S. 1209.
78. Säurefeste Legierung. *Fonderie mod.* 16. Jhrg., S. 354.
79. Aupperle, Korrosionsbeständige Eisen und Stähle. *Chem. Met. Engg.* **28**, 1923, Heft 15, S. 681.
80. Monypenny, Eigenschaften und Anwendungen rostfreien Stahles im Ingenieurwesen. *Iron Coal Trades Rev.* **106**, 1923, Heft 2871, S. 342.
81. Utescher, Einige Beobachtungen an rostsicherem Stahl. *Stahl u. Eisen* **44**, 1924, Heft 25, S. 727.
82. Grift, Verarbeitung von rostfreiem Stahl. *Iron Coal Trades Rev.* **109**, 1924, Heft 2951, S. 480.
83. Rostfreie Stähle und ihre praktische Behandlung. *Metal Ind.* **25**, 1924, Heft 16, S. 379.
84. Hatfield, Rostfreie Chromstähle. *Chem. Met. Engg.* **31**, 1924, Heft 14, S. 544.
85. Monypenny, Der Widerstand von rostfreiem Stahl und Eisen gegen Korrosion. *Trans. Faraday Soc.* **19**, I. Teil, 1923, S. 169.
86. Hopcraft, Rostfreier Stahl. *Eng.* **138**, 1924, Heft 3596, S. 612.
87. Die Verwendung von Chrom in der Industrie. *La Technique mod.* **16**, S. 300.
88. Heller, Über einige Eigenschaften des Kruppschen V₂A-Stahles. *Metallbörse* **12**, 1922, Heft 48, S. 2553.
89. Nichtrostender Stahldraht. *Mitt. Materialprüfungsamt* **41**, 1923, Heft 5/6, S. 51.
90. Rawdon und Krynitzky, Korrosionsbeständigkeit von Chromstählen. *Chem. Met. Engg.* **27**, 1922, S. 171/3.
91. Einiges über Eisen-Chromlegierungen. *Gieß. Z.* **21**, 1924, Heft 12, S. 259.
92. Heise und Clemente, Die Anfressung von Eisen durch Schwefelsäure, die Wirkung von Chromverbindungen. *Chem. Zentralblatt* **94**, 1923, S. 712.
93. Esselbach, Herstellung und Anwendungsgebiete von nichtrostendem Eisen. *Gieß. Z.* **22**, 1925, Heft 11, S. 317.
94. Monypenny, Rostfreier Stahl unter besonderer Berücksichtigung der weicheren Sorten. *Auszug Stahl und Eisen* **44**, 1924, Heft 39, S. 1182.
95. Rostfreies Gußeisen. *Brit. Bull. Cast Iron Research Ass.* 1924, Heft 4, S. 275.
96. Brunner, Korrosionsverhältnisse der bis heute bekannten sogenannten nichtrostenden Eisen- und Stahllegierungen bei verschiedenen Temperaturen. *Vierteljahrsschr. naturf. Ges. Zürich* **69**, 1924, Beiblatt Nr. 6, S. 1.
97. Parmiter, Rostfreier Stahl. *Trans. Am. Soc. Steel Treat* **6**, 1924, S. 315.
98. B. Strauß, Das elektrochemische Verhalten der nichtrostenden Stähle. *Stahl und Eisen* **45**, 1925, Heft 28, S. 1198.
99. Armstrong, Rostfreier Stahl, aufgefaßt als ein Eisen mit haltbarer Oberfläche. *Trans. Am. Soc. Steel Treat.* **8**, 1925, Heft 2, S. 163.
100. Hatfield, Rostfreie Chromstähle. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **46**, 1924, S. 297.
101. Hatfield, Einfluß von Nickel und Chrom auf die Löslichkeit von Stahl (mit Bezugnahme auf die Korrosion). *J. Iron Steel Inst.* **108**, 1923, II, S. 103.
102. Hochprozentige Chrom-Nickel-Stähle. *Min. Metallurgy* **5**, 1924, Heft 215, S. 542.
103. B. Strauß, Der nichtrostende V₂A und seine Anwendung im Apparatebau. *Kruppsche Monatshefte* 1925, August, S. 149.

VII. Untersuchung über das Verhalten von Eisen und Stahl in natürlichen Wässern (außer Kesselspeisewasser).

104. R. J. Anderson, G. M. Enos, J. R. Adams, Angriffsbeschleunigung von Grubenwässern auf Metalle. *Bulletin No. 6, Coal-Mining Investigations, Carnegie Inst. of Technologie* 1923.
105. R. J. Anderson und G. M. Enos, Mikrobilder von Metallen, die vom Grubenwasser angegriffen sind. *Bulletin No. 5, Coal-Mining Investigations, Carnegie Inst. of Technologie* 1923.
106. Anderson und Enos, Korrosionsbeständige Legierungen für den Gebrauch in saurem Grubenwasser. *Auszug in Stahl u. Eisen*, 1924, Heft 47, S. 1496.
107. Drysdale, Metalle, die der Korrosion widerstehen. *Foundry* **51**, 1923.
108. Wilson, Mechanismus der Korrosion von Eisen in Naturwässern, Berechnung der spez. Verrostungsgeschwindigkeit. *Ind. Engg. Chem.* **15**, 1923, Heft 2, S. 127.

109. Hall und Teague, Der Einfluß des Säuregehaltes und der Oxydationsfähigkeit auf die Korrosion von Metallen und Legierungen in sauren Grubenwässern. Bull. Coal-Mining Investigations 1924, Heft 15.
110. Anderson und Enos, Beschleunigte Korrosionsuntersuchungen auf elektrolytischem Wege. Auszug Stahl und Eisen 45, 1925, S. 355.
111. Speller und Kendall, Verfahren zur Messung der Korrosion in Wasser. Ind. Engg. Chem. 15, 1923, Heft 2, S. 134.
112. Bericht des Ausschusses A5 Unterausschuß V. 27. Jahresversammlung 1924 der Am. Soc. for Testing Materials über die Widerstandsfähigkeit von Eisen und Stahl in natürlichen Wässern. Auszug Stahl und Eisen 45, 1925, Heft 2, S. 56.

VIII. Korrosionen an Nichteisenmetallen: Nickel, Zinn, Kupfer, Zink, Aluminium, Messing (Kondensatorrohre), Bronze.

113. Orme, Korrosionsproblem mit Nickellegierungen. Engg. 115, 1923, Heft 2991, S. 524.
114. Vaubel, Bildung von Zinnwasserstoff bei Verwendung angerosteter Weißblechgefäße. Chem. Zg. 48, 1924, Heft 64, S. 351.
115. Bauer und Vollenbruck, Wasserstoffkrankheit des Kupfers. Z. Metallkunde 1922, Heft 7, S. 297.
116. W. Müller, Angreifbarkeit von Kupfer durch Salzlösungen. Z. Metallkunde Juli 1922, S. 286.
117. Retzow, Über eine Zerstörung der Stromwandlerzuführungsschienen aus Zink. Werkstattstechnik 1924, Heft 9, S. 257.
118. Rawdon und Krynitzki, Corrosion patterns on cold-wodkeel tin and zink. Chem. Met. Engg. 1922, S. 212.
119. Chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums. Mitt. V. El. Werke 1922, S. 145.
120. Beständigkeit von Bronze und Messing. Gieß. Z. 1923, Heft 18, S. 350.
121. Säurebeständige Kupferlegierungen. Foundry 49, 1921.
122. Säurebeständige Kupfer-Zinnlegierung. Foundry 51, 1923, S. 154.
123. Bengough und May, Korrosionsfestigkeit einiger Metalle. J. Inst. Metals 32, 1924, S. 81.
124. Bericht des American Institute of Mines and Metallurgical Engineers, Einfluß der Korngröße auf die Korrosion von Messing. Auszug: Anzeiger für Berg-Hütten- und Maschinenwesen 1925, Heft 59, S. 6.
125. Eine nicht korrodierende Legierung. Chem. Zg. 1925, Heft 46, S. 330.
126. Die Korrosion von Bleimänteln. Elektrochem. Zg. 1925, Heft 24, S. 897.
127. Mylius, Thermische Salzsäureprobe und die Reaktionsklassen des Aluminiums. Z. Metallkunde 14, 1922, S. 23.
128. Mylius, Die oxydische Kochsalzprobe für Aluminium. Z. Metallkunde 17, 1925, Heft 5, S. 148.
129. Maaß und Wiederholt, Korrosionserscheinungen an Aluminium. Z. Metallkunde 17, 1925, Heft 4, S. 115.
130. Über Erfahrungen mit Aluminium in der chemischen Industrie. Chem. Zg. 1924, S. 65, S. 90, S. 921, Chem. Zg. 1925, S. 971.
131. Über Aluminium (übersetzt aus: How Metals stand up against Corrosion. Chem. Met. Engg. 31, Heft 2). Auszug Chem. Zg. 1925, S. 915.

Untersuchungen von Korrosionen an Kondensatorrohren.

132. Grace Calvert und Johnson, Z. anorg. Chemie 9, 1866.
133. Sackur und Mauz, Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes 23, 1906.
134. Lincoln, Klein und Howe, Journ. Phys. Chem. 11, 1907, S. 501.
135. Martens und Heyn, Materialkunde f. Maschinenbau II, 1912.
136. v. Wurstemberger, Z. Metallkunde 1922, Heft 2, S. 14.
137. Maaß und Liebreich, Z. Metallkunde, Sept. 1923, S. 245.
138. Thielsch, A. E. G., Mitt. 19, 1923, Heft 12.
139. 4. Bericht des Korrosions-Ausschusses des Institute of Metals. Z. Metallkunde 1921, S. 152.
140. 5. Bericht des Korrosions-Ausschusses des Institute of Metals. Z. Metallkunde 1922, S. 311.

141. 6. Bericht des Korrosions-Ausschusses des Institute of Metals. Z. Metallkunde 1923, S. 437.
142. 7. Bericht des Korrosions-Ausschusses des Institute of Metals. Z. Metallkunde 1924, S. 441.
143. Sitzungsbericht des Handelsschiff-Korrosionsausschusses. Korrosion und Metallschutz 1, 1925, Heft 5, S. 146.

IX. Rostschutz.

a) Allgemeines.

144. E. Liebreich, Rost und Rostschutz. Sammlung Vieweg 1914, Heft 20.
145. Eichengrün, Verhinderung von Rostbildung auf Eisenteilen. Chemisch-technische Übersicht der Chemiker-Zeitung 1924, S. 92.
146. Wood, Prüfung des Rostschutzes von Eisen und Stahl. Chem. Met. Engg. 28, 1923, Heft 17, S. 769.
147. Moderne Verfahren des Rostschutzes von Eisen und Stahl. La Machine mod. 16, 1922, Heft 152, S. 541.
148. Siegel und Pödder, Mittel zum Entrosten und Reinigen von Eisen und Stahl. Chemisch-technische Übersicht der Chemiker-Zeitung 1924, S. 211.
149. Entfernung des Rostes von Eisen. Mitt. Materialprüfungsamt 1923, Heft 7/8, S. 85.
150. McLare, Rostentfernung durch elektrolytische Verfahren. Engg. 117, 1923, Heft 3027, S. 25.
151. Ein neues Rostschutzmittel. Chem. Zg. 47, 1923, Heft 28, S. 196.
152. Hartmann, Das Verzinnen, Verzinken, Vernickeln, Verstählen, Verbleien und das Überziehen von Metallen mit anderen Metallen überhaupt. Verlag Hartleben, Wien-Leipzig 1924.
153. Schoop, Über ein neues Metallisierungsverfahren. Chem. Zg. 1925, Heft 25, S. 184.
154. Swoboda, Über Rostschutzmittel. Chem. Zg. 1925, Heft 139/140, S. 977, Heft 142, S. 994.

b) Verzinkung.

155. S. Rosenberg, Was versteht man unter gutem Verzinken? Chem. Met. Engg. 31, 1924, Heft 6, S. 228.
156. Bablik, Das Verzinken von Eisen. A. Hartleben's Verlag Wien u. Leipzig 1924. Band 376.
157. Bablik, Das Neuverzinken. Stahl u. Eisen 1924, Heft 9, S. 223.
158. Bablik, Die Höhe der Zinkaufnahme beim Feuerverzinken. Stahl u. Eisen 1924, Heft 44, S. 1370.
159. Bablik, Gußeisenverzinkung. Gieß. Z. 21, 1924, Heft 20, S. 447.
160. Sherard-Cowper-Coles, Das galvanische Verzinken von Blechen. Metal Ind. 25, 1924, Heft 17, S. 393.
161. McCulloch, Sherardisierungsversuche. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 68, 1923, S. 757.
162. Sherard-Cowper-Coles, Das Sherardisieren, seine Entstehung und Entwicklung. Engg. 118, 1924, Heft 3061, S. 277.
163. Schutz durch Sherardisieren. Metal Ind. 22, 1923, Heft 23, S. 588.
164. Reiner, Vergleichende Korrosionsversuche mit spritzverzinkten und feuerverzinkten Eisenplatten. Mitt. Dortmunder Union 1924, Heft 4, S. 166.
165. Mosaner, Die Prüfung der Zinkschicht auf verzinkten Eisenwaren. Zentralblatt der Hütten und Walzwerke 28, 1924, Heft 25, Heft 26, Heft 27, Heft 28.
166. Wernlund, Korrosionswiderstand von galvanisch mit Quecksilber-Zink-Legierung verzinktem Stahl. Trans. Am. Electrochem. Soc. 45, 1924, S. 273.
167. Maaß, Verzinkungsverfahren, Korrosion und Metallschutz 1, 1925, Heft 3, S. 27.
168. Die Preece-Probe für verzinkte Werkstoffe. Stahl und Eisen 1925, Heft 19, S. 724.
169. Bericht des Ausschusses A5 Unterausschuß VI. 27. Jahresversammlung 1924 der Am. Soc. for Testing Materials über die Prüfung von nach dem Eintauchverfahren verzinkten Blechen. Auszug: Stahl und Eisen 45, 1925, Heft 2, S. 56.

170. Ein neues Drahtverzinkungsverfahren (Galvanealing). Iron Age **116**, Heft 2. Auszüge in: Zentralbl. d. Hütten und Walzwerke **29**, 1925, Heft 22, S. 240, Drahtwelt 1925, Heft 32, S. 1051.

c) Verzinnen.

171. Maass, Verzinnungsverfahren. Korrosion und Metallschutz **1**, 1925, Heft 5, S. 124.
172. Heteren, Metalle und Legierungen. De Ing. **39**, 1924, Heft 12, S. 209.
173. Krämer, Über Verzinnmaschinen. Stahl und Eisen **44**, 1924, Heft 25, S. 713.

d) Verbleien.

174. Lance, Neues Verbleiungsverfahren für Rohre und Bleche. Power **57**, 1923, Heft 13, S. 482.
175. Maaß, Verbleiungsverfahren. Korrosion und Metallschutz **1**, 1925, Heft 5, S. 76.

e) Vernickelung.

176. Französisches Verfahren zum Vernickeln von Aluminium. Techn. mod. **13**, Heft 1, S. 28.
177. Merz, Krankheitserscheinungen beim Vernickeln von Gußstücken. Gieß. Z. **10**, 1923, Heft 52, S. 559.
178. Schlötter, Über die Rostsicherheit der galvanischen Vernickelung. Korrosion und Metallschutz **1**, 1925, Heft 3, S. 31.
179. Knox, Nickelüberzüge auf unedlem Metall. Iron Trade Rev. **77**, 1925, Heft 5, S. 247.

f) Verchromung.

180. Liebreich, Elektrolytische Verchromung. Z. Metallkunde **16**, 1924, Heft 5, S. 175.
181. Schwartz, Chromüberzüge und ihr Rostwiderstand. Metal Ind. **25**, 1924, Heft 7, S. 148.
182. Zschokke, Rostschutz von Eisen- und Metallkonstruktionen. Rev. Mét. **20**, 1923, Heft 3, S. 165.
183. Permutit-A. G., Verfahren um Eisen und andere Metalle gegen Rost und Korrosion beständig zu machen. Chemisch-techn. Übersicht der Chem. Zg. 1924, S. 92.
184. Kelly, Chromising. Metal Ind. 1923, S. 385.
185. Chromplattierung. Metal Ind. 1922, S. 538.
186. Mann und Halvorsen, Ein Versuch, Eisen mit Wolframüberzug zu versehen. Trans. Am. Electrochem. Soc. **45**, 1924, S. 493.

g) Oxydation, Färben, Ätzen.

187. Tucker, Das Färben der Metalle, Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, 1923, S. 299.

h) Schutzanstriche und Emaillieren.

188. Farben- und Lackkalender. Verlag: Wissenschaftliche Gesellschaft Stuttgart, herausgeb. von Dr. Hans Wolf und Dir. W. Schlieker.
189. Tinschert, Kolloidchemie und Rostschutz. Wissenschaft u. Industrie **1**, 1922, Heft 6, S. 104.
190. Gardner, Metallschutzanstriche. Trans. Am. Electrochem. Soc. **39**, 1921, S. 223.
191. Das Rostschutzmittel Chromol. Z. V. D. I. **67**, 1923, Heft 24, S. 559.
192. Hacker, Rostverhütung und Rostentfernung. Drahtwelt **14**, 1921, Heft 16, S. 125, Heft 70, S. 649.
193. Rostschutz durch Stellvertretung. Anz. Berg-Hütten-Maschinenwesen 1925, Heft 15, S. 6.
194. Anti-Korrosions-Lösung. Iron Age **113**, 1924, Heft 6, S. 436.
195. Wolff, Versuche für Kurzprüfung von Rostschutzfarben. Korrosion und Metallschutz **1**, 1925, Heft 4, S. 85.

196. Theorie und Prüfung von Rostschutzfarben. Mitt. Materialprüf. **42**, 1924, Heft 5/6, S. 68.
197. Diederichs, Rostschutz durch Anstrich. Umschau **29**, 1925, Heft 33, S. 653.
198. Jakemann, Prüfung einiger Rostschutzmittel für den Schutz von auf Lager gelegten Maschinen. Engg. **120**, 1925, Heft 3109, S. 123.
199. Herrmann, Prüfung von Anstrichfarben auf Rostschutz und Wirkung von Farbkörpern und Firnis in Rostschutzfarben. Korrosion und Metallschutz **1**, 1925, Heft 4, S. 80.
200. Über Emailen. Auszug Stahl und Eisen, **44**, 1924, Heft 26, S. 760.
201. Liebing, Das säurebeständige Email. Verlag Springer, Berlin 1923.
202. Blechemaille und Gußemaille. Foundry **51**, 1923, Heft 3, S. 93.
203. Das Emailieren gußeiserner Gegenstände. Anz. Berg-Hütten-Maschinenwesen 1925, Heft 37, S. 5.

X. Nitrieren und Alitieren.

204. Ad. Fry, Stickstoff in Eisen, Stahl und Sonderstahl. Kruppsche Monatshefte **4**, 1923, S. 137.
205. Benson, Nitrierung von Eisen und Stahl. Stahl u. Eisen 1923, Heft 6, S. 204.
206. Ad. Fry, Hitzebeständige Randschichten auf Eisen durch Alitierung. Werkstattstechnik 1924, Heft 21, S. 614.
207. Commentz, Aluminieren nach Schoop zur Erzielung von Hitzebeständigkeit. Chem. Met. Engg. **31**, 1924, Heft 19, S. 733.

XI. Speisewasserreinigung.

208. Hermann, Das Kesselspeisewasser. Schlägel u. Eisen 1924 (Sonderdruck).
209. Hermann, Abrostung, Korrosion und Wasserreinigung. Archiv für Wärme-wirtschaft 1924, Heft 9, S. 177.
210. Alexandre, Wasserreinigung und die Frage ihrer Anwendungsmöglichkeit für Kühlwasserzwecke. Chal. Ind. **3**, 1922, Heft 32, S. 1853.
211. Zschimmer, Die Aufbereitung des Speisewassers mit besonderer Berücksichtigung der neueren Verfahren. Stahl u. Eisen **42**, 1922, Heft 50, S. 1854.
212. Ziemert, Kesselstein, seine Entstehung und Maßnahmen zur Verhütung und Beseitigung in Dampferzeugern. Ann. Gew.-Bauwesen **91**, 1922, Heft 11, S. 178.
213. Frederking, Die Inbetriebsetzung und Überwachung der Wasserreiniger. Wärme **47**, 1924, Heft 51, S. 613.
214. Neide, Neue Gesichtspunkte über Speisewasserreinigung. Chem. Zg. 1924, Heft 149, S. 924.
Erwiderung auf diese Arbeit: Kolb, Chem. Zg. 1925, Heft 19, S. 141.
215. Wehrenpfennig, Untersuchung und das Weichmachen von Kesselspeisewasser. Verlag Springer, Berlin 1905.
216. Bunte, Das Wasser. Verlag Springer, Berlin 1918.
217. Klut, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Verlag Springer, Berlin 1922.
218. Tillmanns, Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung. Verlag Knapp, Halle.
219. M. Ott, Zeitgemäße Kesselanlagen für elektrische Kraftwerke. Hanomag-Nachrichten Dezember 1920, Heft 86.
220. Kanhäuser, Härtebestimmung in technischen Wässern. Chem. Zg. **47**, 1923, Heft 8, S. 57.
221. Collins und Foster, Voruntersuchung von Wasserproben. Ind. Engg. Chem. **15**, 1923, Heft 10, S. 1078.
222. Kattwinkel, Wasserprüfer nach Dr. Kattwinkel. Z. angew. Chemie **36**, 1923, S. 183.
223. Wirkung der Natronlauge auf Kesselbleche. Auszug: Zentralblatt der Hütten und Walzwerke 1925, Heft 5, S. 50.
224. Sprödigkeit von Kesselblechen. Auszug: Anz. für Hütten- und Maschinenwesen 1925, Heft 28, S. 6.
225. Verhütung der Kesselsteinbildung in Dampfkesseln. Chem. Zg. 1924, Heft 119, S. 713.
226. Ein Verfahren der Firma Siemens-Schuckert gegen Kesselstein. Licht-Wasserzeitung 1924, Heft 24.
227. Entfernung von Kesselstein durch gelöste Kohlensäure. Wärme **48**, 1925, Heft 26, S. 336.

228. Hellmers, Die Verhütung von Kesselsteinbildung in Dampfkesseln. Z. angew. Chemie, 1925, Heft 28, S. 609.
229. Hermann, Kolloidverfahren im Dienste der Wasserenthärtung für Kessel Speisewasser. Arch. Wärmewirtschaft 6, 1925, Heft 5, S. 137.
230. Hoots, Sodazusatz zur Verhütung von Kesselschäden in New Orleans. Power 61, 1925, Heft 23, S. 899.
231. Entlüftung (Entgasung) des Kesselspeisewassers. Anzeiger für Berg- Hütten- und Maschinenwesen, 16. Juni 1925.
232. Entgasung durch Zerteilung des Speisewasserstroms unter Vakuum. Anzeiger für Berg- Hütten- und Maschinenwesen, 16. Juni 1925.
233. Williams und Homerberg, Speisewasser und Sicherheit der Dampfkessel. Trans. Am. Soc. Steel Treat. 5, 1924, S. 399.
234. Destilliertes Wasser für Dampfkesselspeisung. Génie civil 86, 1925, Heft 16, S. 391.
235. Bamberg, Praktische Erfahrungen über das Verhalten der in Wässern gelösten Gase und Salze und ihr gegenseitiges Abhängigkeitsverhältnis bei der Wasseraufbereitung. Sonderdruck der Zg.: Das Gas- und Wasserfach 1924.
236. Bamberg, Verwendung von Wässern für industrielle, insbesondere Kühl- und Kesselspeisegewerbe. Sonderdruck der Zg.: Das Gas- und Wasserfach 1924.
237. Klein, Das Speisewasser für Hoch- und Höchstdruckkessel. Wärme 48, 1925, Heft 21, S. 147.
238. Wasserenthärtungsanlage. Eng. 138, 1924, Heft 3593, S. 522.
239. Zwiauer, Reinigung des Kesselspeisewassers mit Ausschluß des Kalk-Soda-Verfahrens. Sparwirtschaft 3, 1925, Heft 1, S. 1.
240. Hall Otto Jackson, Einrichtung zur Überwachung der Speisewasserreinigung auf Grund des chemischen Gleichgewichts. Ind. Engg. Chem. 17, 1925, Heft 4, S. 409.
241. Benedicks, Die Wirkung ungleich heißer Wandungen in Kesseln. Transactions of the Am. Inst. of Mining and Met. Eng., April 1925.
242. Bauer, Vogel und Zepf, Das Verhalten von Eisen, Rotguß, Messing in salzhaltigen Wässern bei gewöhnlicher Temperatur und bei den im Dampfkessel herrschenden Temperaturen und Drücken. Mitteil. a. d. Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem, 1925, Sonderheft 1.
243. Schulz, Über Korrosionen von Eisenrohren durch Wasser im Speisewasservorwärmer (Economiser). Anzeiger für Berg- Hütten- und Maschinenwesen 1925, Heft 125, S. 4.

XII. Abwasserreinigung.

244. Imhoff, Fortschritte der Abwasserreinigung. Verlag Carl Heymann, Berlin 1925.
245. Abwasserreinigung mit Druckluft. Anzeiger für Berg- Hütten- und Maschinenwesen, 1925, Heft 11, S. 1.
246. Bach, Fortschritte im Wasserversorgungs- und Abwasserbeseitigungswesen. Chem. Zg. 1925, Heft 1, S. 4. Heft 6, S. 47. Heft 11, S. 81. Heft 14, S. 103. Heft 15, S. 110. Heft 24, S. 174. Heft 27, S. 197. Heft 29, S. 213. Heft 33, S. 241.

Sachverzeichnis.

- Alitieren** 126.
Alkalische Lösungen, Wirkung von — 42.
Aluminium, Wirkung von — im Eisen 49.
Aluminiumschutzplatten 96.
Aluminiumzusatz bei der Verzinkung 117.
Ameisensäure 14, 15.
Anfressungen, lochartige — s. u. Korrosionsarten.
Angus Smith-Verfahren 133.
Anstrichmittel 39.
Antacid 47.
Arsen, Wirkung von — im Eisen 49.
Asbestin 127, 133, 134, 139.
Asphalt, Verwendung von — 132, 133, 134.
Atmosphärische Einflüsse 49, 50, 107, 115, 118, 127.
Atmosphärische Luft 38.
Ätznatronverfahren 142ff.
Auswählende Korrosion s. u. Korrosionsarten.
Auswaschung 3, 91.
Autokorrosion s. u. Korrosionsarten.
- Barff-Verfahren** 109.
Baryt 130, 134, 139.
Berechnung der Zusatzstoffe zum Speisewasser 144.
Berührungskorrosion s. u. Korrosionsarten.
Bituminöse Stoffe in Schutzanstrichen 133, 134.
Bläuen von Eisen 112.
Borchers-Metall 52.
Bower-Barff-Verfahren 109.
Bradley-Bontempi-Verfahren 111.
Bronzen für Kondensatorrohre 102, 103.
- Chinaclay** 136, 139, 147.
Chrom, Wirkung von — im Eisen 49.
Chrom-Nickelstahl 52.
Coslett-Verfahren 41, 113.
Cumberlandsystem 23, 163, 164.
- Dampf**, Wirkung von — 30, 31, 110, 111.
Deaktivierung des Speisewassers 157, 165.
Dewees-Wood-Verfahren 111.
Dissoziation, elektrolytische — 8.
- Eisen älterer Herkunft** verglichen mit heute hergestelltem 5, 107.
Eisen, Gegenüberstellung von gebrauchtem und nicht gebrauchtem — 58, 59.
Eisenbahnbaumaterial, Korrosion von — 59.
Eisenkleinzeug, Schutz von — 110, 112, 113, 114, 118.
Eisenkonstruktionen, Korrosion von — 21, 31, 32, 59, 107, 110, 126, 132. —, Schutz von — 134.
Eisenlegierungen, Angreifbarkeit von — 47ff.
Eisenoxyduloxyd 26, 36, 53, 71, 82, 109ff., 118, 131.
Eisenschutzplatten s. u. Stahlschutzplatten.
Elektrochemische Spannungsunterschiede an Metallen 23, 35, 52, 108, 110, 112, 114, 115, 116.
Elektrolyse 9, 10.
Elektrolyten, Einfluß der — 40ff., 54.
Elektrolyteisen 54.
Elektrolytische Schutzüberzüge 111, 112.
Elektrolytische Schutzverfahren 95, 96, 104, 106, 162, 163, 164.

- Emaillüberzüge** 133, 137.
Englischrot 136.
Enthärtungsanlagen **145 ff.**, 165.
Entzinkung des Messings 84, 85, 86, **88**, 105.
Erdreich, Korrosionsvorgänge im — 21, 32.
Erosion, s. u. Auswaschung.
- Farbanstriche für besondere Zwecke** 132.
Farben, Eigenschaften von streichfertigen — 127.
 —, Herstellung von — 127.
 —, Zusatzstoffe zu — 133, 134, 136, 137, **139**.
Farbkörper, Einteilung und Eigenschaften der — 129.
Farbkörper:
 Bein- oder Knochenschwarz 135.
 Bleifarben 127, 130, 132, 135, 137, 138.
 Chromfarben 130, 133, 134, 136, 138.
 Eisenfarben 130, 132, 136, 138.
 Kohle- oder Lampenschwarz 133.
 Lithoponfarben 127, 130, 137.
 Zinkfarben 127, 130, 133, 138, 139.
Färbungen, s. u. Schutzüberzüge, metallische und nichtmetallische — 30
Ferromangan 49.
Ferroxylösung, Nachweis von Potentialunterschieden durch — 24, **55 ff.**
Fette, Korrosion durch — 39.
 — im Speisewasser 60, 72, **73 ff.**
Feurgase, Angriff durch — 70, 71, 74.
Firnis 130.
Formgebung, günstigste — metallischer Werkstücke **106 ff.**
- Galvanisch erzeugte Schutzüberzüge, metallische:** **119 ff.** Blei 122. Kupfer 121. Nickel 121. Zink 119 ff. Zinn 121.
 — — —, oxydische 111.
Gase im Eisen 107.
 — im Kessel 74, 79, 80.
 — im Kondensator 85.
 — im Speisewasser 70, 76, 77, **156 ff.**, 165, 166, s. a. u. Speisewasser, Entgasung von —.
 — im natürlichen Wasser 60, 84, 85.
Gefügeverschiedenheiten 22, 23, 24, 37, **54 ff.**, 85, 107.
- Gesner-Verfahren** 110.
Gilsonit 133.
Glühbehälter, Schutz von — 123.
Glühspan, s. u. Eisenoxyduloxyd.
Grahamit 133.
Graphit im Eisen 46.
 — als Farbstoff 137.
Grubenwasser, Angriff von — auf Metalle 122.
Gummilack 133.
Gummizusatz zu Farben 130, 132.
Gußeisen 108, 125.
 —, Graphitisierung 46, 68.
- Härte**, Bestimmung der — im Wasser 144.
 —, bleibende — des Rohwassers 63, 64, 140, 141, 142, 165.
 —, vorübergehende — des Rohwassers 63, 64, 140, 141, 142, 166.
Härtegrade 63, 64, 143, 144.
Hochdruckkessel 67, 79, 80, 140, 155, 163, 167.
Hydrolyse 11, 35, 40, 60, 166.
- Kalk-Baryt-Verfahren** 142, 143.
Kalk-Soda-Verfahren 141, 142, 143, 144, 165, 166, 167.
Kalorisieren 123 ff.
Kaltbearbeitungseffekt, Wirkung des — 23, 24, 55, 85, 107.
Kaolin 136, 147.
Kessel, Reduktion der Kohlensäure im — s. u. Kohlensäure.
 —, Reduktion des Natriumkarbonates im —, s. u. Natriumkarbonat.
 —, Überkochen und Übersäumen des — 66, 71, 72, 75, 82, 141, 143, 166, 167, 168.
 —, Vorgänge im — 33, **66 ff.**, **70 ff.**
Kesselbleche und Kesselrohre, Korrosion an — 53, 60, **70 ff.**
 — — —, Überhitzung von — 66, 70, 71, 73, 74.
Kesselschlamm 66, 73, 75, 76, 146, 164, 166, 167, 168.
Kesselstein 60, 66, 67, 68, 69, **74 ff.**, 145, 146, 154.
Kesselzusatzmittel 145.
Kobalt, Wirkung des — im Eisen 49.
Kohlensäure im Kessel, s. u. Gase im Kessel.

Kohlensäure in der Luft 38.
 —, Reduktion der — im Kessel 14, 15, 79, 80.
 — im natürlichen Wasser 60, 64, 93.
 Kohlenstoff, Wirkung des — im Eisen 46.
 Kolloide 16, 17, 42.
 Kondensator s. u. Kondensatorrohre.
 Kondensatorrohre, Glühbehandlung der — 90, 95, 99, 103.
 —, Korrosion der — **83 ff.**
 —, Reinigen der — 98.
 —, Werkstoff der — 86, 88, **89**, 95, 99, **100 ff.**, 103.
 —, Zerstörungsursachen der — 87ff.
 Konzentrationselemente 23, 48, 54.
 Korrosion an Eisenbahnbaumaterial s. u. Eisenbahnbaumaterial.
 — an Eisenkonstruktionen, s. u. Eisenkonstruktionen.
 — an Kesseln, s. u. Kesselbleche und Kesselrohre.
 — an Rohrleitungen, s. u. Rohrleitungen.
 — an Turbinen, s. u. Turbinen.
 — im Überhitzer s. u. Überhitzer.
 —, Einfluß des Lichtes auf die — 33.
 — durch Öle und Fette s. u. Öle und Fette.
 Korrosionsarten:
 Allgemeines über — 21, 22, 23, 88, 101.
 auswählende Korrosion 48, 84, 85, 88, 108.
 Berührungskorrosion 21, 22.
 Korrosion durch Fremderregung 21.
 lochartige Korrosion 22, 25, 37, 42, 46, 48, 63, 70, 84, 85, 91, 99, 103.
 Selbstkorrosion 21, 22, 23, 84, 94.
 Korrosionsbekämpfung 6, **106 ff.**
 Korrosionsdefinition 2, 3.
 Korrosionsfaktoren, abschwächende und fördernde — 58.
 Korrosionsforschung, Einteilung der — 5, 6.
 Korrosionsstärke 18, 30, 33, 58, 92, 93, 100, 104.
 Korrosionsursachen 6, **29 ff.**
 Korrosionstheorien:
 Allgemeines **1 ff.**
 Ammoniumnitrat — 20.
 biologische 20.
 elektrochemische 4, 15.
 elektrolytische **12 ff.**

Korrosionstheorien:
 Kolloid — 16, 17, 18, 42, 59.
 Oxyd — 20.
 Peroxyd — 19.
 Säure — **12 ff.**, 42.
 Kupfer, Wirkung des — im Eisen 50.
 Lackanstriche 133, 134.
 Licht, Einfluß des — auf die Korrosion s. u. Korrosion.
 Linoxyn 128.
 Lokalelemente 22, 23, 46, 48, 54, **55 ff.**, 100, 121.
 Lösungsdruck 7, 23, 25, 50, 115, 117.
 Ludwig-Soretische Phänomen 58.
 Mangan, Wirkung des — im Eisen 48.
 Metalle, Eigenschaften der — **44 ff.**
 —, Zusammensetzung der — 45, 46, 106.
 Metalloberfläche, Reinigen der — 3, 108, 111, 113, 131.
 —, Verhalten der polierten — 37, 55.
 —, Verunreinigungen an der — 37, 53, 54, 85.
 Milchsäure im Kessel 80.
 Mineralschwarz 138.
 Mischkristalle 52, 121.
 Monelmetall 102, 124.
 Natriumkarbonat, Reduktion von — im Kessel 79, 80.
 Nickel, Wirkung des — im Eisen 51.
 Nickellegierungen für Kondensatorrohre 101, 102, 103.
 Ocker 138.
 Ofenteile, Schutz von — 110, 123.
 Öle, Aufbrennen von — 109, 111.
 Öle für Farben 126, 127:
 Baumwollsaatöl 129.
 Chinaholzöl 129.
 Harzöl 129.
 Leinöl 127, 128.
 Mineralöl 129, 133.
 Mohnöl 129.
 Rohöl 132.
 Sojabohnenöl 129.
 Tungöl 129.
 —, Korrosion durch — 38, 39, 82.
 — im Speisewasser 60, 72, **73 ff.**
 — im Wasser 93, 104.
 Osmotischer Druck 7.

- Oxydation bei hohen Temperaturen 30, 70, 71, **109 ff.**, 123.
 Oxydationsvorgang 11, 40,
- Parker-Verfahren** 114.
 Passivität, Erzeugung von 40, 41, 111, 112.
 Passivitätserscheinungen 50.
 Passivitätstheorien **25 ff.**
 Gasschicht — 26.
 Oxyd — 26, 27.
 physikalische 26, 27.
 Pech, Verwendung von — 111.
 Permutitfilter 147, 148, 165, 167.
 Phosphor, Wirkung von — im Eisen 48.
 Polarisation 10, 11.
 Potentiale der Metalle s. u. elektrochemische Spannungsunterschiede an Metallen.
 Preußischblau 136, 138.
- Reduktionsvorgang** 11.
 Regenwasser 32, **61 ff.**
 Reinigen der Metalloberfläche s. u. Metalloberfläche.
 Resistenzgrenzen in Mischkristallen 52.
 Rohrleitungen, Korrosion an — 33, 58, 110,
 —, Schutz von 118, 134.
 Rondelli-Lestini-Verfahren 112.
 Rost, Bildung und Zusammensetzung von — 36, 40, 41, 42.
 —, Wirkung des — 37, 38, 53, 94, 108, 131.
 Rosthügel, Entstehung von — 37, 48, 166.
 Ruffington-Verfahren 111.
- Salze im Kessel** **141 ff.**
 —, kesselsteinbildende — s. u. Kesselstein.
 Salzgehalt der Luft 38.
 Salzlösungen, Einwirkung von — 40, 42, 43, 44, 125.
 Sandstrahlgebläse, s. u. Metalloberfläche, Reinigen der —.
 Sauerstoff im Kessel, s. u. Gase im Kessel.
 —, Löslichkeit des — im Wasser 43.
 —, Wirkung des — in der Turbine 82, 83.
 —, Wirkung des — bei der Korrosion **29 ff.**, 103.
- Sauerstoffzutritt (Diffusion) 32, 33, 34, 36, 38, 84.
 Säurefester Guß 47.
 Säuren, Angriff von — 40, 41, 47, 48, 49, 50, 51, 122.
 —, flüchtige im Kessel 66, 78, 79, 80.
 —, flüchtige im Überhitzer 81.
 Schmelzdiagramme 52.
 Schmelzverzinken 117.
 Schutzüberzüge, Allgemeines über: 95, 100, 106, 114.
 s. a. u. Asphalt, Farben, Gummilack, Lackanstriche, Teer.
 —, elektrolytische s. u. elektrolytische Schutzüberzüge.
 —, feuerfeste s. u. Kalorisieren.
 —, Karbonate als — 95, 97, 98, 100.
 —, metallische aus:
 Blei 95, 100, 115, 122.
 Chrom 116.
 Kadmium 116.
 Kupfer 115.
 Nickel 115.
 Zink 108, 110, 115, **116 ff.**, 132.
 Zinn 121.
 —, nichtmetallische und oxydische 106, **109 ff.**
 — zementhaltige 134.
 Schwefel, Wirkung des — im Eisen 47.
 Schwefelverbindungen in der Luft 38.
 Schweflige Säure im Wasser 60, 61.
 Seewasser, Angriff von — 50, 63, 109, 114, 122, 132, s. a. u. Wasserarten.
 Seigerungen in Metallen **22 ff.**, 48, 107.
 Selbstkorrosion s. u. Korrosionsarten, Sherardisieren 117, 118, 119.
 Sikkativ s. u. Trockenmittel für Farben.
 Silizium, Wirkung des — im Eisen 47.
 Spannungen in Metallen 35.
 Spannungsunterschied Eisen — Graphit 47.
 Speisewasser, Entgasung von — 140, **156 ff.**, 165, 166.
 —, Entölung von — 155, 156.
 —, Fette und Öle im —, s. u. Fette und Öle.
 —, Reinigung des — 106, **139 ff.**
 —, Verunreinigungen im — **60 ff.**, **66 ff.**, **164**.
 Speisewasserführung, offen und geschlossen 155, 160, 161.
 Spongiose, s. u. Gußeisen, Graphitisierung.

- Spritzverfahren für Farben 131.
 — für Metalle 116, 119, 120, 122.
 Stahllegierungen, Angreifbarkeit von —
 s. u. Eisenlegierungen.
 Stahlschutzplatten 96, 97, 104.
 Stearinpech 133.
 Stoßen im Kessel s. u. Kessel, Über-
 kochen und Überschäumen des —.
 Surrosion 3.
- Talkum 127.
 Tantiron 47.
 Teer, Verwendung von — 111, 132,
 134.
 Temperatur, Einfluß der — 34, 35, 43,
 74, 84, 85, 91, 94, 140.
 —, Oxydation bei hohen —, s. u. Oxy-
 dation.
 Terpentin 128, 129, 133.
 Thermisilid 47.
 Torfwässer s. u. Wasserarten, die ver-
 schiedenen —.
 Trockenmittel für Farben 128.
 Tunnel, Anstriche in — 132.
 Turbinen, Störungen und Korrosionen
 an — 31, 75, 81 ff.
- Überhitzer, Korrosion im — 31, 80.
 —, Vorgänge im — 75, 80, 81.
 Überhitzung von Kesselblechen und
 Kesselrohren, s. u. Kesselbleche und
 Kesselrohren.
 Überhitzung im Vorwärmer, s. u. Vor-
 wärmer.
 Überhitzerrohre 109.
 Überkochen und Überschäumen im
 Kessel, s. u. Kessel.
- Ultramarin 138.
 Unterwasseranstriche 132.
- Vagabundierende Ströme 21.
 Vanadium, Wirkung von — im Eisen 49.
 Venetianischrot 136.
 Verunreinigungen an der Metallober-
 fläche s. u. Metalloberfläche.
 Verunreinigungen der Metalle 23, 37,
 53, 115.
 Vorwärmer, Überhitzungen im — 69.
 —, Vorgänge im — 68 ff., 165.
- Wärmebehandlung von Metallen 46, 90,
 103, 107, 109.
 Wärmeleitfähigkeit fester und flüssiger
 Leiter 35.
 Wärmeverluste im Kessel 66, 67, 73.
 Wasser, Einwirkung von reinem — auf
 Metalle 18, 30.
 —, „hartes“ und „weiches“ — 63.
 Wasserarten für Kondensatoren 63, 93,
 100, 101, 103.
 Wasserarten, Die verschiedenen — 50,
 59 ff., 63, 65, 109, 114, 122, 132.
 Wasserlinienangriff 103.
 Wasserstoff, Wirkung des — auf Eisen
 31, 54, 111.
 Well-Verfahren 110.
 Wolfram, Wirkung des — im Eisen 51.
- Zeolithe 64, 147, 148, 167.
 Zinkdampf, Verwendung von — 111.
 Zinkschutzplatten 96, 108, 162, 163.
 Zinn, Wirkung des — im Eisen 51.
 Zucker im Kessel 80.

Berichtigung.

Setze an Stelle des Textes von S. 151, 3. Zeile von unten bis S. 152, 7. Zeile von unten folgenden Wortlaut:

„Dieses von Prof. Rossel, Winterthur, im Jahre 1888 zuerst angegebene Regenerativverfahren wird heute weniger angewandt (z. B. Bauart Reisert, Cöln). Äußerlich ähnlich ist dem

Regenerativverfahren das im Jahre 1907 von Müller angegebene Schlammrückführungsverfahren. Bei diesem wird nur so viel Soda zugesetzt wie zur Fällung der Nichtkarbonathärte nötig ist, und die Karbonathärte wird durch Temperaturerhöhung und Kalkzusatz beseitigt. Es vermeidet den für das Regenerativverfahren erforderlichen beträchtlichen Sodaüberschuß im Kesselwasser und das direkte Abblasen des Kessels. Anlagen, die nach diesem Schlammrückführungsverfahren arbeiten, sind durch die nebenstehende Abbildung 24 a und auf S. 153 durch Abb. 25 (Harko - Anlage der Firma H. Reisert & Co., Cöln - Braunsfeld) dargestellt. Die Abb. 24

auf S. 153, die im Buch versehentlich als Neckaranlage bezeichnet ist, erläutert das Müllersche Wärme- und Kondensatgewinnungsverfahren, das den Zweck hat, leichtlösliche Salze und kolloidal gelöste Stoffe aus dem Kessel zu entfernen.“

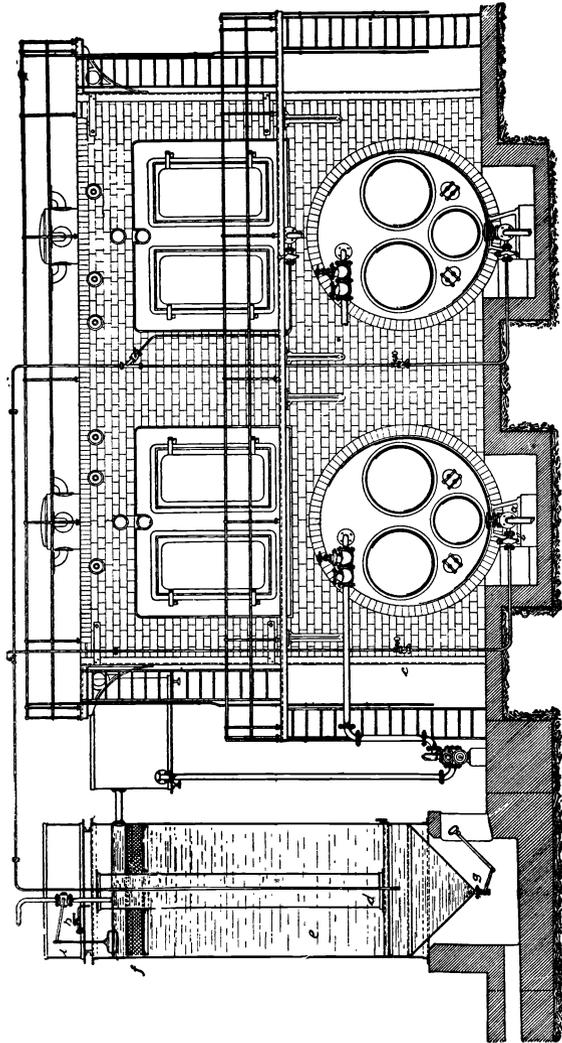


Abb. 24 a. „Neckar“- Enthärtungsanlage der Ph. Müller G. m. b. H., Stuttgart.