Das Rosten des Eisens.

Studien und Untersuchungen von Dipl.-Ing. P. MEDINGER.

Kapitel VI.

Der Angriff der Wasserleitungsröhren durch das Leitungswasser.

Außer den Bodenagentien, den Wanderströmen und anderen von außen auf die Leitungsröhren wirkenden Ursachen kann auch das Leitungswasser selbst die Zerstörung oder Schädigung der Leitungen bewirken. In neuen eisernen Leitungen wird sich nach kurzer Zeit fast immer Rost zeigen, der durch Oxydation primär entstandener Ferroverbindungen entsteht. Dieser Rost findet sich meist als leicht beweglicher flottierender Schlamm vor, der sich in den toten Ecken, in den Reservoiren und Wasseruhren ansammelt, auch gelegentlich aus den Leitungshähnen austritt. Die durch diesen Rost bedingten Unannehmlichkeiten treten aber ganz in den Hintergrund gegenüber den Uebelständen, die daraus erwachsen, wenn der Rost sich in Form von harten, stetig wachsenden Rostwarzen zeigt, wie an einzelnen Stellen der Innenwandung der Rohre fest aufsitzen und durch ihr stetiges Wachstum den Durchfluß des Wassers immer mehr hemmen und die Leitung schließlich verstopfen. Es ist mehrfach festgestellt worden, daß aus einem Volumen Eisen mehr als das zehnfache Volumen an feuchtem Rost entstehen kann. So wird ein Eisenrohr von 4 cm Durchmesser nach Whipple bereits verstopft, wenn eine ein Millimeter dicke Eisenschicht seines innern Umfanges sich in Rost verwandelt hat. Bei einem Rohr von 2,7 cm Durchmesser genügt zur Verstopfung schon die Verrostung einer 0,6 mm dicken Eisenschicht.

Daß an der Bildung dieser Rostknoten nicht, wie man früher vielfach annahm, die Eisenbakterien schuld sind, ist längst bewiesen. Wenn das Wasser nicht schon vor seinem Eintritt in die Leitung Eisen enthielt, so enthält es auch keine Bakterien, und zur Bildung von rasch wachsenden Eisenrostwarzen kann es doch kommen. In letzteren sind zwar sehr oft Eisenbakterien gefunden worden, sie wachsen aber ebensoschnell bei völliger Abwesenheit der Bakterien. Die wahre Entstehungsursache der Rostwarzen ist dieselbe wie die aller Rostflecken im Allgemeinen.

Nach den am Schluß des Kapitel II zusammengestellten Leitsätzen über das Entstehen des Rostes ist der mehr oder weniger starke Angriff der Eisenrohre durch das Leitungswasser vor allem auf die jeweilige Konzentration der Wasserstoffionen im Wasser zurückzuführen. Eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration wird vor allem durch die Gegenwart freier Säure

bewirkt. Die einzige Säure, die hier praktisch in Betracht kommt, ist die Kohlensäure. Nach einfachster chemischer Auffassung wird durch die Kohlensäure das Eisen in Ferrohydrokarbonat umgewandelt

$$2\,Fe + 4\,CO_2 + 4\,H_2O = 2\,Fe\,(HCO_3)_2 + 2\,H_2$$

welch letzteres dann bei Gegenwart von Sauerstoff, und dieser ist in Wasser ja stets zugegen, in Ferrihydrokarbonat und dieses schließlich in Ferrihydroxyd umgesetzt wird.

$$2\,Fe\,(HCO_3)_2 + H_2O + O = 2\,Fe\,(OH)_3 + 4\,CO_2$$

Dabei wird wieder, wie aus den beiden Gleichungen ersichtlich, die ganze ursprüngliche Menge Kohlensäure in Freiheit gesetzt und kann wieder auf das Eisen einwirken.

Aber auch bei Gegenwart nur sehr geringer Mengen Sauerstoff oder auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff wird das Eisen bei kohlensäurehaltigem Wasser stark angegriffen. Wenn manche Autoren annehmen, es würde sich in diesem Falle bald ein Gleichgewichtszustand ausbilden, in dem der osmotische Druck der in Lösung gegangenen Eisenionen den Lösungsdruck des Eisens aufhebe, so ist dies deshalb hier nicht zutreffend, weil in Wasserleitungen das Wasser immer wieder erneuert wird und etwa eingetretene Gleichgewichtszustände immer wieder gestört werden. Wenn auch bei Abwesenheit von Sauerstoff die gefürchteten Rostkrusten nicht auftreten, so können doch die Röhre durch dauernden Angriff geschädigt und zerstört werden. Das aus der Leitung austretende Wasser ist bei hohem Kohlensäure- und niederem Sauerstoffgehalt des letzteren dann sehr stark eisenhaltig und schmeckt tintenartig. Beim Austritt aus der Leitung ist es kristallklar, trübt sich jedoch an der Luft, und es scheiden sich bald rotbraune Rostflocken aus.

Bei mangelndem Sauerstoffzutritt kann es aber auch vorkommen, daß das Ferrohydrokarbonat nur teilweise oxydiert in der Leitung selbst oder in Reservoiren als grünschwarzer Niederschlag ausfällt. Es wird dies stets dann geschehen können, wenn durch Minderdruck oder sonstige Ursachen der Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure sich vermindert. Das Löslichkeitsprodukt des Ferrohydrokarbonates ist nämlich, wie wir gleich sehen werden, abhängig vom Partialdruck der im Wasser gelösten freien Kohlensäure. Die Löslichkeitsverhältnisse des Ferrohydrokarbonates sind, abgesehen von Oxydation und Hydrolyse, insofern auch etwas kompliziert, als dabei der Umstand in Betracht zu ziehen ist, daß jede Lösung, die Hydrokarbonationen enthält, nach den folgenden Dissoziationsgleichungen der Kohlensäure auch Karbonationen CO_3'' enthalten muß, und dass demnach die Konzentration der Fe-ionen auch vom Löslichkeitsprodukt des

Ferrokarbonates abhängig ist. Dieses letztere, das einen sehr kleinen Wert hat, wird ausgedrückt durch die Gleichung

$$[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3^{''}] = Lp_1$$

Die Kohlensäure im Wasser ist in erster Stufe elektrisch dissoziiert nach

(I) $H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3^{'}$ daraus folgt $\dfrac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3^{'}]}{[H_2CO_3]} = k_1 = 3.10^{-7}$

(In diesen Ausführungen bedeuten stets die Zeichen in viereckigen Klammern Molekul-, resp. Ionenkonzentrationen.)

Die Hydrokarbonationen ihrerseits sind wieder teilweise weiter dissoziiert:

(II) $HCO_3^{'} \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3^{''}$, daraus folgt (IIa): $\dfrac{[H^{\cdot}] \cdot [CO_3^{''}]}{[HCO_3^{'}]} = k_2 = 6.10^{-11}$

Dividieren wir (I) durch (II) so haben wir

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3^{'}]^2}{[H_2CO_3] \cdot [H^{\cdot}] \cdot [CO_3^{''}]} = \frac{[HCO_3^{'}]^2}{[H_2CO_3] \cdot [CO_3^{''}]} = \frac{3.10^{-7}}{6.10^{-11}} = 0.5.10^4 = 5000$$

Also:

$$[HCO_3^{'}]^2 = 5000. [CO_3^{''}] \cdot [H_2CO_3]$$

Multiplizieren wir beide Glieder der Gleichung mit $[Fe^{\cdot\cdot}]$ so erhalten wir

$$[F^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3]^2 = 5000\, [Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3^{''}] \cdot [H_2CO_3]$$

Im ersten Gliede haben wir dann das Löslichkeitsprodukt des Ferrohydrokarbonates; im zweiten Gliede stellt der Ausdruck $[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3^{''}]$ das Löslichkeitsprodukt des Ferrokarbonates dar, Lp, also eine Konstante. Ziehen wir im zweiten Gliede die Konstanten in K zusammen, so haben wir für das Löslichkeitsprodukt des Ferrohydrokarbonates ($Lp\ Fe\ (HCO_3)^2$ die Gleichung:

$$Lp\ Fe\ (HCO_3)^2 = K\, [H_2CO_3]$$

Das heißt, die Löslichkeit des Ferrohydrokarbonates steigt und fällt mit dem Gehalt der Lösung an freier Kohlensäure, und da letztere abhängig ist vom Teildruck Pco_2 unter dem die Lösung mit CO_2 gesättigt ist, so können wir schreiben:

$$Lp\ Fe\ (HCO_3)^2 = K.\ Pco_2$$

Wenn es auch feststeht, daß der Angriff des Eisens durch das Leitungswasser so gut wie ausschließlich von der Menge der freien Kohlensäure abhängt, so liegen in der Praxis die Verhältnisse denn doch etwas komplizierter. Schon lange hat man die Erfahrung gemacht. daß eine und dieselbe Menge freier

Kohlensäure in weichem Wasser viel schädlicher, viel «aggressiver» ist, als in hartem Wasser. Durch praktische Beobachtungen und Versuche hat man dann gefunden, daß zu jedem Gehalt des Wassers an Calciumbikarbonat eine bestimmte Menge freier Kohlensäure nötig ist, um sie in Lösung zu halten, (zugehörige Kohlensäure) und daß diese Kohlensäure gegenüber Zement, Kalkstein und Eisen unschädlich ist. Schädlich ist nur die darüber hinausgehende Menge der freien Kohlensäure (die sogen. aggressive Kohlensäure). Tillmans und Heublein haben auf Grund empirischer Versuche eine Tabelle zusammengestellt, aus der zu jeder gegebenen Karbonathärte die dazu gehörige Kohlensäure zu entnehmen ist. Die Menge der «zugehörigen», unschädlichen Kohlensäure steigt sehr stark mit zunehmender Bikarbonatkonzentration (Karbonathärte): bei 10 franz. Härtegraden beträgt sie 2,3 mgr pro Liter; bei 20° 16 mgr und bei 40° 176 mgr. Man kann also fast behaupten, daß bei sehr harten Wassern (karbonathart) die Kohlensäure unschädlich ist.

Auch hier haben die neuern Theorien der physikalischen Chemie die Verhältnisse bedeutend geklärt und wir wollen deshalb hier die Rolle der freien Kohlensäure und der Bikarbonationen im Lichte dieser Theorien etwas näher studieren. Was zunächst die Tatsache angeht, daß zu jeder Menge Bikarbonat eine bestimmte Menge freier Kohlensäure gehört, um sie in Lösung zu halten, so sei vorweg bemerkt, daß in Betreff der Löslichkeit des Calciumbikarbonates im Wasser dieselben Verhältnisse vorliegen, wie beim Ferrobikarbonat. Auch das Löslichkeitsprodukt des Calciumbikarbonates ist von der Menge der vorhandenen freien Kohlensäure abhängig, steigt und fällt mit dieser. Dies läßt sich in genau derselben Weise ableiten, wie wir es soeben für das Eisen getan haben, man braucht nur in allen Formeln an Stelle des Fe - Ca zu setzen. Die Löslichkeit des Calciumkarbonates ist demnach eine Funktion des Teildruckes der freien Kohlensäure, und es ist klar, daß mit Abnahme dieser es schließlich zur Ausfällung von Calciumbikarbonat kommen muß. Dazu kommt dann noch folgendes:

Der Säurewert, die Stärke einer Säure ist nach den neueren Theorien der elektrolytischen Dissoziation gegeben durch ihre Dissoziationskonstante, d. h. durch den Grad der Spaltung in Säureanionen und Wasserstoffionen, den sie in wässeriger Lösung erfährt. Diese elektrolytischen Dissoziationen der Moleküle in elektrisch geladene Ionen sind umkehrende Reaktionen, und unterliegen demnach dem Massenwirkungsgesetz. Das heißt, es stellt sich bei ihnen stets ein Gleichgewichtszustand ein, so daß bei gegebener Temperatur und Druck der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen rechts vom Gleichheitszeichen (des dis-

soziierten Anteiles) durch das Produkt der Konzentrationen links vom Gleichheitszeichen (des undissoziierten Anteiles) konstant ist. Die Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure, das heißt, sie zerfällt in wässeriger Lösung in sehr geringem Grade nach der Gleichung

$$(I)\ H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$$

Daraus folgt nach obigem: $\frac{\text{Conc. } H^{\cdot} \cdot \text{Conc. } HCO_3'}{\text{Conc. } H_2CO_3} = k$ oder

in einfacherer Schreibweise: $\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3]} = k = 3.10^{-7}$ (Ia)

Das Hydrokarbonation ist dann seinerseits weiter ionisiert nach Gleichung

(II): $HCO_3 \rightleftarrows H + CO_3''$ Daraus: (IIa) $\frac{[H^{\cdot}] \cdot [CO_3'']}{[HCO_3']} = k_2 = 6.10^{-11}$

Diese zweite Stufe der Ionisation ist viel schwächer als die erste und zwar, wie sich aus den beiden Konstanten k_1 und k_2 ergibt:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{3.10^{-7}}{6.10^{-11}} = 0{,}5.10^4 = 5000 \text{ mal schwächer.}$$

Diese so ionisierten HCO_3'-ionen stammen aber nur zum weitaus geringsten Teil aus der freien Kohlensäure, in viel größerer Menge aber aus den im Wasser stets vorhandenen Bikarbonaten. Diese Bikarbonate sind sehr stark ionisiert nach der Gleichung: $caHCO_3 \rightleftarrows ca^{\cdot} + HCO_3'$*). Durch die Gegenwart von Bikarbonaten in einem Wasser wird demnach die Zahl der Hydrokarbonationen HCO_3' ganz bedeutend erhöht. Wenn aber in der Gleichgewichtsgleichung der freien Kohlensäure (Ia) der Faktor $[HCO_3']$ im Zähler sehr groß wird, so muß, damit k konstant bleibe, $[H^{\cdot}]$ abnehmen und der Nenner $[H_2CO_3]$ zunehmen; mit andern Worten: Die Dissoziation der freien Kohlensäure wird zurückgedrängt, und bei Gegenwart von viel Bikarbonat ist schließlich die Kohlensäure praktisch gar nicht mehr dissoziiert. Das heißt, sie hat ihre sauern Eigenschaften verloren: sie spaltet keine Wasserstoffionen mehr ab. Die Kohlensäure wird also mit zunehmender Hydrokarbonatkonzentration immer weniger aggressiv, die Wasserstoffionenkonzentration, auf die es ja beim Rosten vor allem ankommt, wird immer kleiner.

Diese Wasserstoffionenkonzentration, die auch etwas von Gleichung II abhängig ist, wird aber noch durch weitere Pro-

*) ca, klein geschrieben = ½ Atom oder Ion, einwertig.

zesse beinflußt. Das aus Gleichung II entstehende Karbonation CO_3'' wirkt seinerseits auf das Wasser ein (Hydrolyse) nach der Gleichung:

$$CO_3'' + HOH \rightleftarrows HCO_3' + OH' \quad \text{also} \quad \frac{[HCO_3'] \cdot [OH']}{[CO_3''] \cdot [HOH]} = k_3$$

$$\text{oder, da HOH konstant:} \quad \frac{[HCO_3'] \cdot [OH']}{[CO_3'']} = k_3$$

Bei Abwesenheit von Kohlensäure in bikarbonatreichem Wasser ist diese Hydrolyse recht merklich, was schon daran erkenntlich ist, daß eine Bikarbonatlösung Phenophtalein schwach rötet. Ist jedoch freie Kohlensäure in dem Wasser enthalten, so geht die Konzentration der so gebildeten Hydroxylionen auf einen minimalen Betrag zurück. Karbonationen CO_3'' können nämlich in Wasser neben freier Kohlensäure nur in sehr geringen Mengen bestehen, wie folgende Berechnungen zeigen:

Dividieren wir die Gleichung (Ia) durch die Gleichung (IIa):

$$\frac{[H^\cdot] \cdot [HCO_3'] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3] \cdot [H^\cdot] \cdot [CO_3'']} = \frac{3.10^{-7}}{6.10^{-11}} = 0{,}5 \cdot 10^4 \quad \frac{[HCO_3']^2}{(H_2CO_3) \cdot (CO_3'')} = 0{,}5.10^4 \quad \text{(IV)}$$

$$\text{Daraus folgt:} \quad [CO_3''] = 2.10^{-4} \cdot \frac{[HCO_3']^2}{[H_2CO_3]} \quad \text{(V)}$$

Das erste Glied von (IV) ist der Gleichgewichtsquotient der Gleichung: $H_2CO_3 + CO_3 \rightleftarrows 2HCO_3'$. Diese besagt, daß freie Kohlensäure mit Karbonation Hydrokarbonationen bildet, und die oben (IV) berechnete hohe Gleichgewichstkonstante dieser Reaktion ($0{,}5.10^4 = 5000$) beweist, daß sie zu 4999 fünftausenstel im Sinne von links nach rechts verläuft. Es können demnach nur außerordentlich wenige Karbonationen neben freier Kohlensäure im Wasser bestehen.

$$\text{Aus Gleichung (II) ergibt sich:} \quad [H^\cdot] = 6.10^{-11} \cdot \frac{[HCO_3']}{[CO_3'']}$$

Ersetzen wir darin $[CO_3'']$ durch den oben gefundenen Wert (V):

$$[H^\cdot] = \frac{[H_2CO_3] \cdot [HCO_3']}{[HCO_3']^2} = \frac{6.10^{-11}}{2.10^{-4}} \quad \text{Nach Vereinfachung:}$$

$$[H^\cdot] = 3.10^{-7} \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']}$$

Denselben Wert erhält man auch direkt aus Gleichung (I). Die Wasserstoffionenkonzentration ist demnach direkt proportional dem Gehalt an freier Kohlensäure und indirekt proportional der Hydrokarbonationenkonzentration.

In einem normalen Trinkwasser mit wenig freier Kohlensäure und viel Bikarbonat ist die an sich schon schwache Dissoziation der Kohlensäure durch die große Menge der Hydrokarbonationen noch sehr stark zurückdrängt. Die Bikarbonate selbst dagegen sind im Wasser praktisch vollständig ionisiert. Aus diesen Erwägungen ergibt sich, daß wir ohne merklichen Fehler in obiger Formel (VI) für $[H_2CO_3]$ die gesamte freie Kohlensäure, und für $[HCO_3']$ die Konzentration der Bikarbonate setzen können. Wir gelangen also zu dem praktischen Resultat: Die Wasserstoffionenkonzentration des Wassers, d. i. seine Agressivität gegen Eisen ist gleich 3.10^{-7} mal dem Quotienten aus den Konzentrationen der freien Kohlensäure und des Bikarbonates. Da diese beiden Faktoren durch einfache Titrationen leicht bestimmbar sind, so gibt uns diese Formel ein einfaches Mittel an die Hand, die Gefährlichkeit eines Wassers gegenüber Eisen zu schätzen.

Aus denselben Faktoren läßt sich auch der Gehalt eines Wassers an Karbonation ermitteln, nach Gleichung (V). Ebenso läßt sich die Konzentration der Hydroxylionen bei bekannter Wasserstoffionenkonzentration leicht berechnen, da bekanntlich zwischen Wasserstoff- und Hydroxylion des Wassers die Gesetzmäßigkeit besteht

$$[H'] \cdot [OH'] = k = 0.64.10^{-14}, \text{ also } [OH'] = \frac{0.64.10^{-14}}{[H']}$$

Als Anwendungsbeispiel sei das Luxemburger Leitungswasser nach halbstündigem Stehen an der Luft gewählt. (Wasser des Versuches VII aus Tabelle Seite 194). Freie Kohlensäure: 0,006 gr also $[H_2CO_3] = 0{,}00015$ — Bikarbonation 0,107 gr, also $[H_2CO_3] = 0{,}00015$ — Bikarbonation 0,107 gr., also: $[HCO_3'] = 0{,}000175$.

$$[H'] = 3.10^{-7} \cdot \frac{0{,}00015}{0.00175} = 0{,}25.10^{-7}$$

Der Wasserstoffexponent unsers Leitungswassers ist demnach (Logaritmus obigen Wertes) gleich $P_H = 6{,}44$. Die direkte Bestimmung nach der Gaskettenmethode ergab für $[H']$ den Wert $0{,}26 .10^{-7}$ Die Uebereinstimmung ist also nahezu vollkommen. Bei der Bestimmung nach der Indikatorenmethode lag der Wert P_H zwischen p. nitrophenol und Neutralrot, also auch um

6,5 herum. An diese Indikatorenmethode stößt auch der von Pettenkoffer angegebene qualitative Nachweis der freien Kohlensäure im Wasser, nach welchem Wasser mit freier Kohlensäure Rosolsäure gelb färben soll. Da aber der Farbenumschlag der Rosolsäure nach gelb bei ziemlich hoher Wasserstoffionenkonzentration erfolgt, ist es nach den vorangegegangenen Erörterungen klar, daß einmal bei bikarbonatreichen Wässern viel Kohlensäure von diesem Reagens nicht angezeigt werden kann, und weiter, daß Klut Recht hat, wenn er Wässer, die Rosolsäure gelb färben, als gefährlich für Eisen und Zement ansieht.

Noch deutlicher zeigt sich der Einfluß der Kohlensäure und der Bikarbonate auf die Aggressivität des Wassers gegenüber Eisen, wenn wir die Löslichkeit des Eisens in kohlensäure- und bikarbonathaltigem Wasser etwas näher im Lichte der neuern physikalisch-chemischen Theorien studieren. Den Dissoziationsgleichungen der Kohlensäure entnehmen wir, daß besonders ein kohlensäurefreies, bikarbonathaltiges Wasser merklich Karbonationen enthält. In solchem Wasser wird dann die Löslichkeit des Eisens von dem Löslichkeitsprodukt des Ferrokarbonates abhängen:

$$[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3^{''}] = k = Lp_{FeCO_3} \quad \text{oder} \quad [Fe^{\cdot\cdot}] = \frac{Lp_{FeCO_3}}{[CO_3^{''}]}$$

Aus Gleichung (II) entnehmen wir $[CO_3^{''}] = k_2 \frac{[HCO_3^{'}]}{[H^{\cdot}]}$ und ersetzen darin $[H^{\cdot}]$ durch seinen Wert $k_1 \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^{'}]}$; dann haben wir $[CO_3^{''}] = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{[HCO_3^{'}]^2}{[H_2CO_3]}$. Diesen Wert von $[CO_3^{''}]$ setzen wir in die Gleichung $[Fe^{\cdot\cdot}] = \frac{Lp}{[CO_3^{''}]}$ ein:

$[Fe^{\cdot\cdot}] = \frac{Lp.k_1}{k_2} \times \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^{'}]}$. Lp, k_1 und k_2 sind Konstante, die wir durch K ersetzen: $[Fe^{\cdot\cdot}] = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^{'}]^2} \cdot K$

Diese Gleichung, (die natürlich auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure und Hydrokarbonat gilt) zeigt recht deutlich, welch außerordentliche Schutzwirkung eine hohe Konzentration an Hydrokarbonationen in Bezug auf die Korrosion des Eisens ausübt.

An dieser Stelle möchte ich noch auf einen andern Faktor hinweisen, auf dessen Einfluß in dieser Beziehung ich bei meinen Untersuchungen über das Rosten der Leitungen im gipsgetränktem Lehmboden aufmerksam wurde. Löst man in einem sehr harten Wasser, reich an Bikarbonat und Kohlensäure Gips, so wird durch Zusatz dieses neutralen Salzes das Wasser gewissermaßen saurer, agressiver gegenüber Eisen, wie folgende Erwägungen zeigen:

Das Calciumbikarbonat ist zum größten Teil ionisiert nach der Gleichung

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + HCO_3' + HCO_3'$$

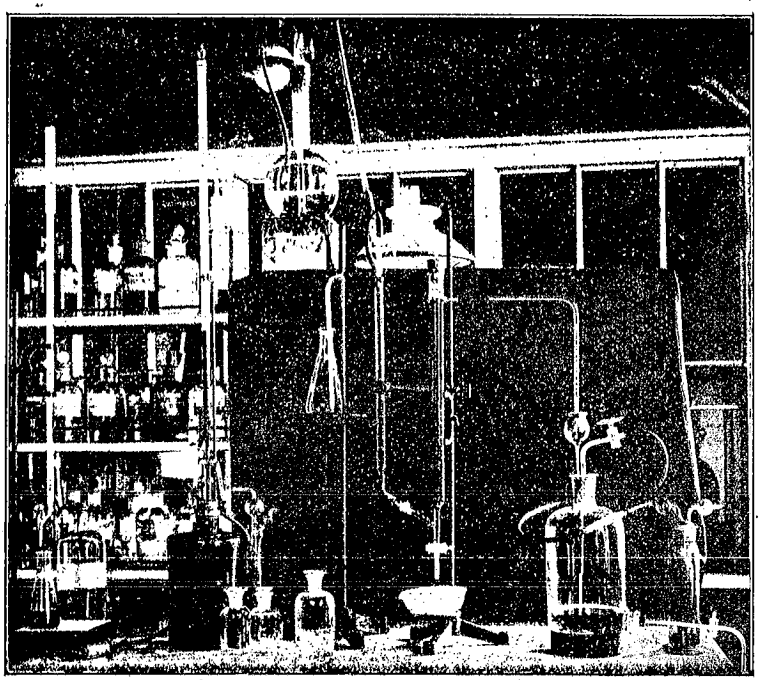
woraus folgt $\frac{[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2}{[Ca(HCO_3)_2]} = k$

Der im Wasser viel leichter lösliche Gips ist seinerseits auch stark dissoziiert nach der Gleichung $CaSO_4 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + SO_4''$

Es kommen also mit dem Gips große Mengen neuer Calciumionen in das Wasser. Da aber in obiger Gleichung k konstant bleibt, muß bei Zunahme der Konzentration der Ca-ionen die Konzentration der Hydrokarbonationen abnehmen und die des undissoziierten Calciumbikarbonates zunehmen. Das heißt in andern Worten: die Dissoziation des Calciumbikarbonates wird zurückgedrängt, und die Konzentration der Hydrokarbonationen nimmt ab. Wir haben aber gesehen, daß die Dissoziation der Kohlensäure von der Konzentration der Hydrokarbonationen abhängt, und daß bei Abnahme dieser die Ionisation der Kohlensäure zunehmen muß. Damit steigt die Wasserstoffionenkonzentration und die Aggressivität gegenüber Eisen. Zu den in Kapitel IV erwähnten Gründen der Schädlichkeit des Gipses kommt dieser Umstand als ein neuer wesentlicher Faktor hinzu.

Zum experimentellen Studium der vorliegenden Fragen konstruierte ich den in Fig. I abgebildeten Apparat. In diesem ließ ich Wasser von verschiedener, analytisch bestimmter Zusammensetzung eine hohe Schicht eiserner Nägel langsam durchströmen. Der Hauptteil des Apparates war eine aufrecht stehende Glasröhre von ca 3 ctm innerem Durchmesser und 50 ctm Höhe, die unten mit einem Siebboden versehen, und mit kleinen, gereinigten Schuhnägeln gefüllt war. Das Wasser floß in langsamem Strom von unten nach oben und durch ein mit Tropfenzähler versehenes Ueberlaufrohr in ein geschlossenes Gefäß ab. Das Ablaufrohr reichte bis auf den Boden des Sammelgefäßes, welche letzteres überdies in verschiedenen Versuchen zum Abhalten von Sauerstoff mit Absorptionsgefäßen verbunden war. Vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr durchfloß das Wasser ein enges Rohr

gleicher Höhe, in dem sich eine blanke, gewogene Drahtspirale befand. Diese wurde nach jedem Versuch gereinigt und gewogen, und sollte die jeweilige Gewichtsdifferenz einen Maßstab für den Angriff des Eisens durch das betreffende Wasser abgeben.



Es zeigte sich aber, daß die Versuche hierzu von viel zu kurzer Dauer waren, sodaß die unvermeidlichen Fehlerquellen (besonders durch das jeweilige Reinigen des Drahtes bedingt) die an sich sehr geringen Gewichtsdifferenzen oft ganz verschleierten. Immerhin gaben die dabei erzielten Resultate doch in einigen Fällen wertvolle Aufschlüsse. Das zu den Versuchen dienende Wasser war in einem hochstehenden Glasballon enthalten, der durch einen mehrfach durchbohrten Kork verschlossen, und entweder mit Absorptionsflaschen zum Abhalten von Sauerstoff und Kohlensäure, oder mit Zuleitungen dieser Gase versehen war. Die Durchflussgeschwindigkeit wurde durch einen Glashahn so geregelt, daß pro Stunde ein halb Liter Wasser durch den Apparat ging. Jeder Versuch dauerte drei Stunden. Eine dicht vor dem Eintritt des Wassers in den Apparat angebrachte Abzweigleitung gestattete jederzeit Proben des durchfließenden Wassers zur Analyse zu entnehmen. Bestimmt wurden jeweilig

vor und nach dem Durchfluß der Gehalt an Sauerstoff, Kohlensäure, Hydrokarbonat, resp. auch Ferro- und Ferrieisen.

Die Bestimmung des Sauerstoffes geschah mit Hilfe von Manganochlorid nach L. W. Winkler. Die Kohlensäure wurde nach Seyler und Trillich durch Titration mit reinster 0,1 normal Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator bestimmt. Die von Seyler und Trillich empfohlene 0,1 normal Sodalösung konnte bei dem aus dem Apparat austretenden Wasser nicht zur Anwendung kommen, da der Eisengehalt dieser Proben auf die Resultate einen Einfluß ausübte, der nicht durch einen zu berechnenden Faktor behoben werden konnte. Die Reaktion zwischen Karbonation und Ferroion verläuft eben nicht eindeutig bei Gegenwart von auch nur Spuren von Sauerstoff. Zum Teil im Sinne von: $Fe^{\cdot\cdot} + CO_3^{''} = FeCO_3$, zum Teil nach $4\,Fe^{\cdot\cdot} + 8\,CO_3^{''} + 10\,H_2O + O_2 = 4\,Fe(OH)_3 + 8\,HCO_3^{'}$

Diese beiden Reaktionen sind nicht gleichmolekular und in welchem Verhältnis sie nebeneinander vor sich gehen, läßt sich nicht bestimmen. Nimmt man aber zum Titrieren statt Soda Natronlauge, (Kohlensäurefrei!) so wird die Korrektur berechenbar, denn hier handelt es sich um zwei Reaktionen

$4\,Fe^{\cdot\cdot} + 8\,OH^{'} = 4\,Fe(OH)_2$ u. $4\,Fe^{\cdot\cdot} + 8\,OH^{'} + 2\,H_2O + O_2 = 4\,Fe(OH)_3$

die vom selben Molekularverhältnis sind. Es ist also ganz gleichgültig, in welchem Maße eine jede von ihnen vor sich geht; der Mehrverbrauch an Lauge für das vorhandene Eisen bleibt derselbe.

Das Ferroion wurde mit 0,01n. Kaliumpermanganat titriert.

Das Gesamteisen wurde im Autenrieth-Königsberger Colorimeter bestimmt nach vollständiger Oxydation, das Ferriion durch Differenz. Das Bikarbonation wurde durch Titration nach Lunge bestimmt.

Auf einen Versuchsfehler möchte ich noch hinweisen: Trotzdem der Apparat so gebaut war, daß man ihn nach jedem Versuch, ohne ihn auseinander zu nehmen, leicht energisch durchspülen und reinigen konnte, war es doch nicht möglich, stets die letzten Spuren der Reaktionsprodukte des vorhergehenden Versuches vollkommen zu entfernen. So wirkte in manchen Fällen das Wasser zuerst auf die bleibenden Reaktionsprodukte ein, so z. B. in Versuch II, wo der Sauerstoff zweifellos vor allem auf das aus Versuch I zurückgebliebene Ferrohydroxyd oxydierend einwirkte, da ja in diesem Versuch fast gar kein Eisen gelöst wurde (Drahtspirale). Bei den Versuchen mit sauerstoffhaltigem Wasser blieb der größte Teil der Ferriverbindungen (Rost) an den Nägeln haften und nur ein geringerer Teil wurde mit dem Wasser fortgeschwemmt. Im Wasser kolloidal gelöstes Ferrihydroxyd schied sich an den von den vorigen Versuchen herrührenden rauhen, belegten Stellen der Glasröhren und Gefäße ab. Meine Zeit gestattete mir leider nicht, diese interessanten Ver-

Versuch mit	Gehalt des Wassers in mgr pro Liter vor dem Eintritt in den Apparat			Gehalt des Wassers beim Ausfluß an (mgr p. L.)						Aussehen des Wassers
	Sauerstoff	Kohlensäure	Bikarbonation	Sauerstoff	Kohlensäure	Ferroeisen	Ferrieisen	Gesamteisen	Gewichts-Verlust der Spirale	BEMERKUNGEN
I. Ausgekochtem dest. Wasser	3,03	0	0	0	0	4,0	2,0	6,0	mgr 4	gelbrostbraun Nägel schwarz
II. Dest. Wasser und Sauerstoff	35,3	0	0	6.3	0	0	6,5	6,5	1	Das meiste Eisen bleibt a. d. Nägeln fest
III. Dest. Wasser mit Kohlensäure	6	560	0	0	337	75	0	75	6	kristallhell
IV. Dest. Wasser mit Sauerst. u. Kohlensäure	22	440	0	0	259	115	0	11,5	4	klar
V. Dest. Wasser aus dem Behälter	9	4,4	0	2,1	0	0	2,5	2,5	2	gelbbraun
VI. Dest. Wasser mit Bikarbonat	6	0	748	0	0	1,5	5,5	7,0	2	klar, rasch braunwerdend
VII. Leitungswasser	8,6	6,6	107	1,10	0,9	6,0	3,1	9,1	3	rostfarben
VIII. Leitungswasser mit Sauerstoff	38,0	6	107	3	0	1,5	9	10,5	1,5	rostfarben
IX. Leitungswasser mit Kohlensäure	2,5	616	107	0	344	117	0	117	4	klar
X. Leitungswasser mit Sauerstoff und Kohlens.	17	396	107	0	186	106	4	120	4	klar
XI. Leitungswasser mit Natriumbikarbonat	5,5	33	1232	0	19	3,5	10,7	14,2	2	rasch braunwerdend

Tabelle II.

Eisendraht in ruhendem Wassez. Drei Tage.

Art des Wassers	Gewichtsverlust der Spirale	Aussehen des Wassers	Aussehen des Drahtes
XII. Dest. Wasser ausgekocht	5,5	rostigbraun, Niederschlag	zieml. blank
XIII. Dest. Wssser mit Kohlensäure	20,0	kristallklar schmeckt tintenartig	schwachmatt
XIV. Dest. Wasser mit mehr Kohlensäure u. Wasserstoff	82	trübe, grünschwarzer Niederschlag	schwarzrostig
XV. Dest. Wasser und Sauerstoff	16	gelblich	etwas rostig
XVI. Dest. Wasser mit wenig Kohlensäure	28	kristallklar	blank
XVII. dito mit viel Kohlensäure und etwas Bikarbonat	25	leicht trübe	blank
XVIII. Dest. Wasser ohne Kohlensäure mit NaOH neutralisiert	14	schwarzbrauner Niederschlag	blank mit schwarzem Belag
XIX. Dest. Wasser mit Kohlensäure und Bikarbonat	15	trübe	schwach matt
XX. Dest. Wasser mit Kohlensäure, Bikarbonat u. **Sauerstoff**	2,5	kristallklar	blank
XXI. dito	2,0	kristallklar	blank
XXII. dito mit mehr Kohlensäure	31	klar	blank
XXIII. Leitungswasser	20,0	rotbrauner Niederschlag	matt
XTIV. Leitungswasser m. Kohlensäure	43	stark gelb trüb	schwarz matt
XXV. dito mit einer Spur Bikarbonat	35	gelbbrauner Niederschlag	rostig
XXVI. Leitungswasser mit Kohlensäure, Bikarbonat und Sauersoff (Wasser **XXV** + **Sauerstoff**)	3,5	kristallklar	blank

suche in zweckmäßigerer Weise zu wiederholen. Sie müßten auf viel längere Zeit ausgedehnt werden, und vor allem müßten zu jedem Versuch neue Eisenfüllungen genommen, und die Apparate vollkommen gereinigt werden. Trotz aller dieser Mängel bestätigen die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate deutlich genug die von der Theorie gestellten Forderungen. Vor allem sieht man den Einfluß der freien Kohlensäure recht deutlich. Auch zeigen die Ziffern der Tabelle, daß dem Sauerstoff ohne freie Kohlensäure wenig Bedeutung zukommt. Bemerkenswert ist weiter, wie der Sauerstoff stets vollständig verschwindet.

Da, wie bereits bemerkt, die Versuche von zu kurzer Dauer waren, um in verschiedenen Fällen ein endgültiges Ergebnis zu liefern, ich leider andrerseits wegen Mangel an Zeit, sie nicht in zweckentsprechender Weise wiederholen konnte, untersuchte ich in einer weiteren Reihe von Versuchen die Einwirkung von Wasser von verschiedener Zusammensetzung auf Eisendraht in geschlossenen Flaschen, also in ruhender Flüssigkeit von gegebenem Volumen. Ein blank geputzter und gewogener Eisendraht (Blumendraht) von 10 Meter Länge wurde zu einer Spirale gewickelt, und in eine mit dem betreffenden Wasser gefüllte verschlossene Flasche von 300 cc. Inhalt gebracht. Nach drei Tagen wurde der Draht herausgenommen, mit einem wollenen Lappen geputzt und wieder gewogen. Eine längere Dauer dieser Versuche wäre, wie einige Kontrollversuche über mehrere Wochen zeigten, zwecklos gewesen, da innerhalb dieser Zeit der Vorrat an Sauerstoff und Kohlensäure aufgebraucht war. Leider war es mir nicht möglich, den jeweiligen Gehalt des Wassers an Sauerstoff, Kohlensäure usw. quantitativ zu bestimmen; die Resultate haben also nur qualitative Bedeutung. In diesen Versuchen, die in Tabelle II zusammengestellt sind, zeigt sich die Wirkung des Sauerstoffes neben der freien Kohlensäure sehr deutlich. Recht auffallend sind die Ergebnisse von XX, XXI und XXVI. Trotz Gegenwart von viel freier Kohlensäure und viel Sauerstoff wurde das Eisen gar nicht angegriffen. Kontrollversuche, die bis zu zwei Monaten dauerten, gaben stets dasselbe Resultat. Ich habe mir die Erscheinung für später Nachprüfung vorgemerkt; einstweilen muß ich annehmen, daß durch den gleichzeitig mit der Kohlensäure eingeleiteten Sauerstoff die Konzentration der ersteren wohl vermindert wurde? Dem widerspricht allerdings ein Versuch den ich anstellte, indem ich den Gehalt an freier Kohlensäure auf gleiche Höhe brachte.

Versuch XXVII.

Gehalt des Wassers an Kohlensäure 310 mgr
an Bikarbonat . 2490 mgr
an Sauerstoff . 3,5 mgr

Verlust nach 3 Tagen: **15 mgr.**

Das Wasser wird fast sofort opaleszierend und trübt sich stark.

Versuch XXVIII.

Gehalt des Wassers	an Kohlensäure. . .	300 mgr
	an Bikarbonat . . .	2490 mgr
	an Sauerstoff . . .	**14 mgr**

Verlust nach 3 Tagen **2 mgr.** Wasser kristallklar und Draht blank.

Das Wasser trübt sich mit Eisen um so rascher, je weniger freie Kohlensäure zugegen ist, auch bei Gegenwart von nur Spuren von Sauerstoff. Die Anwesenheit von Bikarbonaten beschleunigt die oxydierende Wirkung des Sauerstoffes.

In manchen Ländern, z. B. in Frankreich werden heute noch die Wasserleitungen im Innern der Wohnungen vielfach ganz aus Blei hergestellt, in Luxemburg nur die Hausanschlüsse. Der Angriff des Bleies durch das Leitungswasser ist wegen der großen Giftigkeit dieses Metalles in hygienischer Hinsicht viel bedenklicher als der des Eisens, und deshalb ist dieser Prozeß denn auch seit langem eingehend studiert worden. Es liegen hier im großen ganzen die nämlichen Verhältnisse vor wie beim Eisen, nur sind sie etwas einfacher. Ganz ähnliche chemische Reaktionen und Gleichgewichstgleichungen wie wir sie beim Eisen studiert haben, zeigen, daß auch beim Blei die Löslichkeit dem Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure direkt proportional ist und dem Quadrat der Bikarbonationen indirekt proportional. Mit andern Worten: Freie Kohlensäure vermehrt die Löslichkeit des Bleies, gebundene Kohlensäure (Bikarbonate) vermindern sie stark. Ein Unterschied liegt beim Blei darin, daß auch reines, nur Sauerstoff enthaltenes Wasser ein sehr hohes Bleilösungsvermögen besitzt. Es entsteht dann Bleihydroxyd nach der Gleichung:

$$2\ Pb + O_2 + H_2O = 2\ Pb\ (OH)_2$$

welches sich in Wasser zu 110 mgr im Liter löst. Also auch sehr weiches, auch kohlensäurefreies Wasser ist bei Verwendung von Bleiröhren sehr gefährlich.

Bei neuen Bleileitungen zeigt sich oft im Anfang ein ziemlich hoher Bleigehalt des Wassers, der dann aber bei bikarbonathaltigem Wasser meist bald abnimmt und schließlich praktisch null wird. Es rührt dies daher, daß sich die Innenwandung der Leitung nach und nach mit einem Ueberzug von Calciumkarbont bedeckt, der eine feste Schutzschicht bildet. Welche Wasser werden nun imstande sein, einen solchen Schutzbelag zu bilden? Nur diejenigen, die höhere Karbonathärte haben, also viel Ca'' und HCO_3'ionen enthalten, und deren Kohlensäuregehalt einem so geringen Partialdruck entspricht, daß der Zerfall des Hydrokarbonations unter Bildung von Karbonation und Kohlensäure nach der Gleichung

$$2\ HCO_3' \rightleftharpoons CO_2 + CO_3'' + H_2O$$

leicht stattfinden kann. Das sind dieselben Wasser, die Eisen nicht stark angreifen. Natürlich wird sich bei diesen Wassern auch am Eisen diese Schutzschicht bilden.

Zum künstlichen Schutz gegen den Angriff des Leitungswassers hat man seit langem die Leitungen innen heiß asphaltiert. Diese Asphaltschicht ist jedoch nie vollkommen homogen, sondern sie hat immer kleine Lücken, die man sichtbar machen kann, indem man ein solches innen asphaltiertes Stück Eisenrohr an dem einen Ende verschließt und mit verdünnter Salzsäure füllt. Es zeigen sich dann bald an den Lücken der Asphaltschicht kleine Gasbläschen (Wasserstoff) die durch den Angriff des Eisens durch die Säure entstehen. Es gibt bis heute kein Asphaltpräparat, das genügend homogen und genügend beständig wäre, um beständigen Schutz der Rohre gegen den Angriff aggressiver Wasser zu gewährleisten. Aber auf sehr lange Beständigkeit der Schutzschicht kommt es glücklicherweise meist gar nicht an: es genügt, daß diese während kürzerer Zeit, während einiger Monate einigermaßen schützt. Bis dahin hat sich in den meisten Fällen bei gewöhnlichem Wasser eine Schutzschicht von Calciumkarbonat, Ton usw. an der Innenwandung der Leitung gebildet.

Hat man es aber mit stark aggressivem Wasser — mit weichem, kohlensäurehaltigem Waser zu tun, so muß dieses unbedingt vor dem Eintritt in die Leitung einer besondern Behandlung unterworfen werden. Andernfalls sind die Leitungen, trotz Asphalt usw. in kurzer Zeit verstopft oder zerstört, wie dies z. B. in unserer Nachbarschaft, im Regierungsbezirk Trier bei einigen Wasserleitungen noch in den letzten Jahren der Fall war. Es muß dem Wasser die aggressive Kohlensäure möglichst vollständig entzogen werden. Dies kann auf verschiedenem Wege geschehen. So z. B. durch Regnen, d. h. durch innigen Kontakt mit der Luft. Bei längerer Berührung mit Luft stellt kohlensäurehaltiges Wasser seinen Kohlensäuregehalt schließlich ins Gleichgewicht mit dem der Luft. Da letztere durchschnittlich 0,03 Vol % Kohlensäure enthält, und der Teilungskoefizient der Kohlensäure zwischen einem Gasraum und Wasser bei Zimmertemperatur nahezu 1 : 1 ist, so würde sich der Gehalt reinen Wassers schließlich auf 0,03 Vol % Kohlensäuregas von Atmosphärendruck einstellen; das entspricht ca. 0,45 mgr im Liter. Soweit kommt man allerdings mit der Rieselung nicht, und soweit darf man auch nicht gehen. Immerhin gelingt es leicht, die aggressive Kohlensäure bis auf Spuren zu entfernen, und bei genügendem Luftwechsel wird auch leicht ein Teil der zum Inlösunghalten der Bikarbonate nötigen Kohlensäure entfernt, was dann zur Abscheidung dieser und zu Trübungen des Wassers führt, ev. auch zu Verstopfungen der Apparate. Man ist dann gezwungen in die Apparatur ein Sandfilter einzuschalten. Will man das Ausfallen von Calciumbikarbonat und die damit ver-

bundenen Uebelstände sicher vermeiden, so empfiehlt es sich, durch Regnen die aggressive Kohlensäure nur bis auf einen kleinen Rest zu entfernen, und diesen Rest dann durch chemische Mittel zu binden. Wir kommen damit auf die zweite Art der Entsäuerung des Wassers. Als solche chemische Mittel zur Entfernung der Kohlensäure kommen u. a. Aetznatron oder Aetzkalk in Betracht, also Körper die OH-ionen abspalten und das CO_2 in HCO_3'ion umwandeln: $CO_2 + OH' = HCO_3'$. Ohne beständige Kontrolle sind diese Mittel aber nur dann anwendbar, wenn der Kohlensäuregehalt des Wassers konstant bleibt, da es andernfalls leicht vorkommen kann, daß gelegentlich zu viel aggressive Säure im Wasser bleibt, oder auch daß zuviel Aetzkalk hinzukommt, wodurch das Wasser einen laugenhaften Geschmack annimmt. In manchen Fällen bietet dieses Verfahren insofern einen Vorteil, als dadurch die Härte des Wassers abnimmt.

Von allen Verfahren zur Entsäuerung des Wassers ist heute die Anwendung des Marmors am meisten verbreitet. Wenn wir in eine mit stark kohlensäurehaltigem Wasser gefüllte Flasche Marmor bringen, und schütteln, so löst sich soviel Marmor auf, daß alle aggressive Kohlensäure gebunden wird (als Calciumbicarbonat) und nicht mehr. Theoretisch leistet dieses Verfahren also genau das, was verlangt wird. Man läßt in der Praxis das Wasser in langsamem Strome von unten nach oben durch eine ca. 80 ctm hohe Schicht Marmorstücke strömen, deren Größe von unten nach oben abnimmt. Das Verfahren ist demnach sehr einfach, verlangt wenig Wartung und ist sehr wirksam. Der Marmorverbrauch ist allerdings u. U. ein ziemlich hoher. Ein mgr aggressive Kohlensäure in einem Kubikmeter Wasser löst 2,25 gr Marmor. Die Höhe der Marmorschicht nimmt daher ständig ab, und es muß von Zeit zu Zeit feiner Marmorgries zugegeben werden. Als ein Nachteil des Verfahrens wäre zu erwähnen, daß die Härte des Wassers dabei zunimmt.

Es sei noch die Vacuumrieselung von Wehner erwähnt, der das Wasser in einem geschlossenen, unter Minderdruck stehenden Raum rieseln läßt. Dadurch wird nicht nur die Kohlensäure, sondern auch der Sauerstoff zum größten Teil entfernt. Die Rolle des Sauerstoffes beim Angriff des Eisens ist vielfach überschätzt worden. Bei Gegenwart von agressiver Kohlensäure hindert die Abwesenheit des Sauerstoffes die Zerstörung der Leitungen nicht, wohl aber die Bildung der gefürchteten Rostkrusten, und das ist allerdings meist die Hauptsache. Das Verfahren von Wehner kommt besonders in Betracht, wenn das Wasser enteisent wurde, und dadurch viel Sauerstoff aufgenommen hat. Wasser, das von Natur aus hohen Eisengehalt hat, kann zu schweren Störungen Veranlassung geben und muß vor dem Eintritt in die Leitung enteisent werden. Dies geschieht meist durch Regnenlassen an der Luft, wodurch die Ferroverbindungen zu unlöslichen Ferri-

verbindungen oxydiert werden. Ein weiteres Eingehen auf diesen Gegenstand ist hier nicht angezeigt; es sei nur noch erwähnt, daß, wie es sich auch in meinen Versuchen gezeigt hat, freie Kohlensäure dem Ausfällen des Eisens entgegenwirkt. Bei dem Rieselungsverfahren zur Enteisenung wird dann ja auch diese schützende Kohlensäure mit entfernt.

Es mag scheinen, daß ich in dieser Arbeit die Rolle des Sauerstoffes und der Ferriverbindungen zu wenig berücksichtigt hätte. Aber die Rolle des Sauerstoffes ist beim Rosten und beim Angriff des Eisens im Allgemeinen nur eine sekundäre, das primäre und entscheidende ist die Bildung der Ferroverbindungen. Inwieweit der sekundäre Prozeß der Oxydation durch den Sauerstoff die primären Faktoren beim Angriff des Eisens beinflußt, ist in Kapitel II dieser Studien eingehend behandelt worden.

Manches in dieser Arbeit ist nicht vollständig geklärt, manches bedarf weiterer Nachprüfung und weiteren Ausbaues. All diese Fragen gedenke ich nicht aus dem Auge zu lassen, und womöglich an Hand natürlichen Materials gelegentlich weiter zu verfolgen. Wir haben in unserm Lande meines Wissens kein Leitungswasser, das besonders stark aggressiv wäre. Im nahen Regierungsbezirk Trier, in der Eifel hingegen hatten manche Wasserwerke bis in neuester Zeit unter diesen Schwierigkeiten sehr zu leiden. Herr Kollege Dr. Wellenstein, Vorstand des Nahrungsmitteluntersuchungsamtes der Stadt Trier, hatte die Freundlichkeit, mir für meine Sammlung eine ganze Reihe von Rohrstücken zu überlassen, von Wasserleitungen seines Bezirkes, die infolge der Wirkung aggressiver Kohlensäure in oft unglaublich kurzer Zeit verstopft waren. Wenn einmal die Kriegswirren und mit ihnen Pass und Passierschein und Spionagefurcht usw. usw. vorüber sein werden, gedenke ich an jenen kohlensäurehaltigen natürlichen Wassern durch genaue Messungen nach der Gaskettenmethode und durch theoretische Berechnungen auf Grund analytischer Bestimmungen Material zu sammeln zur Kontrolle und Stütze meiner Schlußfolgerung, daß es bei der Beurteilung der Aggressivität eines Wassers gegenüber Eisen vor allem, wenn nicht einzig und allein auf die Wasserstoffionenkonzentration, auf die Wasserstoffzahl des betreffenden Wassers ankommt.

Luxemburg — Druck von P. Worré-Mertens