

Nimmt man den Übergang von Pektin in Lignin wirklich als erwiesen an und tritt der Anschauung von Franz Fischer³⁴⁾ bei, daß die Humussubstanz der Kohle aus Lignin hervorgegangen ist, so müßte man weiter folgerichtig die Entstehung der Kohlenlager aus den in der vorzeitlichen Flora nicht minder stark wie jetzt verbreiteten Pektinstoffen ableiten. Hier ergibt sich also eine Reihe höchst lohnender Probleme, deren Durchforschung für viele Wissenszweige von wesentlichem Interesse sein dürfte.

Es erscheint vielleicht auch nicht zu gewagt, die Pektinstoffe mit den Humussäuren des Ackerbodens in Beziehung zu setzen und die Frage aufzuwerfen, ob nicht auch diese für den Boden so wichtigen Verbindungen, für deren Entstehung noch keine befriedigende Erklärung gegeben ist, ihren Ursprung in den Pektinstoffen haben. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß mit den vermodernden Pflanzenteilen beträchtliche Mengen Pektinstoffe in den Boden gelangen, die zum Teil der

³⁴⁾ F. Fischer, Ztschr. angew. Chem. 40, 799 [1927].

Einwirkung der Bakterien dadurch entzogen werden, daß sich aus ihnen die schwerlösliche Tetragalakturonsäure abscheidet, die sich weiterhin mit Mineralsubstanzen zu unlöslichen, schwer angreifbaren Salzen vereinigt. Allmählich wird ein Abbau durch Bakterienstoffwechsel eintreten, der aber auch wieder zu Säuren führen muß. Es scheint aber auch möglich, daß durch irgendwelche Umsetzungen die Tetrasäure selbst, die an Stärke der Ameisen- und Milchsäure vergleichbar ist, in Freiheit gesetzt wird und durch langsame Entsendung von Wasserstoffionen zur Acidität des Bodens beiträgt.

So bietet also das Kapitel von den Pektinstoffen Anregungen der mannigfachsten Art und lohnende Themen zur Bearbeitung auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie, der Biochemie, der Pflanzenphysiologie, der Agrikulturchemie und Technologie. Es würde mich freuen, wenn diese Ausführungen gerade die Chemiker veranlassen möchten, dieser wichtigen, weitverbreiteten Gruppe von Naturstoffen mehr als bisher ihr Interesse und ihre Arbeitskraft zuzuwenden. [A. 111.]

Über die Entkieselung von kieselsäurehaltigen Wässern¹⁾.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. H. STAUDINGER.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.
(Eingeg. 28. Juli 1927.)

I.

Kieselsäurehaltige Kesselsteine sind für den Kesselbetrieb überaus nachteilig. Es hat sich gezeigt, daß die Kieselsäure, wenn sie als Silicat gebunden im Stein auftritt, schon in ganz dünne Belägen zu Rohrausbeulungen infolge lokaler Überhitzung Anlaß gibt. Wenn die Kieselsäure unverbunden als SiO_2 vorhanden ist, macht sie den Kesselstein sehr porös und locker. Dieser setzt deshalb dem Wärmedurchgang großen Widerstand entgegen. Da fast jedes dem Boden entstammende Wasser Kieselsäure, wenn auch oft in geringem Maße, enthält, so ergibt sich die Notwendigkeit, nach Mitteln und Wegen zu suchen, die Kieselsäurehärte aus dem Wasser zu entfernen (das Wasser zu entkieseln). Die im folgenden wiedergegebenen Versuche hatten nicht den Zweck, zu entscheiden, unter welchen Bedingungen die Kieselsäure als Silicat und unter welchen sie als unverbundene Kieselsäure flockig ausfällt, sondern sie sollten lediglich zeigen, ob und wie es möglich ist, kieselsäurehaltige Wässer mit den in der Industrie gebräuchlichen Enthärtungsverfahren zu entkieseln und für die Speisung von Dampfkesseln geeignet zu machen.

In den meisten Fällen wird das Speisewasser nach dem Kalk-Soda-Verfahren enthärtet. Das Kalkwasser ist ein Fällmittel, das auch die im Wasser gelösten Silicate als wenig lösliche Kalksilicate ausfällt. Die Löslichkeit des CaSiO_3 ist aber noch so groß, daß seine bei 20° gesättigte Lösung eine Härte von angenähert 11 deutschen Härtegraden (DHG) aufweist. Hierbei ist Voraussetzung, daß sich die Löslichkeit nicht durch Neutralsalze oder durch Veränderung der Ionenkonzentration verschiebt, und zwar infolge Zusatzes von Salzen, die eines der Ionen enthalten, in die das Calciumsilicat in seiner Lösung zerfällt.

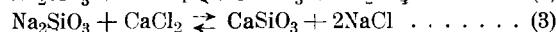
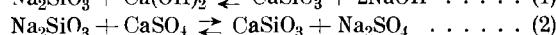
Die Löslichkeit von Calciumsilicat wurde neuerdings festgestellt²⁾. Es ergaben sich folgende Werte: Geglühtes Calciumsilicat 0,231 g/l CaSiO_3 , entsprechend einem Härte-

gleichwert von 0,1113 g/l, also 11,1 DHG; frisch gefälltes Calciumsilicat 0,2402 g/l CaSiO_3 , entsprechend 11,6 DHG.

Danach schiene es bei diesen hohen Löslichkeitswerten fruchtlos, Silicatlösungen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu entkieseln. Es ist dies jedoch möglich, wenn man die Löslichkeit des Calciumsilicats durch ein gleichioniges Salz — als solches kommt nur ein Calciumsalz in Betracht — herabsetzt. Anderseits erhöht sich aber die Löslichkeit des Calciumsilicats durch Anwesenheit von Chloriden und Sulfaten, die oft im Rohwasser vorhanden sind. Es wurden daher Lösungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 und CaCl_2 angewandt, damit gelöste Silicate als Kalksilicate abgeschieden würden.

Entkieselung durch Kalksalzlösungen.

Ausfällung der Silicate bei Abwesenheit von Neutralsalzen. Die Versuche wurden so angestellt, daß zu Natriumsilicatlösungen, die den bei 18° gesättigten Kalkhydrat- und Gipslösungen nach dem Schema



äquivalent waren, verschiedene Mengen des Fällungsmittels zugesetzt wurden. Es wurden zu je 100 ccm Na_2SiO_3 -Lösung steigende Mengen des Fällungsmittels zugesetzt, der flockige Niederschlag nach dem Absitzenlassen abgenutscht und mit einer bestimmten Menge gesättigter CaSiO_3 -Lösung ausgewaschen und abgepreßt. Das Auswaschen spielt eine wesentliche Rolle; deshalb wurde bei den einzelnen Versuchsreihen stets mit der gleichen Menge ausgewaschen. Das Filtrat wurde gesammelt, in einer Platinschale eingeengt und sein Gehalt an SiO_2 durch mehrmaliges Eindampfen mit HCl bestimmt. Die Menge der durch das Waschwasser (mit Calciumsilicat gesättigt) ins Filtrat gelangten Kieselsäure war bekannt und wurde in Abrechnung gebracht.

Die Wägung des Niederschlag nach dem Trocknen und Glühen des Rückstandes führte oft zu nicht zufriedenstellenden Ergebnissen, da sich — wie später noch gezeigt wird — häufig höhere Werte ergaben, als sich aus dem Unterschied der Gesamtkieselsäure und des im

¹⁾ Erscheint gleichzeitig als zweite Mitteilung des Speisewasserausschusses des V. d. I. Erste Mitteilung vgl. Forschungsheft 295, Festgabe Carl von Bach, S. 7.

²⁾ Vgl. Jordis u. Kanter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 35, 345 [1903].

Filtrat enthaltenen SiO_2 berechnen ließ. Dies trat besonders in Erscheinung bei den Versuchen mit CaCl_2 als Fällungsmittel. Die Ursache liegt in der Bildung von Natrium-Calciumsilicaten, wie auch in der Okklusion von gelösten Stoffen durch den außerordentlich voluminösen Niederschlag. Diese Auffassung wurde durch die quantitative Untersuchung des Niederschlages auf Kalk und SiO_2 bestätigt, die oft wechselnde Mengen an CaO und SiO_2 ergab. Erst nach längerem Auswaschen konnte eine dem Molverhältnis $1\text{CaO} : 1\text{SiO}_2$ entsprechende Zusammensetzung beobachtet werden. Aus diesem Grunde wurde der Hauptwert auf die Feststellung des Restgehaltes an SiO_2 im Filtrat gelegt. Der in den Zahlentafeln 1 bis 3 angegebene Härtewert bezieht sich auf die Gesamtmenge des Filtrates (Menge der Silicatlösung zuzüglich Menge des Fällungsmittels) und nicht nur auf die angewandte Menge des zu entkieselnden Wassers.

Zahlentafel 1.

 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Fällung.

Die Fällungslösung enthielt $1,18\text{ g CaO}$ in 1000 ccm Lösung, das kieselsäurehaltige Wasser $2,58\text{ g Na}_2\text{SiO}_3$ in 1000 ccm Lösung $\approx 1,282\text{ g/l SiO}_2$ entsprechend 119 DHG

Na_2SiO_3 in 100 ccm	Fällungs- mittel	Aquivalent- verhältnis	Menge des Nieder- schlages	SiO_2 im Filtrat	DHG
g	g		g	g/l	
0,258	0,0295	100 : 25	0,0645	0,0762	71
0,258	0,0590	100 : 50	0,1235	0,0450	42
0,258	0,0885	100 : 75	0,1920	0,0226	21
0,258	0,1180	100 : 100	0,2108	0,0069	6,5
0,258	0,1770	100 : 150	0,2242	0,0027	2,5
0,258	0,2360	100 : 200	0,2385	0,0019	1,8

Zahlentafel 2.

 CaSO_4 - Fällung.

Die Fällungslösung enthielt $2,05\text{ g CaSO}_4$ in 1000 ccm Lösung, das kieselsäurehaltige Wasser $1,842\text{ g Na}_2\text{SiO}_3$ in 1000 ccm Lösung $\approx 0,905\text{ g/l SiO}_2$ entsprechend 84 DHG .

Na_2SiO_3 in 100 ccm	Fällungs- mittel	Aquivalent- verhältnis	Menge des Nieder- schlages	SiO_2 im Filtrat	DGH
g	g		g	g/l	
0,1842	0,052	100 : 25	0,0458	0,0655	62
0,1842	0,103	100 : 50	0,0997	0,0323	30
0,1842	0,151	100 : 75	0,1064	0,0176	16,5
0,1842	0,172	100 : 85	0,0970	0,0161	15,5
0,1842	0,205	100 : 100	0,1072	0,0144	13,5
0,1842	0,309	100 : 150	0,0966	0,0128	12,0
0,1842	0,410	100 : 200	0,1262	0,0082	7,5

Zahlentafel 3.

 CaCl_2 - Fällung.

Die Fällungslösung enthielt $2,36\text{ g CaCl}_2$ in 1000 ccm Lösung, das kieselsäurehaltige Wasser $2,58\text{ g Na}_2\text{SiO}_3$ in 1000 ccm Lösung $\approx 1,282\text{ g/l SiO}_2$ entsprechend 119 DHG .

Na_2SiO_3 in 100 ccm	Fällungs- mittel	Aquivalent- verhältnis	Menge des Nieder- schlages	SiO_2 im Filtrat	DHG
g	g		g	g/l	
0,258	0,059	100 : 25	0,0682	0,0795	79
0,258	0,118	100 : 50	0,1357	0,0515	48
0,258	0,177	100 : 75	0,1285	0,0352	33
0,258	0,236	100 : 100	0,1374	0,0268	25
0,258	0,354	100 : 150	0,1406	0,0206	19,5
0,258	0,472	100 : 200	0,1332	0,0180	17

Aus Abb. 1 läßt sich deutlich ersehen, daß die Entkieselung von dem im Fällungsmittel enthaltenen Anion abhängt. Mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kann man ein kieselsäurehaltiges

Wasser sehr gut enthärten, während mit einer CaSO_4 -Lösung die Entkieselung nicht befriedigend ist; völlig unzureichend verläuft sie mit CaCl_2 -Lösung.

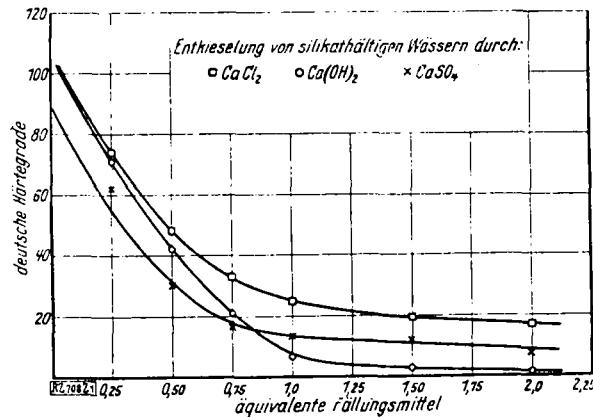


Abb. 1.

Sind im Speisewasser nur geringe Mengen SiO_2 enthalten, so ist mehr als das doppelte Äquivalent erforderlich, um die Kieselhärte herabzudrücken. Abb. 2 gibt den Entkieselungsverlauf bei geringem SiO_2 -Gehalt wieder.

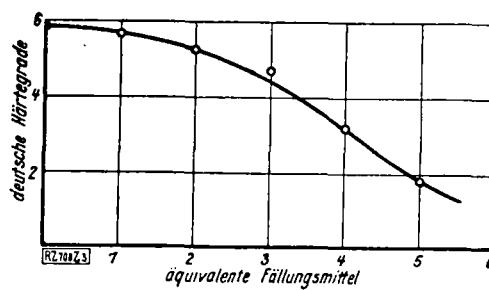


Abb. 2.

Ausfällung der kolloidalen Kiesel-
säure. Es liegt auch die Möglichkeit vor, daß die Kiesel-
säure in kolloidaler Form im Speisewasser
enthalten ist. Solche Wässer lassen sich verhältnismäßig
leicht entkieselnen. Versuche, mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ die Kiesel-
säure aufzuflocken, haben ergeben, daß dies möglich ist.
Man kann jedoch den Zusatz von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ umgehen, da,
wie die Versuche gezeigt haben, kolloidale Kiesel-
säure mit Kalkwasser aus dem Wasser gefällt werden kann. Es
wurde frisch gefällte Kiesel-
säure in Wasser gelöst
($0,135\text{ g/l SiO}_2 = 12,5\text{ DHG}$) und mit Kalkwasser in ge-
ringem Überschuß (1,5faches Äquivalent) gefällt.
An-
fänglich zeigte sich keine Trübung; erst nach längerem
Stehen war sie wahrnehmbar und wurde beim Erwärmen
auf 60 bis 70° deutlich sichtbar. Bei dieser Temperatur
begann die trübe Fällung sich zusammenzuballen und
auszuflocken. Nach zwölfständigem Stehen wurde ab-
filtriert und Niederschlag sowie Filtrat untersucht.

Ferner wurde eine Kiesel-
säurelösung aus elektro-
osmotisch erzeugtem „Osmosil“ hergestellt, das man, um
es rasch zur Lösung zu bringen, ganz schwach alkalisch
machte und dann wieder neutralisierte. Diese Lösung
enthielt $0,095\text{ g/l SiO}_2 = 8,85\text{ DHG}$ und wurde ebenso wie
beim ersten Versuch behandelt. Auch hier war die Ent-
fernung der Kiesel-
säure in weitgehendem Maße möglich.
In beiden Fällen wurde bis auf 3 bis DHG entkieselnt.

Entkieselung bei Anwesenheit von
Chloriden. Will man Wasser, das gleichzeitig Silicate
und Chloride enthält, entkieselnen, so gelingt dies nur,
wenn man mit einem Überschuß von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ arbeitet.
Über den Einfluß des Chlorions auf die Ausfällung der

Silicate durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sollen die im folgenden wieder-gegebenen Untersuchungen Aufschluß geben.

Zu dem zu entkieselnden Wasser wurde Natriumchlorid in verschiedenen Mengen zugegeben, und zwar in einfacher und mehrfach äquivalenter Menge. ($\text{SiO}_2 : \text{NaCl} = 1 : 1$, $1 : 2,5$ und $1 : 5$). Darauf wurde dieses Wasser mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entkieselt, wie bei den in Zahlentafel 1 angegebenen Versuchen. Die Versuchsergebnisse sind in Zahlentafel 4 und Abb. 3 wiedergegeben. Die ge-

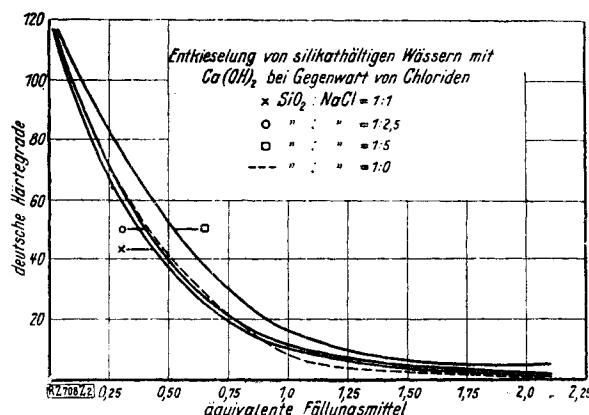
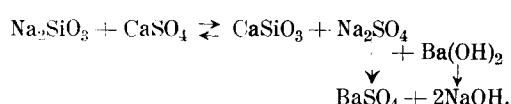


Abb. 3.

strichelte Linie in Abb. 3 ist die Entkieselungslinie ohne Zusatz von NaCl , vgl. Zablentafel 1.

Will man also Wasser, das gleichzeitig Silicate und Chloride enthält, entkieseln, so ist ein Überschuß an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ notwendig, und zwar lassen sich Silicatwässer bei Gegenwart von 1 bis 2,5 Äquivalenten NaCl , bezogen auf den SiO_2 -Gehalt im Wasser, leicht mit der doppelten der berechneten Menge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthärten. Je höher der Chlorionengehalt des Speisewassers im Verhältnis zum SiO_2 -Gehalt ist, um so mehr Kalkwasser ist zur Entkieselung notwendig. Die Fälle, in denen Chloride, besonders Magnesium- und Calciumchlorid, in großen Mengen neben Silicaten auftreten, sind jedoch verhältnismäßig selten. Solche Wässer werden zur Speisung von Kesseln wegen der korrosionsbedingenden Eigenschaft der Erdalkalichloride besser nicht verwendet.

wendet. Entkieselung bei Anwesenheit von Sulfaten. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von frisch gefälltem CaSiO_3 von den in der Lösung enthaltenen Ionen lieb sich eindeutig durch folgenden Versuch beweisen: Es wurde zu einer Silicatlösung die äquivalente Menge CaSO_4 zugegeben (nach Zahlentafel 2 würde eine Resthärte von 13,5 DHG verbleiben); dann versetzte man sie mit einer berechneten Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$, um das Sulfation aus der Lösung zu entfernen, und untersuchte das Filtrat auf SiO_2 . Es ergab sich hier ein Wert, der sehr nahe dem durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Fällung erhaltenen liegt. Wie aus Zahlentafel 1 ersichtlich, liegt der Wert für die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Fällung bei Anwendung stöchiometrischer Mengen bei 6,5 DHG, während die kombinierten $\text{CaSO}_4\text{-Ba}(\text{OH})_2$ -Fällungen 5,8 und 6,7 DHG ergaben. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Der die Löslichkeitserhöhung des Calciumsilicates bedingende Einfluß des Sulfations kann also durch die Fällung als Bariumsulfat beseitigt werden. Die Entfernung der Kieselsäure aus dem Wasser geht demnach

nur dann befriedigend vonstatten, wenn im Wasser keine Ionen, welche die weitgehende Fällung des Silicates behindern, vorhanden sind. Von diesen die Löslichkeit steigernden Ionen, vorzüglich den Chlor- und Sulfationen, können letztere mit Barytlauge aus dem Wasser entfernt werden.

Zahlentafel 4.

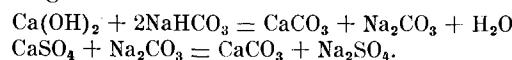
Die Fällungslösung enthielt 1,18 g CaO als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 1000 ccm Lösung, das kieselsäurehaltige Wasser 2,58 g Na_2SiO_3 in 1000 ccm Lösung = 1,282 g/l SiO_2 entsprechend 119 DHG.

Na ₂ SiO ₃ in 100 ecm	Fällungs- mittel	Aquivalent- verhältnis	SiO ₂ im Filtrat	DHG, bezo- gen auf die Gesamtmenge
g	g		g/l	
$\text{SiO}_2 : \text{NaCl} = 1 : 1$				
0,258	0,0590	100 : 50	0,3962	37
0,258	0,1180	100 : 100	0,1125	10,5
0,258	0,1770	100 : 150	0,0472	4,5
0,258	0,2360	100 : 200	0,0175	1,6
$\text{SiO}_2 : \text{NaCl} = 1 : 2,5$				
0,258	0,0590	100 : 50	0,4252	40
0,258	0,1180	100 : 100	0,1186	11
0,258	0,1770	100 : 150	0,0558	5,2
0,258	0,2360	100 : 200	0,0214	2
$\text{SiO}_2 : \text{NaCl} = 1 : 5$				
0,258	0,0590	100 : 50	0,5580	52
0,258	0,1180	100 : 100	0,1726	16
0,258	0,1770	100 : 150	0,0684	6,5
0,258	0,2360	100 : 200	0,0542	5

Entfernung der durch die Entkieselung bedingten überschüssigen Kalkhärte

Alle diese Versuche haben ergeben, daß eine Entkieselung wohl in den weitaus meisten Fällen möglich ist, daß also bei dem in der Praxis üblichen Kalk-Soda-Enthärtungsverfahren der größte Teil der Kieselsäure ausgefällt werden kann. Findet sich demnach freie oder gebundene SiO_2 im Kesselwasser vor, so ist es ratsam, bei der Wasserenthärtung reichlich Kalkwasser zuzusetzen. Scheut man sich davor, das Speisewasser zu alkalisch zu machen, so kann man die Kalkhärte mit einer Calciumbicarbonatlösung entfernen und vorhandene Gipshärte mit Soda beseitigen. Eine Calciumbicarbonatlösung läßt sich herstellen durch Einleiten von CO_2 -haltigen Gasen (Rauchgasen) in Kalkwasser. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch hatte das Ergebnis, daß sich ein Wasser von 15° Silicathärte und 5° Gipshärte auf $1,3^\circ$ Silicat- und auf $2,2^\circ$ Kalkhärte enthärten ließ. Zu dem harten Wasser wurde das doppelte Äquivalent $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf den SiO_2 -Gehalt des Wassers bezogen, zugegeben; der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und im Filtrat die Kalkhärte mit $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und die Gipshärte mit Soda entfernt. Diese Art, zu enthärten, erscheint vielleicht etwas umständlich, hat jedoch den Vorteil, daß die Kalk- und Kieselsäurehärte beseitigt wird, ohne daß das Speisewasser den zweckmäßig gering zu haltenden Alkalitätsgrad überschreitet und mit löslichen Salzen unzulässig angereichert wird.

Wenn der zugesetzte Überschuß von Kalkhydrat den gleichzeitig vorhandenen Sulfaten einigermaßen äquivalent ist, kann man den Kalküberschuß mit Natriumbicarbonatlösung entfernen, wobei die Vorgänge folgendermaßen verlaufen:



Man muß aber, um eine Rückzersetzung des bereits abgeschiedenen Calciumsilicates zu vermeiden, den mit

überschüssigem Kalkhydrat gefällten Calciumsilicatniederschlag abfiltrieren und kann dann erst den Überschuß des Kalkhydrates und die vorhandene Gipshärte mit Natriumbicarbonat entfernen. Ein in dieser Art ausgeführter Versuch ergab die in Zahlentafel 5 zusammengestellten Ergebnisse:

Zahlentafel 5.

Einfluß des Abfiltrierens.

Versuch	SiO ₂ g/l	DHG	CaO g/l	DHG
I. Mit vorheriger Abtrennung des CaSiO ₃ -Niederschlags	0,0272	2,5	0,0162	1,6
II. ohne Abtrennung des CaSiO ₃ -Niederschlags	0,0785	7,3	0,1153	11,5

Liegt dagegen ein Wasser vor, das Silicat und Sulfat enthält, bei dem aber der Sulfatgehalt in einer zum Kalkwasserüberschuß größeren Äquivalenz vorhanden ist, so muß man zur Entfernung des Kalküberschusses Natriumbicarbonat und Soda verwenden. Die Größe des Sodazusatzes hängt von der Sulfatmenge ab, die nicht durch die bei der Kalkfällung entstehende Soda entfernt wird. So wurde z. B. ein Wasser mit 15° Kieselsäurehärte und 22° Gipshärte folgendermaßen enthärtet: Zur Entfernung der Kieselsäurehärte wurde mit dem doppelten Äquivalent Ca(OH)₂ entkiesel, dann die Kalksilicatfällung abfiltriert und das Filtrat mit NaHCO₃ und Soda enthärtet. Das Ergebnis war folgendes:

$$\text{CaO} = 0,0162 \text{ g/l} = 1,6 \text{ DHG}$$

$$\text{SiO}_2 = 0,0220 \text{ g/l} = 2,1 \text{ DHG.}$$

Hat ein Wasser einen äquivalent geringeren Gipsgehalt, so darf man naturgemäß nicht allein mit Natriumbicarbonat enthärteten, da die Bildung des löslicheren Calciumbicarbonates eine nur ungenügende Enthärtung bewirken würde. Aus diesem Grunde setzt man Natriumbicarbonat in einer dem Sulfatgehalt entsprechenden Menge zu und enthärtet den Rest der durch den Kalkwasserüberschuß bedingten Härte mit Calciumbicarbonat. Ein Versuch, mit einem Wasser von 15° Kieselsäurehärte und 7° Gipshärte ergab folgende Härtewerte:

$$\text{SiO}_2 = 0,018 \text{ g/l} = 1,5 \text{ DHG}$$

$$\text{CaO} = 0,0227 \text{ g/l} = 2,3 \text{ DHG.}$$

Untersuchungen über die Zusammensetzung der gefällten Kalksilicate.

Um größere Mengen von CaSiO₃ zur Untersuchung zu erhalten, versetzte man jeweils 1000 cm³ einer Na₂SiO₃-Lösung mit 1000 cm³ der entsprechenden äquivalenten Lösung des Kalksalzes und behandelte diese Mischung wie oben angegeben weiter. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag, der sehr viel Wasser enthielt, ^{3h} bei 130° getrocknet und dann pulverisiert. Der mit Ca(OH)₂ gefällte Niederschlag enthielt noch etwas Calciumcarbonat, das durch Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft entstand. Der pulverisierte Niederschlag wurde mit wenig ganz verdünnter Salzsäure durchfeuchtet und dann ausgewaschen, bis kein Chlorion nachzuweisen war. Darauf wurde der Niederschlag nochmals getrocknet. Die Analyse wurde folgendermaßen vorgenommen: Die eingewogene Menge Niederschlag wurde in einer Platinschale mehrere Male mit Salzsäure abgeraucht, dann mit mäßig konzentrierter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf verdünnte man mit heißem Wasser und filtrierte die Kieselsäure ab, die geglüht zur Wägung kam. Das Filtrat und das Waschwasser wurden ge-

sammelt und darin nach der Neutralisation das Calciumion als Oxalat gefällt und mit Permanganat titrimetrisch bestimmt. Zahlentafel 6 und 7 enthalten die Versuchsergebnisse.

Zahlentafel 6.
Fällung mit Ca(OH)₂.
Gehalt der Lösungen wie in Zahlentafel 1 angegeben.

Einwage	Gefälltes SiO ₂ g	Gefälltes CaO g	Rest H ₂ O g	Mol- verhältnis CaO : SiO ₂
0,5410	0,2633	0,2432	0,0345	1 : 1,06
0,3262	0,1582	0,1438	0,0242	1 : 0,97
0,3825	0,1876	0,1738	0,0213	1 : 1,07

Die aus Ca(OH)₂ und Na₂SiO₃ entstehenden Calciumsilicate entsprechen der Zusammensetzung: 1CaO : 1SiO₂ und enthalten wechselnde Mengen Wasser. Verwickelter sind die Verhältnisse bei den mit CaCl₂ gefällten Calciumsilicaten. Diese Fällungen, die langsam ausflocken und voluminöser sind, lassen sich nur schwer auswaschen. Gerade hier ist ein gründliches Auswaschen notwendig, vergl. Zahlentafel 7.

Der aus verdünnten äquivalenten Lösungen von CaCl₂ und Na₂SiO₃ entstehende Niederschlag wurde abgenutscht und dreimal mit je 300 cm³ Wasser ausgewaschen. Nach jedem Auswaschen wurde eine Probe entnommen und nach dem Trocknen analysiert, vgl. Zahlentafel 7.

Zahlentafel 7.
Fällung mit CaCl₂.

Waschwasser- menge ccm	Einwage	Gefälltes CaO g	Gefälltes SiO ₂ g	Misch- verhältnis SiO ₂ : CaO
300	0,1842	0,0675	0,0636	1 : 1,14
600	0,1440	0,0582	0,0498	1 : 1,26
900	0,1608	0,0674	0,0652	1 : 1,11
3000	0,4236	0,1845	0,2052	1,03 : 1,0

In den Niederschlägen waren stets größere Mengen Alkali nachzuweisen, was zu der Vermutung Anlaß gibt, daß hier Mischungen mit Natriumcalciumsilicaten vorliegen, die ungefähr der Zusammensetzung Na₂O · CaO · SiO₂ oder, als Salz der Orthokieselsäure geschrieben, NaHCaSiO₄ entsprechen. Erst durch Auswaschen mit sehr viel Wasser, vgl. die vierte Zahlenreihe in Zahlentafel 7, erhält man Niederschläge, die alkalifrei sind und der Zusammensetzung 1CaO : 1SiO₂ entsprechen.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit des Calciumsilicates in Wasser wurde bestimmt; man erhielt gute Übereinstimmung mit bekannten Angaben. Eine Löslichkeitserhöhung ergab sich bei Anwesenheit von Sulfaten und Chloriden.

2. An Hand von Versuchen wurde gezeigt, daß sich zum Entkiesel von kieselsäurehaltigen Wässern Kalksalze eignen. Calciumhydroxyd ermöglicht eine weitgehende Entkieselung des Wassers. Gipslösung eignet sich weit weniger gut, noch weniger CaCl₂, sofern auf ein Äquivalent vorhandener Kieselsäure ein Äquivalent oder etwas mehr Calciumsalz angewandt wird.

3. Bei Gegenwart von Chloriden kann man mit Ca(OH)₂ befriedigend entkiesel, wenn ein Überschuß von Ca(OH)₂ angewandt wird. Dieser braucht das Doppelte der berechneten Menge Ca(OH)₂ nicht zu überschreiten, wenn das Verhältnis SiO₂ : NaCl den Wert 1 : 2,5 nicht übersteigt.

4. Um einen zu hohen Alkalitätsgrad im Speisewasser zu vermeiden, der durch die Entfernung des angewandten Überschusses von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Na_2CO_3 entstehen würde, kann man die Kalkhärte mit Calciumcarbonatlösung und dann die etwa vorhandene Gipshärte mit Soda entfernen.

5. Sind im Wasser Silicate und Gips gleichzeitig vorhanden, so ist die Entfernung der Kieselsäurehärte und der Kalkhärte einfach, wenn Kalkhydratüberschuß und Gipsgehalt in einem äquivalenten Verhältnis stehen. In diesem Falle wird der Kalkhydratüberschuß und der Gipsgehalt nur durch Natriumbicarbonatzusatz entfernt. Bei äquivalent höherem Gipsgehalt muß zum

Natriumbicarbonatzusatz ein weiterer, entsprechender Sodazusatz gemacht werden. Bei äquivalent geringerem Gipsgehalt kann man mit Calciumcarbonatzusatz und einem dem Sulfatgehalt entsprechenden geringerem Natriumbicarbonatzusatz arbeiten.

6. Die aus verdünnten Natriumsilicatlösungen und den Kalksalzen entstehenden Silicate entsprechen bei Abwesenheit von Chloriden der Zusammensetzung $1\text{CaO} : 1\text{SiO}_2$. Bei Anwendung von Calciumchlorid enthalten sie weniger Kieselsäure, als dem angegebenen Molverhältnis entspricht. Die Analyse ergibt die Anwesenheit von Verbindungen von der Art NaHCaSiO_4 .

[A. 121.]

Die Gefährlichkeit der flüssigen Luft.

Von Prof. Dr. P. W. DANCKWORTT.

(Eingeg. 15. Oktober 1927.)

Über die Gefährlichkeit der flüssigen Luft in Mischungen mit organischen Flüssigkeiten ist von verschiedenen Forschern berichtet worden (Biltz¹), F. A. Henglein²), H. Staudinger³), R. Anschütz⁴). Vor einer Mischung mit Äther warnt Staudinger, weil die Mischung gegen Schlag und Reibung empfindlich sei. Die Gefahr einer Explosion beim Zusammentreffen von Äther mit flüssiger Luft ist aber doch wohl größer, als bis jetzt vielfach angenommen wurde, wie ein Unfall im chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Hannover gezeigt hat.

Es wurden hier, genau wie es in Heumann-Kühlings „Anleitung zum Experimentieren“⁵) beschrieben ist und wie es seit Jahren ohne Unglücksfall ausgeführt wurde, etwa 10–20 g Äther in eine große offene Porzellanschale gegeben und dazu flüssige Luft hinzugegossen. Flammen brannten in dem Raum nicht. Etwa $\frac{1}{2}$ Minute lang entwickelten sich weiße Nebelschwaden und dann erfolgte, ohne daß die Schale berührt wurde, eine gewaltige Explosion. Eine Stichflamme von Äther stieg auf, die eichene Tischplatte wurde durchschlagen, Fenster wurden herausgedrückt, Balken an der Decke gelockert. Die Splitter der Porzellanschale drangen zentimeterweit in die Wandtafel hin-

ein, zertrümmerten die auf dem Tisch stehenden Gefäße und verletzten einige der umstehenden Personen.

Was die Initialzündung veranlaßt hat, ist unklar. Der Fall lehrt aber von neuem, daß man heute nicht mehr alle Experimente, die in der Literatur mit flüssiger Luft beschrieben wurden, so ohne weiteres ausführen darf. Nachdem die flüssige Luft benutzt wird, um Stickstoff und Sauerstoff zu gewinnen, erhält man aus den Sauerstoffwerken meist nicht mehr „flüssige Luft“, sondern ziemlich konzentrierten Sauerstoff (alte flüssige Luft, wie Staudinger sie zutreffend nennt). Es ist auch davor zu warnen, etwa Äther im Reagenzglas durch flüssige Luft zum Kristallisieren zu bringen. Falls das Reagenzglas springt, ist auch hier die Gefahr groß.

An die Mitteilung dieses noch ziemlich glimpflich abgelaufenen Unfalles sei eine heitere Episode angefügt, bei der auch die Gefährlichkeit der flüssigen Luft eine Rolle spielt. Es war wohl im Jahre 1901, als in Leipzig zum ersten Male im Kolleg flüssige Luft gezeigt wurde. Eines Morgens wurde sie im physikalischen Kolleg vorgeführt. Professor Wener und sein Mechaniker hatten dicke Handschuhe angezogen unter dem Hinweis, daß flüssige Luft gefährliche Brandwunden erzeuge. Genau eine Stunde später saßen wir zu Füßen meines hochverehrten Lehrers, Geheimrat Beckmann, der sich ein ganzes Dewarsches Gefäß mit flüssiger Luft über die Hand goß unter dem Hinweis, daß wegen des Leidenfrost'schen Phänomens eine Gefahr nicht vorhanden sei. Da lernten wir Studenten den Unterschied zwischen Chemie und Physik.

[A. 115.]

¹) Chem.-Ztg. 49, 143, 149, 1001, 1037 [1925].

²) Ebenda 49, 149, 1037 [1925].

³) Ztschr. angew. Chem. 39, 98 [1926].

⁴) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 455 [1926].

⁵) Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1904.

Ist die Digallussäure als Beize für basische Farbstoffe mit Tannin identisch?

Entgegung auf den gleichnamigen Artikel von Prof. P. P. Viktoroff in dieser Zeitschrift Nr. 32, Seite 922.

Von Dr. A. GUENTHER, Köln.

(Eingeg. 1. September 1927.)

Professor P. P. Viktoroff untersuchte eine nach den Angaben von E. Fischer hergestellte Digallussäure in ihrem Verhalten zur Baumwollfaser und fand, daß sie von der Baumwollfaser aufgenommen wird und mit Brechweinstein fixiert werden kann. Die so vorbehandelte Baumwolle kann dann wie bei einer Tanninbeize mit basischen Farbstoffen in wäßriger Lösung gefärbt werden. Hieraus zieht Viktoroff den Schluß, daß das natürliche Tannin beim Beizen hydrolysiert wird und in Digallussäure und Traubenzucker zerfällt.

Auf Grund von Versuchen, die bereits im Jahre 1919 bei Arbeiten über synthetische Gerbstoffe im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen ausgeführt wurden, sind wir zu einer anderen Anschauung ge-

langt. Wie Viktoroff haben wir zunächst die Schiff'sche Verbindung, die Schiff für Digallussäure hielt, hergestellt und sind auch sehr bald zu der Überzeugung gekommen, daß dieses Produkt keine Digallussäure ist. Es zeigte keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser und war nicht imstande, basische Farbstoffe zu fixieren.

Es wurde nun Digallussäure nach Angabe von E. Fischer hergestellt, und zwar gingen wir nicht von der Carbomethoxy-Verbindung aus, sondern von der Acetyl-Verbindung, die Fischer bei seinen späteren Arbeiten benutzt hat¹).

Die Gallussäure läßt sich leicht acetylieren, dann wird mit Phosphorpentachlorid behandelt, und das

¹) Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 45 [1918].