

Die Kieselsäure im natürlichen Wasser, in alkalisch ausgereinigten Kesselspeisewässern und im konzentrierten Kesselwasser.

Von

A. Goldberg.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Königlich Gewerbe-Akademie in Chemnitz.

Der Kieselsäure des Kesselspeisewassers ist bis vor kurzem im allgemeinen wenig Beachtung geschenkt worden. Die technische Analyse nimmt auch heute vielfach noch gar keine Rücksicht auf dieselbe. Als man aber den Ursachen dieser Übelstände nachspüren mußte, welche sich einstellten, nachdem in den letzten Jahrzehnten die Dampfkessel auf immer höhere Drucke beansprucht wurden, konnte die Erkenntnis nicht ausbleiben, daß unter gewissen Verhältnissen und in gewisser Richtung die Kieselsäure eine böse Feindin des Dampfkessels werden kann.

Hinweise darauf sind bereits in den letzten Jahren von Thörner, Hundeshagen, Bömer und Basch gebracht worden¹⁾.

In einem im Chemnitzer Bezirksverein des Vereins Deutscher Ingenieure am 2. April 1913 gehaltenen Vortrage: „Über das Verhalten relativ kieselsäurereicher natürlicher Wässer in Dampfkesseln“²⁾ berichtete ich über die Erfahrungen, welche im Bereiche des Sächsischen Dampfkesselrevisionsvereins in dieser Richtung während der letzten 25 Jahre gesammelt werden konnten. Sie lassen sich im wesentlichen in folgende Sätze zusammenfassen:

Bei den weichen natürlichen Wässern ist bezogen auf den Gesamtgehalt an gelösten Stoffen (Trockenrückstand) der Kieselsäuregehalt relativ höher — oft sogar relativ viel höher — als bei harten Wässern.

Weiche Kesselspeisewässer mit relativ hohem Kieselsäuregehalt können dem Kessel nicht nur gefährlich werden durch Bildung schwerbenetzbarer und Wärmerestauungen schaffender kieselsäure- bzw. silikatreicher fester Abscheidungsprodukte, sondern auch durch Korrosionswirkung im Kessel unter Druck und insbesondere gerade bei höheren Drucken.

Kieselsäurereiche weiche Wässer, die sich sowohl unter Quell- wie auch Flußwässern finden, können durch geringe auf Grund der Analyse zu berechnende alkalische Zusätze, geeignetes Abschlämmen des Kessels und partielles Ablassen des Kesselwassers unter entsprechendem Ersatz durch Frischwasser unschädlich gemacht werden.

Im folgenden soll die Art des Auftretens der Kieselsäure in natürlichen Wässern, ihr Verhalten bei der alkalischen Ausreinigung sowie im Dampfkessel unter Druck behandelt werden.

I. Natürliche Wässer.

Kieselsäure ist in allen mit dem Erdboden eine Zeitlang in Berührung gewesenen natürlichen Wässern — Quell-, Grund-, Fluß-, Mineral-, See- und Meerwasser — enthalten.

¹⁾ Vergl. Thörner in Chem.-Ztg. 1905, 29, 802 u. a. a. O.

²⁾ Zeitschr. Ver. Deutscher Ingenieure 1913, 57, No. 34 v. 23. Aug. 1913.

Bunsen¹⁾ fand in einem im Jahre 1846 unmittelbar nach einer Eruption von ihm selbst geschöpften Probe Geisirwasser aus dem großen Geisir auf 1000 Gewichtsteile 0,5097 Kieselsäure (SiO₂) bei ungefähr 1,2 Gewichtsteil Eindampfrückstand, Damour in demselben Wasser auf 1000 Gewichtsteile bei ungefähr 1,23 Gewichtsteile Eindampfrückstand 0,5190 Gewichtsteile Kieselsäure (SiO₂).

Der Eindampfrückstand bestand in beiden Fällen somit zu ungefähr 42% aus Kieselsäure (SiO₂). Das ist ein extremer Fall. Ein anderes Wasser aus dem größten kochenden Schlammkessel der Reykjahlider Solfatare lieferte ihm in 1000 Gewichtsteilen bei ungefähr 0,43 Gewichtsteilen Eindampfrückstand nur 0,04176 Gewichtsteile Kieselsäure (SiO₂), also nicht einmal 10% des Gesamtrückstandes entsprechend.

Relativ höhere Kieselsäuregehalte zeigen auch manche Thermal-, Alaun- und sulfatische Eisenwässer²⁾.

In nachfolgender Tabelle sind die Analysenergebnisse einer Anzahl aus den verschiedensten Teilen Sachsens stammender Wässer zusammengestellt, welche entweder schon bei der Einlieferung klar waren oder vor der Untersuchung nochmals filtriert worden sind.

Tabelle I.

No.	1 Liter klares bzw. filtriertes Wasser enthielt Gramm									Gesamt-Härte (Deutsche Grade)	Kieselsäure (SiO ₂) in % des Glührückstandes
	Trockenrückstand bei 110°	Glührückstand	Kieselsäure (SiO ₂)	Eisenoxyd + Tonerde (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	Calciumoxyd (CaO)	Magnesiumoxyd (MgO)	Schwefelsäure (SO ₃)	Kohlensäure (CO ₂) (gebunden)	Chlor (Cl)		
I	0,2029	0,1540	0,0068	0,0014	0,0470	0,0317	0,0247	0,0484	0,0324	9,1°	4,4
II	0,6815	0,5957	0,0138	0,0004	0,1841	0,0548	0,1742	0,0429	0,0668	26,1°	2,0
III	0,3607	0,2731	0,0163	0,0003	0,0810	0,0409	0,0559	0,0638	0,0432	13,8°	5,9
IV	0,8055	0,7361	0,0083	0,0021	0,1523	0,0652	0,1393	0,0418	0,0973	24,4°	1,1
V	0,6644	0,4381	0,0240	0,0013	0,1128	0,0428	0,1056	0,0099	0,1611	17,3°	5,5
VI	0,4477	0,3743	0,0167	0,0001	0,1003	0,0270	0,1098	0,0324	0,0452	13,8°	4,4
VII	1,2299	1,0463	0,0153	0,0026	0,3791	0,0490	0,4085	0,0715	0,2271	44,8°	1,5
VIII	1,1487	0,8931	0,0093	0,0027	0,1240	0,0643	0,1077	0,0055	0,1985	21,4°	1,0
IX	0,3850	0,2731	0,0157	0,0023	0,0913	0,0328	0,0326	0,0341	0,0824	13,7°	5,6
X	0,0769	0,0577	0,0096	0,0011	0,0086	0,0054	0,0120	0,0121	0,0079	1,6°	16,6
XI	0,0792	0,0572	0,0069	0,0010	0,0109	0,0083	0,0175	0,0077	0,0098	2,3°	12,1
XII	0,0912	0,0669	0,0069	0,0001	0,0132	0,0083	0,0200	0,0072	0,0118	2,5°	10,3
XIII	0,0543	0,0359	0,0061	0,0002	0,0093	0,0040	0,0099	0,0033	0,0069	1,5°	16,1
XIV	0,1430	0,1291	0,0279	0,0002	0,0339	0,0082	0,0152	0,0355	0,0078	4,5°	21,6
XV	0,1298	0,0941	0,0152	0,0013	0,0183	0,0132	0,0353	0,0145	0,0157	3,9°	16,2
XVI	0,1728	0,1322	0,0147	0,0013	0,0377	0,0112	0,0494	0,0176	0,0137	5,3°	11,1
XVII	0,2130	0,1736	0,0358	0,0098	0,0192	0,0076	0,0336	0,0132	0,0177	3,0°	20,0
XVIII	0,1537	0,1136	0,0289	0,0015	0,0150	0,0112	0,0182	0,0121	0,0118	3,1°	25,4
XIX	0,1074	0,0798	0,0204	0,0005	0,0138	0,0086	0,0151	0,0121	0,0130	2,6°	25,6
XX	0,1197	0,1033	0,0146	0,0003	0,0180	0,0071	0,0333	0,0099	0,0079	2,9°	14,1
XXI	0,1412	0,1032	0,0110	0,0004	0,0250	0,0131	0,0338	0,0044	0,0167	4,3°	10,7
XXII	0,0903	0,0650	0,0135	0,0001	0,0133	0,0089	0,0134	0,0066	0,0153	2,6°	28,5

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 1847, 62, 48 u. 12. Die Bunsen'schen Analysen sind nur auf Salze ausgerechnet angegeben.

²⁾ Vergl. Roth, Chemische Geologie u. Raspe, Heilquellenanalysen.

Untersuchungsmethoden: Das Eindampfen und das Wägen des Trocken- und Glührückstandes erfolgte stets in Platinschalen. Der Rückstand wurde alsdann bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure aufgenommen, in eine Porzellanschale übergeführt und zur völligen Unlöslichmachung der Kieselsäure wie ein Silikat weiter behandelt. Unter Bezugnahme auf die Mitteilung von L. Dede (Chem. Ztg. 1914, 38, 54) sei auch besonders hervorgehoben, daß blinde Versuche lehrten, daß die verwendeten Porzellanschalen bei dieser Art der Arbeit Kieselsäure und Tonerde in bestimmbarer Menge nicht abgaben.

Gerade bei den kieselsäurereichsten Rückständen haftete aber mitunter ein Teil derselben derartig fest an der Platinschale an, daß er selbst mit Federfahne nicht loszubekommen war. Die Platinschale hatte dann meist um Bruchteile von Milligrammen, einigemal auch einige Milligrammen zugenommen. Wahrscheinlich handelt es sich um eine hydratische Kieselsäure, welche sich fest an die Schale ansetzt. Ähnliches ist zu beobachten beim Eindampfen kolloidaler Kieselsäurelösungen. Das Wasser XXII war von außerordentlich großer Gefährlichkeit.

Die unter I—XXII angegebene Kieselsäure ist demnach ausschließlich gelöste Kieselsäure und dem Ausfall der Prüfung der einzelnen Wässer mit alkoholischer Paranitrophenollösung sowie Phenolphthalein entsprechend, wenigstens zum Teil freie bzw. kolloidale Kieselsäure, manchmal vielleicht sogar lediglich freie Kieselsäure.

Im Jahre 1899 lag mir gelegentlich die Aufgabe ob, die Veränderungen festzustellen, welche ein weiches aber kieselsäurereiches Flußwasser beim Passieren einer im Betriebe befindlichen Holzschleiferei — also beim Durchlaufen der Schleifapparate, der Raffinerie, der Sortierer sowie der Rundsiebentwässerungsmaschine — erfährt. Es wurden darum gleichzeitig Wasserproben entnommen aus der Frischwasserleitung, welche das Flußwasser der Fabrik zuführte (bezeichnet Wasserprobe I) und am Einlauf in die Absitzkästen — also nach dem Austritt aus der Fabrik — (bezeichnet mit Wasserprobe II) und u. a. auch vollständige Analysen der vorher nochmals filtrierten Wasserproben I und II ausgeführt.

Dabei ergaben sich pro Liter folgende Resultate als Mittelwerte je zweier Bestimmungen:

Tabelle II.

Bestandteile	Filtriertes Wasser	
	Probe I g	Probe II g
Trockenrückstand bei 110° C	0,0793	0,0741
Glührückstand	0,0631	0,0506
Kieselsäure (SiO ₂)	0,0120	0,0063
Eisenoxyd + Tonerde (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	0,0005	0,0020
Calciumoxyd (CaO)	0,0112	0,0109
Magnesiumoxyd (MgO)	0,0044	0,0044
Natriumoxyd (Na ₂ O)	0,0108	0,0106
Kaliumoxyd (K ₂ O)	0,0035	0,0038
Chlor (Cl)	0,0087	0,0087
Schwefelsäure (SO ₃)	0,0132	0,0129
Gebundene Kohlensäure (CO ₂)	0,0066	0,0066
Salpetersäure (N ₂ O ₅)	0,0037	0,0039
Gesamthärte (deutsche Grade)	1,74°	1,71°
Kaliumpermanganat-Verbrauch für 100 ccm Wasser	0,000470	0,001327

Aus vorstehenden Zahlen geht hervor, daß beim Passieren der Holzschleiferei nur der Gehalt an Kieselsäure und organischer Substanz wesentliche Veränderungen erfahren haben. Der Gehalt des Wassers an gelöster Kieselsäure ist fast auf die Hälfte zurückgegangen. Daraus dürfte aber mit gewisser Berechtigung zu folgern sein, daß die ursprünglich gelöste Kieselsäure — wenigstens zum Teil — kolloidaler Natur war, und der Holzschliff einen Teil derselben durch Adsorption zur Abscheidung veranlaßt hat¹⁾.

II. Ausgereinigte Wässer.

Über den Kieselsäuregehalt ausgereinigter Wässer liegen meines Wissens nach keine Mitteilungen vor.

Bei Untersuchung einiger im besonderen Apparate alkalisch — in einigen Fällen aber recht unvollkommen — ausgereinigter und vorher nochmals filtrierter Kesselspeisewässer fand ich folgende Werte (g in 1 l):

Tabelle III.

Bestandteile	α	β	γ	δ
Trockenrückstand 110° C	0,1923	0,6896	0,6487	1,0894
Glührückstand	0,1651	0,6094	0,5984	1,0490
Kieselsäure (SiO ₂)	0,0169	0,0099	0,0259	0,0294
Eisenoxyd + Tonerde (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃) .	0,0011	0,0026	0,0014	0,0003
Calciumoxyd (CaO)	0,0379	0,0440	0,0074	0,0033
Magnesiumoxyd (MgO)	0,0072	0,0182	0,0168	0,0067
Reaktion	alkalisch			

Der Kieselsäuregehalt dürfte sich bei diesen im Vergleich zu den üblichen Kieselsäuregehalten natürlicher Wässer nicht beträchtlich geändert haben²⁾. Dasselbe ergab sich betreffs des Kieselsäuregehaltes in folgenden zwei Fällen, als Frischwasser und technisch alkalisch ausgereinigtes und filtriertes Wasser nebeneinander analysiert werden konnten.

Tabelle IV.

Bestandteile	g in 1 l			
	Frischwasser ϵ	Aus- gereinigtes Wasser ϵ	Frischwasser ζ	Ans- gereinigtes Wasser ζ
Trockenrückstand bei 110° C	0,3370	0,3789	0,2527	0,2746
Glührückstand	0,2716	0,3493	0,2211	0,2259
Kieselsäure (SiO ₂)	0,0165	0,0128	0,0176	0,0158
Eisenoxyd + Tonerde (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃) .	0,0005	0,0002	0,0024	0,0010
Calciumoxyd (CaO)	0,1148	0,0037	0,0372	0,0312
Magnesiumoxyd	0,0268	0,0112	0,0172	0,0053
Reaktion	neutral	alkalisch	neutral	stark alkalisch

¹⁾ Untersuchung der Fabrikations- und Abwässer einer Holzschleiferei Mitteld Deutschlands. Wochenblatt f. Papierfabrikation 1900, 31, 292.

²⁾ Das Frischwasser β war im besonderen Apparate, jedoch mit ganz falschen Mengen Kalk und Soda, unter Einleiten von Dampf ausgereinigt worden. Von den anderen fünf Wässern habe ich nicht erfahren können, ob bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmung durch Dampf und ob mit oder ohne Kalk gearbeitet worden war.

Im folgenden seien die Ergebnisse einiger im Laboratorium der Königlichen Gewerbe-Akademie in Chemnitz ausgeführter Ausreinigungsversuche, bei welchen zunächst meist 2 Liter Frischwasser in Arbeit genommen wurden, mitgeteilt.

Nach Zugabe bestimmter — meist der theoretischen Berechnung des Ausreinigungszusatzes entsprechender — alkalischer Zusätze wurde in Porzellanschalen mit guter Glasur bis zu Kochtemperatur erhitzt und etwa eine Stunde lang im schwachen Kochen erhalten.

Index 1 (A_1 , B_1 usw.) soll im nachfolgenden darauf hinweisen, daß mit der Theorie entsprechenden Mengen Ätznatron bzw. Ätznatron und Soda,

Index 2 (A_2 , B_2 usw.), daß zugleich eine gewisse Menge schwefelsaure Tonerde und außerdem noch die ihr äquivalente Menge Ätznatron zwecks Wiederausfällung der Tonerde zugegeben war,

Index 3 (A_3 , B_3 usw.), daß nach dem gemischten Kalkverfahren,

Index 4 (A_4 , B_4 usw.), daß nach dem gemischten Kalkverfahren und gleichzeitiger Zugabe von schwefelsaurer Tonerde (usw. wie bei A_2 , B_2 etc.) gearbeitet wurde.

Tabelle V.

Art des Wassers	Gramm im Liter					
	Trocken- rückstand bei 110° C	Glüh- rückstand	Kiesel- säure (SiO ₂)	Eisen- oxyd und Tonerde (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	Calcium- oxyd (CaO)	Ma- gnesium- oxyd (MgO)
Frischwasser A	0,1163	0,0871	0,0020	0,0012	0,0295	0,0178
Wasserprobe A ₁	0,1874	0,1748	0,0020	0,0009	0,0038	0,0045
„ A ₂	0,2750	0,2601	0,0020	0,0077	0,0055	0,0017
Frischwasser B	0,1154	0,0940	0,0118	0,0004	0,0184	0,0102
Wasserprobe B ₁	0,1860	0,1687	0,0114	0,0002	0,0150	0,0067
„ B ₂	0,2713	0,2573	0,0103	0,0078	0,0157	0,0035
Frischwasser C	0,3607	0,2731	0,0163	0,0003	0,0810	0,0409
Wasserprobe C ₁	0,3842	0,3674	0,0117	0,0002	0,0036	0,0060
„ C ₂	0,4774	0,4580	0,0099	0,0041	0,0049	0,0018
Frischwasser D	0,1412	0,1032	0,0110	0,0004	0,0250	0,0130
Wasserprobe D ₁	0,2024	0,1824	0,0108	0,0004	0,0086	0,0058
„ D ₂	0,2716	0,2546	0,0090	0,0034	0,0102	0,0047
Frischwasser E	0,1267	0,0821	0,0076	0,0002	0,0345	0,0090
Wasserprobe E ₁	0,1782	0,1581	0,0074	0,0002	0,0128	0,0060
„ E ₂	0,2780	0,2510	0,0061	0,0090	0,0138	0,0039
„ E ₃	0,1529	0,1230	0,0060	0,0004	0,0219	0,0010
„ E ₄	0,2338	0,2053	0,0056	0,0022	0,0202	0,0009
„ E ₅ ¹⁾	0,2433	0,2187	0,0063	0,0006	0,0038	0,0007
„ E ₆ ¹⁾	0,3435	0,3159	0,0068	0,0113	0,0045	0,0007
„ E ₇ ¹⁾	0,3937	0,3663	0,0066	0,0002	0,0134	0,0034

¹⁾ E₅ mit dem Doppelten der theoretischen Menge Natronlauge,

E₆ mit dem Doppelten der theoretischen Menge Natronlauge + Aluminiumsulfat nebst diesem äquivalenter Menge Natronlauge.

E₇ angesetzt mit dem 5-fachen der theoretischen Menge Natronlauge.

Zu den Versuchen mit schwefelsaurer Tonerde wurden pro Liter Wasser immer 2,5 ccm einer Tonerdesulfatlösung mit 50 g krystallisierter schwefelsaurer Tonerde pro Liter usw. genommen.

Aus obigen Resultaten folgt, daß weiche aber relativ kieselsäurereiche Wässer bei der alkalischen Ausreinigung selbst unter Erwärmung kaum merkliche Mengen Kieselsäure, härtere Wässer nur einen kleineren Teil der gelösten Kieselsäure verlieren.

Der Grund dafür dürfte vielleicht darin zu suchen sein, daß die Kieselsäure — oder wenigstens ein Teil derselben — auch noch nach Zugabe der Ausreinigungszusätze und bei Kochtemperatur kolloidal bleibt. Übrigens ist auch bekannt, daß gelöste Erdalkalisalze durch Alkalisilikatlösung nur höchst unvollkommen ausgefällt werden¹⁾.

Aus A₂, B₂, C₂, D₂, E₂, E₄, E₆ geht zugleich hervor, daß ein weiterer Zusatz von schwefelsaurer Tonerde nebst der ihr äquivalenten Menge Ätznatron die Abscheidung der Kieselsäure entweder gar nicht oder nur unwesentlich begünstigt²⁾.

Bei den im Laboratorium im Kleinen durchgeführten Ausreinigungsversuchen hat mir Herr stud. chem. E. Zipper wertvolle Hilfe geleistet, für welche ich auch hier nochmals den besten Dank sage.

III. Konzentrierte Kesselwässer.

Ganz anders aber gestalten sich — die gelöste Kieselsäure betreffend — die Verhältnisse im Dampfkessel unter Druck.

In der Tabelle VI (S. 271) sind zunächst die Analyseergebnisse einiger konzentrierter, aus natürlichen (d. h. nicht ausgereinigten Wässern) entstandener konzentrierter Kesselwässer zusammengestellt und zwar meist unter Beifügung der Analyse des Frischwassers.

Ferner gelangten folgende Kesselwässer zur Untersuchung, welche sich aus alkalisch bzw. nach dem gemischten Verfahren ausgereinigten Wässern gebildet hatten.

Tabelle VII.

Bestandteile	Konz. Kesselwasser A	Konz. Kesselwasser B ³⁾	Konz. Kesselwasser C
Trockenrückstand 110° C	3,2374 g	1,0894 g	7,1612 g
Glührückstand	2,6964 „	1,0494 „	7,0990 „
Kieselsäure (SiO ₂)	0,0504 „	0,0294 „	0,0027 „
Eisenoxyd + Tonerde (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	0,0324 „	0,0002 „	0,0014 „
Calciumoxyd (CaO)	0,1872 „	0,0033 „	0,0165 „
Magnesiumoxyd (MgO)	0,0878 „	0,0067 „	0,0041 „
Schwefelsäure (SO ₃)	0,4432 „	0,0460 „	0,2291 „
Chlor (Cl)	0,8253 „	0,0324 „	3,9826 „
Gesamt-Härte (deutsche Grade)	31,0°	1,3°	2,2°
Gesamtalkalität (kaustische, carbonatische und silicatische) } in ccm ¹ / ₁₀ N.-Salzsäure	48,0	162,0	—

¹⁾ Vgl. G. Lunge und W. Lohöfer in Zeitschr. angew. Chem. 1901, 14, 1102—1110 und 1125—1134.

²⁾ Nach A₂, B₂, C₂, D₂, E₂, E₄, E₆ ist übrigens auch ein nicht unwesentlicher Teil der zugesetzten Tonerde in Lösung geblieben. Das dürfte nicht nur für die Ausreinigung von Kesselspeisewasser im gegebenen Falle sondern auch für die Trinkwasserreinigung beachtenswert sein, wenn, wie das verschiedentlich vorgeschlagen worden ist, schwefelsaure Tonerde zur Abscheidung von huminartigen Stoffen verwendet werden mußte.

³⁾ Das natürliche Wasser war in diesem Falle ganz falsch ausgereinigt worden.

Tabelle VI.

Bezeichnung des Wassers	1 Liter klares bzw. filtriertes Wasser enthält Gramm										Gesamt-Härte (Deutsche Grade)	Reaktion
	Trockenrück- stand bei 110°	Gährück- stand	Kieselsäure (SiO ₂)	Eisenoxyd und Tonerde (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	Calciumoxyd (CaO)	Magnesium- oxyd (MgO)	Schwefel- säure (SO ₃)	Kohlensäure (CO ₂) (gebunden)	Chlor (Cl)			
a Frischwasser } g in {	0,0603	0,0549	0,0151	0,0063	0,0054	0,0026	0,0115	0,0072	0,0045	0,9°	neutral	
a Konz. Kesselwasser . . . } 100 ccm {	0,7376	0,6882	0,0187	0,0062	0,0468	0,0065	0,1763	0,0528	0,1135	5,8°	"	
a Konzentrationsgrad im Kesselwasser.	12,2	11,9	1,2	15,5	8,7	2,5	16,8	5,3	25,2	6,4°	"	
b Frischwasser } g in {	0,2360	0,1957	0,0218	0,0010	0,0425	0,0157	0,0590	0,0121	0,0295	6,5°	"	
b Konz. Kesselwasser . . . } 100 ccm {	10,0855	9,1146	0,0125	0,0046	1,1690	0,3780	0,9679	0,0198	2,8296	169,8°	"	
b Konzentrationsgrad im Kesselwasser.	42,7	44,8	46,6	0,6	4,6	27,5	24,1	1,6	95,9	26,1°	"	
c Frischwasser } g in {	0,0717	0,0523	0,0085	0,0016	0,0125	0,0037	0,0159	0,0055	0,0106	1,8°	"	
c Konz. Kesselwasser . . . } 100 ccm {	0,8064	0,6123	0,0109	0,0024	0,1033	0,0261	0,0960	0,0176	0,1402	9,4°	"	
c Konzentrationsgrad im Kesselwasser.	11,3	11,7	1,3	1,5	8,3	7,1	6,1	3,1	13,2	5,0°	"	
d Frischwasser } g in {	0,3605	0,3176	0,0217	0,0012	0,0784	0,0195	0,0653	0,0600	0,0471	10,6°	"	
d Konz. Kesselwasser . . . } 100 ccm {	2,3644	1,9989	0,0255	0,0024	0,2295	0,1368	0,7750	0,0360	0,3672	42,1°	"	
d Konzentrationsgrad im Kesselwasser.	6,5	6,3	1,1	2,0	2,9	7,0	11,9	0,6	7,8	4,0°	"	
e Frischwasser } g in {	0,2679	0,1923	0,0179	0,0054	0,0669	0,0258	0,0920	0,0578	0,0277	10,3°	"	
e Konz. Kesselwasser . . . } 100 ccm {	1,5776	1,2366	0,0195	0,0038	0,1742	0,0177	0,1207	0,0341	0,4262	19,9°	"	
e Konzentrationsgrad im Kesselwasser.	5,9	6,4	1,1	0,7	2,6	0,7	3,7	0,6	15,4	1,9°	"	
f Frischwasser } g in {	0,6767	0,5275	0,0091	0,0018	0,1452	0,0363	0,0836	0,0671	0,2198	19,6°	"	
f Konz. Kesselwasser . . . } 100 ccm {	36,0452	26,2412	0,1076	0,0072	4,6520	1,2520	7,0932	0,0660	11,5920	640,5°	"	
f Konzentrationsgrad im Kesselwasser.	53,3	49,8	11,7	4,0	32,0	34,5	84,8	1,0	52,8	32,7°	"	
g Konz. Kesselwasser	1,2130	1,1510	0,0046	0,0012	0,1102	0,0086	Weiteres nicht bestimmt. Das ursprüngliche Frischwasser stand nicht zur Verfügung.					

Für die im Nachfolgenden angeführten Kesselwässer konnten zugleich das zugehörige Frischwasser oder das alkalisch ausgereinigte Wasser bezw. beide mit untersucht werden.

Tabelle VIII.

Bezeichnung des Wassers	g im Liter									
	Trockenrückstand bis 110° C	Glührückstand	Kieselsäure (SiO ₂)	Eisenoxyd + Tonerde (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	Calciumoxyd (CaO)	Magnesiumoxyd (MgO)	Schwefelsäure (SO ₂)	Chlor (Cl)	Kohlensäure (CO ₂) (gebunden)	Gesamt-Härte (Deutsche Grade)
Frischwasser D	0,1070	0,0809	0,0082	0,0017	0,0201	0,0079	0,0240	0,0138	0,0073	3,1°
Konz. Kesselwasser nach unvorschriftsmäßiger Behandlung mit Soda aus D	6,3912	5,8524	0,0232	0,0044	0,1160	0,0354	0,3334	1,9872	10,0 ¹⁾	16,6°
Konzentrationsgrad	6,0	7,2	2,8	2,6	5,8	4,5	13,9	144,0	—	5,4
Frischwasser E	0,2029	0,1540	0,0068	0,0014	0,0470	0,0317	0,0247	0,0324	0,0484	9,1°
Konz. Kesselwasser aus E	1,9279	1,8446	0,0168	0,0066	0,0466	0,0335	0,3684	0,5345	51,0 ¹⁾	9,4°
Konzentrationsgrad	9,5	12,0	2,5	4,7	1,0	1,1	15,0	16,5	—	1,0
Frischwasser F	0,0603	0,0549	0,0151	0,0004	0,0054	0,0026	0,0115	0,0045	0,0072	0,9°
Konz. Kesselwasser unter Sodazusatz erhalten aus F	0,7376	0,6882	0,0187	0,0062	0,0468	0,0065	0,1763	0,1135	24,0 ¹⁾	5,8°
Konzentrationsgrad	12,2	11,9	1,24	15,5	8,66	2,50	16,80	25,2	—	6,4
Frischwasser G	0,4268	0,3228	0,0135	0,0018	0,0851	0,0206	0,1041	0,0432	0,0220	11,4°
Mit Kalk und Soda ungenügend unter Zuführung von Dampf ausgereinigtes Wasser aus G	0,4366	0,3661	0,0138	0,0002	0,0363	0,0180	0,1022	0,0432	11,5 ¹⁾	6,2°
Konz. Kesselwasser aus G	19,8296	19,5032	0,0291	0,0052	0,1264	0,0156	2,3530	3,6961	31,0 ¹⁾	14,8°
Konzentrationsgrad in Beziehung zum ausgereinigten Wasser	45,4	53,2	2,1	26,0	3,5	0,8	23,0	85,6	—	2,4

¹⁾ cem ¹/₁₀ N.-Salzsäure. Gesamt-Alkalität bestimmt mit Methylorange als Indicator.

Die vorstehenden Zusammenstellungen lehren, daß im Kessel unter Druck, gleichgültig ob man von vornherein bei neutraler Reaktion oder auch bei ganz schwacher alkalischer Reaktion — wie dies meist der Fall sein wird, wenn vorher alkalisch ausgereinigt wurde — arbeitet, die gelöste Kieselsäure bis auf einen geringen Rest zur Abscheidung gelangt. Die Abscheidung derselben dürfte, wenn vielleicht auch nicht ausschließlich, so doch zu allermeist in Form von Silikat erfolgen. Diese im Dampfkessel entstehenden silikathaltigen Abscheidungen sollen an anderem Ort spezieller behandelt werden; ich habe auf dieselben auch schon früher kurz hingewiesen¹⁾.

Die schlecht wärmeleitenden und manchmal auch schwer benetzbaren silikat-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1904, 28, 640. „Über einige Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern usw.“.

haltigen Abscheidungen sind erfahrungsgemäß vielfach die Ursache zu Wärmestauungen gewesen, die dann weiter Überhitzung und Erglühen einzelner Stellen und Beulenbildung hervorrufen können.

Höchstwahrscheinlich spielt aber neben anderen Dingen die gelöste Kieselsäure auch eine gewisse Rolle bei dem manchmal eintretenden Sauerwerden von Kesselwässern unter Druck. Zur weiteren Aufklärung darüber sind Versuche im Gange über die Einwirkung schwacher kolloidaler Lösungen von Kieselsäure auf verdünnte Lösungen von Chloriden und Nitraten unter verschiedenen Verhältnissen. U. a. wurden z. B. je 5 g Chlormagnesium, Magnesiumnitrat, Kaliumnitrat sowie Chlornatrium in 50 ccm destilliertem Wasser gelöst und in einer Retorte von etwa 2 $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt mit je einem Liter kolloidaler Kieselsäurelösung von ungefähr 0,1% Gehalt auf einem Sandbade, in welchem die Flüssigkeit von Anfang an ganz im Sande stand, zunächst so lange erhitzt, bis ein Liter Destillat erhalten worden war. Das zuletzt Übergehende wurde alsdann für sich aufgefangen und war dann meist ungefähr von der Konzentration einer $\frac{1}{10}$ N.-Säure, zuweilen noch konzentrierter.

Aber auch das zuerst aufgefangene, einen Liter betragende Destillat erwies sich nach guter Durchmischung schwach sauer, sogar auch bei Anwendung von Chlornatrium und salpetersaurem Kalium. Bei Anwendung von Chlormagnesium und Magnesiumnitrat war es merklich kräftiger sauer, als wenn sonst unter gleichen Verhältnissen — aber nur mit destilliertem Wasser anstatt kolloidaler Kieselsäurelösung — gearbeitet wurde.

Die zur Verwendung gelangte kolloidale Kieselsäurelösung erwies sich Methylorange sowie Paranitrophenol, Kongorot und Metanitrophenol gegenüber als neutral, ebenso ihr Destillat¹⁾.

Ausführlicher soll später über diese Versuche berichtet werden, wie auch über die festen silikathaltigen Abscheidungsprodukte aus Dampfkesseln.

¹⁾ Mit denselben Indikatoren ist stets auch der Säuregehalt des Literdestillates festgestellt worden.

Wesen, Wert und Grenzen der biologischen Wasseranalyse.

Von

August Thienemann.

Mitteilung aus der Hydrobiologischen Abteilung der Landwirtschaftlichen
Versuchsstation Münster i. W.

Die biologische Wasseranalyse ist die Beurteilung der chemischen Zusammensetzung eines Wassers auf Grund seiner Fauna und Flora. Jeder Organismus stellt besondere Anforderungen an die Lebensverhältnisse, für einen jeden gibt es jedem einzelnen Mediumfaktor gegenüber ein Optimum, bei dem er am besten gedeiht, ein Maximum das nicht überschritten werden darf, und ein Minimum, das erreicht sein muß, wenn der Organismus an der betreffenden Stelle Lebensmöglichkeit finden soll. Die Grenzen, innerhalb deren sich der Organismus normal entwickeln kann, sind sehr verschieden für die einzelnen Organismen, sehr verschieden auch bei den einzelnen Lebensbedingungen. Wir sprechen von einer