

## Über die künstlichen Zeolithe.

Von Dr. P. SIEDLER.

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der Firma  
J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin.

(Eingeg. 4.3. 1906.)

### Allgemeines.

Die Rolle der Zeolithe im Haushalte der Natur wird am besten gekennzeichnet, wenn man das Schicksal der Dungstoffe zu beleuchten versucht, welche wir alljährlich dem Ackerboden zuführen.

Es ist nämlich eine bekannte Erscheinung, daß die Nährsalze des Düngers den Boden nicht etwa in gelöster Form passieren, sondern vielmehr in der Ackererde zurückgehalten werden, was sich auf experimentellem Wege leicht nachweisen läßt. Man braucht nur eine am unteren Ende mit Schlauch und Hahn versehene, weite Glasröhre mit Ackererde zu füllen und diese mit einer schwachen Lösung von Kalium- oder Natriumsalzen, wie sie bezüglich der Konzentration etwa der natürlichen Düngung entspricht, zu übergießen, so wird man finden, daß sämtliche Basen der angewandten Lösung von der Ackererde so lange zurückgehalten werden, bis die Absorptionskraft des Bodens erschöpft ist. An Stelle der angewandten Basen gehen die entsprechenden Calcium- oder Magnesiumsalze in Lösung; bei Anwendung von schwefelsaurem Kalium bildet sich beispielsweise schwefelsaures Calcium oder schwefelsaures Magnesium, bei Anwendung von Chlorkalium bildet sich Chlorcalcium oder Chlormagnesium usw.

Dieser Austausch ist indessen begrenzt. Nach einiger Zeit erscheint im Filtrat eine Lösung der zum Aufgießen verwendeten Salze, womit der erste Teil des Versuchs beendet ist. Man kann die Erde aber nun wieder aufnahmefähig machen, indem man sie durch Übergießen mit einer Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung regeneriert. Die vorher aufgenommenen Basen gehen dabei wieder in Lösung, aber ebenfalls nur während einer gewissen Zeit, nach deren Ablauf die Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung im Filtrate erscheint. Jetzt ist die Erde für die genannten oder andere Alkalien aufnahmefähig.

Die geschilderten Vorgänge lassen sich zwangslässig auf die Weise erklären, daß in beiden Fällen Verbindungen entstehen, welche sich in einem labilen Gleichgewichtszustande befinden, der durch einen Überschuß einer der austauschenden Basen zerstört wird, worauf sich eine neue Verbindung mit einem höheren Gehalt an dieser Komponente bildet. Bei Anwendung größerer Mengen einer anderen Base wird auch die neue Verbindung nach dem Gesetze der Massenwirkung wieder in eine Verbindung mit dieser Base verwandelt usw.

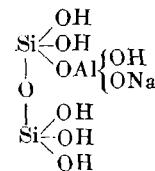
Auf diese Weise läßt sich eine beliebige Umwandlung erklären und auch in der Praxis erzielen, falls man den ursprünglich in der Ackererde enthaltenen Stoff zur Verfügung hat, ohne dessen Anwesenheit eine Düngung erfolglos wäre, von dessen Anwesenheit schließlich das gesamte organische Leben in der Natur abhängt.

Diese Körper sind die sogen. „Zeolithe“. Die natürlichen, austauschfähigen Zeolithe bestehen,

wie Dr. Gans<sup>1)</sup>, Vorsteher des Laboratoriums für Bodenkunde der Kgl. Preuß. Geologischen Landesanstalt in Berlin, nachgewiesen hat, zum größten Teil aus Gemischen von Tonerdedoppelsilicaten und Aluminatsilicaten. Die Aluminatsilicate enthalten die Alkalien und alkalischen Erden in der Hauptsache an die Tonerde gebunden und tauschen diese Basen in kurzer Zeit fast vollständig aus, während der Austausch bei den Tonerdedoppelsilicaten, bei denen die Basen an die Kieselsäure gebunden sind, wesentlich geringer ist.

Neuerdings ist Dr. Gans der Nachweis gelungen, daß die Aluminatsilicate ihre Basen nicht nur gegen Alkalien und alkalische Erden austauschen vermögen, sondern auch gegen Eisen, Mangan, Blei, Silber, wahrscheinlich überhaupt gegen alle Metalle, und daß sie auch diese Metalle beim Waschen mit Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden wieder austauschen und in Lösung gehen lassen<sup>2)</sup>.

Zu den natürlichen Zeolithen gehören der Anatocalcium und der Natrolith als Tonerdedoppelsilicate, der Desmin, der Stilbit und der Chabasit als Aluminatsilicate. Versuche von Gans ergaben, daß den erstgenannten beiden Zeolithen eine wesentlich geringere Austauschfähigkeit zukommt, als den übrigen, von denen dem Chabasit die größte Retentionsfähigkeit zukam. Die aufgelöste Formel des Natronchabasits kann man sich folgendermaßen konstruieren:



### Darstellung:

An Versuchen, die austauschende Kraft der natürlichen zeolithhaltigen Stoffe (eisenhaltiger Ton, Bolus, lehmige Ackererde usw.) in der Praxis zu technischen Zwecken zu verwenden, hat es nicht gefehlt, indessen blieben diese Versuche stets ohne Erfolg, weil die verwendeten Materialien zu unrein waren und zu wenig der wirksamen Substanz enthielten. Es lag daher der Gedanke nahe, zu reinen Zeolithen auf künstlichem Wege gelangen zu wollen. Künstliche Gemische aus Kieselgur, Zement und Ocker, welche man mit Wasser durchknetete, trocknete und pulverisierte, ergaben aber einen geringeren Austausch, als die natürlichen krystallisierten Zeolithe, ihre Verwendbarkeit erwies sich daher wegen des geringen erzielten Effekts als völlig ausgeschlossen.

Erst der eingehenden wissenschaftlichen Vertiefung in die Materie durch Gans war es vorbehalten, ein völlig einwandfreies Material her-

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1907, Nr. 28.

Jahrbuch der Kgl. Preuss. Geolog. Landesanstalt für 1905, Bd. XXVI, S. 1.

EBenda Bd. V 1906, Bd. XXVII, S. 63.

<sup>2)</sup> Mitteilungen aus der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, 1907, Heft 8.

zustellen, welches die zu erwartende Wirksamkeit in vollem Maße ergab.

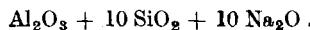
Nach dem von uns übernommenen Deutschen Reichspatent Nr. 186 630 erhält man wasserhaltige Aluminatsilicate mit 2, 3, 4, 6 oder mehr Molekülen Kieselsäure auf 1 Mol. Tonerde und 1 Mol. Natron, wenn man den Schmelzprodukten von Tonerdesilicaten und Alkali oder Alkalicarbonat so viel Quarz zusetzt, daß freies Alkali oder Alkalicarbonat in dem Endprodukt nicht enthalten ist. Bei Schmelzen mit Alkalicarbonat kann man dies daran erkennen, daß die geschmolzene, erkaltete Masse bei Berührung mit Säuren keine oder nur geringe Mengen Kohlensäure abgibt. Ein weiteres Kennzeichen, daß man richtig verfahren hat, ist, daß dann die Zeolithe nicht in schleimiger, sondern in krystallartiger, kompakter Masse beim Behandeln des Schmelzgutes mit Wasser zurückbleiben.

Die so erhaltenen Zeolithe sind infolge ihrer krystallartigen, bald körnigen, bald blätterigen Beschaffenheit sehr leicht durchlässig, zeigen keine Neigung kolloidale Lösungen zu bilden und sind deswegen von größtem technischen Werte. Sie tauschen ihre Basen sehr leicht aus und können durch Waschen mit Salzlösungen in beliebige andere Zeolithe verwandelt werden. Selbstverständlich kann man auch direkt Alkalisilicat an Stelle von Alkali oder Alkalicarbonat zur Schmelze verwenden.

Zwei Beispiele unter den vielen möglichen Abänderungen der Schmelzmischung (die deswegen so zahlreich sind, weil man durch höhere oder geringere Gaben an Quarz auch den Alkaligehalt entweder erhöhen oder verringern kann) seien hier angeführt:

1. Man schmilzt nach dem Vermischen
- 3 Gewichtsteile Kaolin,
- 6       "       Quarz,
- 12      "       Natriumcarbonat.

Die molekulare Zusammensetzung dieser Schmelze ist:



Man zieht die Schmelze mit Wasser aus, wobei ein krystallartiges Aluminatsilicat erhalten wird, welches folgende Zusammensetzung hat:

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2 &= 46,0\% \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 22,0\% \\ \text{Na}_2\text{O} &= 13,6\% \\ \text{H}_2\text{O} &= 18,4\%\end{aligned}$$

2. Oder man schmilzt nach dem Vermischen

- |                 |                  |
|-----------------|------------------|
| 2 Gewichtsteile | Tonerde,         |
| 12       "      | Quarz,           |
| 12      "       | Natriumcarbonat. |

Diese Schmelze hat dieselbe molekulare Zusammensetzung und gibt beim Ausziehen mit Wasser ein gleiches Produkt wie die Schmelze I.

Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen in krystallartiger Form, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Schmelzen von Tonerdemineralien oder Tonerdesilicaten oder Aluminaten mit Alkalisilicat oder mit Alkali oder Alkalicarbonat unter Zusatz von Quarz oder Quarzreichen Gesteinen die Mengenverhältnisse so regu-

liert, daß in dem Schmelzprodukt freies Alkali oder Alkalicarbonat nicht enthalten ist, und die Schmelzen mit Wasser auszieht.“ —

In einem Zusatzpatente, Nr. 192 156, zu diesem Patente wird beschrieben, daß es gelungen sei, die stark austauschfähigen Zeolithe auch dann zu erhalten, wenn man die Kieselsäure durch andere Säuren, wie Borsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und andere anorganische Säuren oder deren Salze ersetzt. Insbesondere eignen sich die Borsäuren und deren Salze für diesen Zweck. Von den vielen möglichen Zusammensetzungen der Schmelze seien hier zwei Beispiele angeführt:

Man schmilzt nach dem Vermengen 3 Gewichtsteile Kaolin, 2 Gewichtsteile geschmolzenen Borax, 6 Gewichtsteile kohlensaures Natrium und zieht die Schmelze mit Wasser aus.

Es bleiben krystallartige Zeolithe ungelöst zurück, welche stark austauschende Kraft besitzen.

Oder man schmilzt 2,5 Gewichtsteile Kaolin, 1,5 Gewichtsteile geschmolzenen Borax, 5 Gewichtsteile kohlensaures Natrium, wobei ebenfalls krystallartige Zeolithe mit stark austauschenden Eigenschaften erhalten werden.

Der Patentanspruch lautet: Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen in krystallartiger Form, gemäß Patent 186 630, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei an Stelle von Quarz oder quarzreichen Gesteinen andere anorganische Säuren oder deren Salze verwendet.

Die Darstellung der Zeolithe ist in allen Kulturländern patentiert oder doch zum Patent angemeldet. Sie bietet keine Schwierigkeiten. Die Schmelze wird in einem gewöhnlichen Wannenofen bereitet, wie er zur Herstellung des Glases verwendet wird. Nach dem Erstarren wird sie gebrochen und durch Auswaschen in Wasser von Alkali befreit. Bei dieser Operation nimmt das Material bereits die endgültige Handelsform an. Es wird dann noch durch Sieben und Abschlämnen von den feineren Bestandteilen befreit, geschleudert und gelangt in zentrifugen-trockenem Zustande zum Versand.

Beim Auswaschen geht wasserlösliches Alkalisilicat in Lösung, welches bei der Natronschmelze die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  besitzt und beim Eindampfen der Lösung in Krystallen mit 8—9 Mol. Wasser erhalten werden kann. In diesem Zustande findet es in der Seifenindustrie Verwendung. Die Lösung dieses Alkalisilicats kann zur Herstellung technischer Kalilauge oder zur Darstellung von Thiosulfat, Natriumsulfat, Kieselsäure usw. verwendet werden.

#### Verwendung.

1. Ein Hauptverwendungsgebiet der künstlichen Zeolithe, welche wir mit dem uns geschützten Namen „Permutite“ bezeichnen, bildet nach dem Vorschlage von Gans die Enthärtung von Wasser<sup>3)</sup>.

Die Härt'e eines Wassers wird bekanntlich von den im Wasser gelösten Calcium- und Magnesiumsalzen gebildet. Härtgrade nennt man in Deutschland die Einheiten von Calciumoxyd  $\text{CaO}$  in 100 000

<sup>3)</sup> Mitt. a. d. Kgl. Versuchs- u. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwasserbes. 1907, Heft 8.

Teilen Wasser. Die Magnesiumverbindungen werden hierbei als äquivalente Mengen Calciumoxyd in Rechnung gebracht. (Ein französischer Härtegrad entspricht 1 Teil Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ , in 100 000, ein englischer Härtegrad 1 Teil Calciumcarbonat in 70 000 Teilen Wasser). Die Härte ungetrockneten Wassers nennt man „Gesamthärte“. Beim Kochen werden die Bicarbonate durch Verlust von Kohlensäure in sekundäre Carbonate, Monocarbonate, umgewandelt; die Monocarbonate des Calciums und Magnesiums fallen dabei aus. Die Härte, welche das nun filtrierte, mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebrachte Wasser zeigt, nennt man bleibende Härte; sie ist bedingt durch den Gehalt des Wassers an Sulfaten und anderen Salzen des Calciums und Magnesiums. Die Differenz, welche also den Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums entspricht, nennt man die „vorübergehende“ oder „temporäre“ Härte. In wassertechnischen Kreisen spricht man neuerdings von „Kalkhärte“, „Magnesiahärte“ und „Mineralsäurehärte“ („Sulfathärte“).

Durch das Permutitverfahren wird das Wasser von seiner gesamten Härte befreit, wobei gleichzeitig auch die übrigen basischen Bestandteile des Wassers ausgetauscht werden. Das darauf bezügliche Patent Nr. 197 111 hat folgenden Wortlaut des Anspruchs: „Verfahren zur Behandlung von Wasser für häusliche und gewerbliche Zwecke, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser durch wasserhaltige Aluminatsilicate hindurchfiltriert, welche die unerwünschten Basen, wie Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk, Magnesia usw im Austausch aufnehmen und dafür nur solche Basen in das Wasser übergehen lassen, welche erwünscht und unschädlich sind.“

Von größter Bedeutung ist die Enthärtung des Wassers zunächst zur Herstellung von Speisewasser für Dampfkessel, um eine Kesselsteinbildung auszuschließen. Es wird dies durch eine einfache Filtration des Wassers mittels eines Filters besonderer Konstruktion erreicht. Manbettet das Permutit (hier Natriumpermutit) zu diesem Zwecke zwischen Holzwolle oder Kies und läßt das zu enthärtende Wasser mit einer durch die Erfahrung festgestellten Geschwindigkeit (etwa 2—3 m per Stunde) hindurchlaufen. Es wird dabei das im Wasser in Lösung befindliche Calcium und Magnesium an Stelle des Natriums an den Permutitkomplex gehen. Je nach der Härte des Wassers wird die Menge des zu verwendenden Permutits zu bemessen sein.

Die im Wasser enthaltenen Kalk- und Magnesiumsalze verschwinden nun bei der Filtration vollkommen, und es bildet sich infolgedessen an Stelle des Natriumpermutits ein Calciumpermutit oder ein Calcium-Magnesiumpermutit.

Hierbei ist zu bemerken, daß genau äquivalente Mengen Calcium und Magnesium gegen äquivalente Mengen Natrium aufgenommen werden, d. h. das filtrierte Wasser ist frei von Kalk und Magnesia und kann zur Speisung von Dampfkesseln als ideales Material Verwendung finden, da bei der Verdampfung keine Spur von Kesselstein zurückbleibt.

Das filtrierte (permutierte) Wasser ist auf 0° enthärtet. Genau so leicht, wie die im Wasser in Lösung befindlichen Salze gegen das Natrium ausgetauscht werden, kann man umgekehrt das

Calcium und Magnesium, welches das Permutit bei der Filtration aus dem Wasser aufgenommen hat, aus dem Material wieder entfernen, um das Permutit zu regenerieren, d. h. um es wieder in seinen ursprünglichen Zustand überzuführen und so wieder gebrauchsfertig zu machen.

Man läßt zu diesem Zwecke einfach eine Natrium-(Kochsalz-)lösung über das erschöpfte, nunmehr aus Calcium-Magnesiumpermutit bestehende Filtermaterial fließen und erhält in kurzer Zeit infolge des Austausches des Calciums und Magnesiums durch Natrium wieder ein Natriumpermutit, worauf das Filter wieder gebrauchsfertig ist.

Diese Permutation läßt sich erfahrungsgemäß beliebig oft wiederholen, ohne daß irgend welche Veränderungen in der Konstitution des Permutits eintreten.

Es wäre nun freilich mit diesen hervorragenden Eigenschaften des Permutits wenig gedient, wenn diese sich nicht für die Praxis verwenden ließen, wenn vor allen Dingen die Gestehungskosten zu hoch wären, als daß dieses neueste Enthärtungsverfahren mit den bisherigen Methoden erfolgreich konkurrieren könnte.

Die im folgenden aufgestellte Kostenberechnung liefert indessen den Beweis, daß die Rentabilität des Permutitverfahrens durchaus gesichert ist.

Angenommen, man hat ein Kesselspeisewasser von 20 deutschen Härtegraden zur Verfügung, also ein Wasser, welches in nicht enthärtetem Zustande bei der Verdampfung pro cbm ca. 0,2 kg Kalk- und Magnesiummasalze in Form von Kesselstein absetzen würde.

In der Voraussetzung, daß die bekannten Versuche von P. Wils on, denen man in Fachkreisen ja allerdings noch zweifelnd gegenübersteht, richtig sind, daß eine Kesselsteinsschicht von 1,5 mm Dicke schon einen Kohlenmehrverbrauch von 15%, eine solche von 6 mm Dicke einen Mehrverbrauch von 40—50% fordert, würde ein ungereinigtes Wasser von 20 Härtegraden, falls nicht gereinigt, schon in ganz kurzer Zeit diesen Mehrverbrauch an Kohlen erfordern. Es sollen nun 1,5 cbm stündlich gereinigt werden. Die Kosten für die Reinigung von 1 cbm Wasser würden sich dann bei 10stündiger Arbeitszeit auf 2,8 Pf belaufen, wobei berücksichtigt ist, daß das Filter je drei Tage hintereinander, bei täglich 10stündiger Arbeitszeit, im Betrieb ist. Die Leistung beträgt aber in diesem Falle 45 cbm. Diese 45 cbm werden bis auf 0° enthärtet.

Nach Ablauf des dritten Tages würde in der Nacht die Regenerationslösung durch das Filter zu schicken sein, wozu 40 kg mit Kohle denaturiertes Kochsalz erforderlich wären, zum Preise von 3,20 M per 100 kg, also 1,28 M per 40 kg.

1 cbm Wasser kostet demnach 2,8 Pf, während er sich beim Kalksodaverfahren auf 3,5 Pf stellt. Angenommen sind: 10 deutsche Härtegrade (10 deutsche Carbonathärtegrade) und 10° d. Sulfat+ Magnesiahärte. Die jährlichen Kosten betragen also bei einem Wasser von 20 Härtegraden bei 10stündiger Arbeitszeit und 300 Arbeitstagen 126 M nach dem Permutitverfahren, nach dem Kalk-Sodaverfahren 157,50 M.

Unter der Annahme, daß die Anlage 1800 M kostet, wären für Amortisation und Verzinsung (15%) 270 M anzusetzen. Für Bedienung und

Wartung der Apparatur ist nur alle drei Tage die Fertigstellung der Regenerationslösung in Anrechnung zu bringen, also im Jahre ca. 100 Arbeitsstunden = 45,00 M.

Es kämen also zu den Anlagekosten noch hinzu 450 M. Das zur Verdampfung von 4500 cbm Wasser nötige Kohlenquantum beträgt bei 7facher Verdampfung ca. 643 000 kg. Bei einer Ersparnis von nur 20%, durch fehlenden Kesselstein verursacht, würden 128 600 kg Kohlen in Abrechnung kommen können, was bei einem Kohlenpreise von 2 M per % kg ca. 2575 M beträgt.

Berechnet man die fortfallende Reinigung der Kessel jährlich zu nur 300 M, so kommt unter Berücksichtigung von ca. 450 M Betriebskosten eine Ersparnis von ca. 2725 M heraus. Hierbei ist der Preis des Wassers noch nicht in Anrechnung gebracht, welches bei fehlendem Reinigungsverfahren aus einer Leitung mit weicherem Wasser bezogen werden müßte. Gegenüber den Anschaffungskosten eines Permutitenthärters ist die Ersparnis als eine sehr bedeutende zu bezeichnen.

Vor dem Kalk-Sodawasserreinigungsverfahren besitzt das Permutitverfahren folgende Vorteile:

Beim Kalk-Sodaverfahren kann das Wasser nur auf 3—4 deutsche Härtegrade bei einer Temperatur von 60—70° enthartet werden, beim Permutitverfahren in der Kälte bis auf 0°. Das Kalk-Soda-verfahren erfordert dauernden Zusatz von Chemikalien (Kalk und Soda) zu dem zu enthartenden Wasser, das Permutitverfahren nicht.

Eine Schlammbildung im Kessel wie beim Kalk-Sodaverfahren kann beim Permutitverfahren nicht eintreten, weil keine Spätreaktion stattfindet, und keine letzten Härtebildner im Kessel ausgeschieden zu werden brauchen. Auch fällt die Schlammbildung im Filter und die mit der Abfuhr des Schlammes verbundene große Belästigung vollständig fort.

Das durch Kalk-Soda gereinigte Wasser enthält Kalkalkalinität, Sodaalkalinität und Natronlaugenalkalinität, wodurch Korrosionen im Kessel verursacht werden. Das permutierte Wasser enthält dagegen nur Sodaalkalinität, und Korrosionen sind ausgeschlossen. Das die Korrosionsgefahr vermehrnde Ammoniak kann durch das Kalk-Soda-verfahren aus dem Wasser nicht entfernt werden, wogegen es durch Permutitreinigung vollkommen verschwindet.

Die Bedienung der Kalk-Sodaapparatur erfordert durchaus geschultes und geduldiges Personal, welches den Anforderungen an die beim Zugeben der Chemikalien, beim Kontrollieren der Proben, beim Ablassen der Kessel usw. nötige Aufmerksamkeit durchaus gewachsen ist, und die enormen Belästigungen durch Kalk- und Sodastaub ohne Schaden zu nehmen aushält, während sich beim Permutitverfahren die Bedienung nur auf die Bereitung der Kochsalzlösung erstreckt, und eine Kontrolle während des Betriebes unnötig ist.

Überhaupt zeichnet sich das Permutitverfahren durch eine auffallende Eleganz und Einfachheit aus.

Eine bedeutende Zukunft steht der Enthärtung des Wassers mittels des Permutitverfahrens auch für häusliche Zwecke bevor, wozu sich kleine, mit dem Namen „Aquariel“ bezeichnete Filter im Handel befinden, welche an jeder Wasserleitung

angebracht werden können. Mit Hilfe dieses tadellos arbeitenden Filters ist jede Haushaltung in der Lage, ihr Gebrauchswasser zu entarten und so eine bedeutende Ersparnis an Seife und Arbeitskraft, besonders bei der Verwendung des Wassers zu Waschzwecken zu erzielen.

Aus demselben Grund ist das Permutitverfahren auch jedem andern Wasserenthärtungsverfahren zur Aufbereitung des Wassers für Wäschereien, Bleichereien und Färbereien überlegen. In der Tat haben die in Wäschereien bisher aufgestellten Permutitfilter einen Erfolg gezeigt, welcher die hochgespannten Erwartungen dieser Betriebe noch übertroffen hat, da sich Anlage und Betrieb allein durch Seifenersparnis in kürzester Zeit reichlich bezahlt machen, ganz abgesehen von dem erzielten technischen Effekt der besseren Reinigung der Wäsche. — Wie uns aus Seidenfärbereien mitgeteilt wird, ist eine vollkommene Enthärtung des Wassers auch für diese Industrie von weittragender Bedeutung. Es sind bereits umfassende Versuche zur Feststellung der Verwendbarkeit des Permutitverfahrens in dieser Industrie in die Wege geleitet.

An die Enthärtung des Wassers schließt sich organisch an

## 2. die Befreiung des Wassers von Eisen und Mangan.

Während die Entfernung des Eisens aus dem Trinkwasser bisher auf unüberwindliche Schwierigkeiten nicht gestoßen ist, verhält es sich mit der Entmanganung des Wassers ganz anders. Die schwere Oxydierbarkeit dieser Verunreinigung, unter welcher die Bevölkerung ganzer Städte mitunter sehr zu leiden hat, macht eine Entfernung im allgemeinen äußerst schwierig. Zwar ist die vollständige Entmanganung wohl möglich, es ist dazu indessen stets ein Überschuß des Füllungsmittels erforderlich. Aus diesem Grunde führt die Fällung des Mangans mittels löslicher Permanganate nicht zu einer vollständigen Entmanganung. Entweder verbleibt Manganoxydulsalz oder überschüssiges Permanganat im Wasser. Eine vollständige Entmanganung ist aber notwendig, weil sich andernfalls das Mangan in den Leitungsröhren absetzt und diese schließlich verstopft. Auch bedürfen viele industrielle Betriebe ganz manganfreien Wassers.

Der Forderung nach Verwendung eines Überschlusses an Füllungsmitteln kann nun nach dem Vorschlage von G a n s ohne Bedenken in der Weise entsprochen werden, daß man an Stelle von Permanganat die unlöslichen höheren Manganoxyde verwendet, welche die gelösten Mangansalze in unlösliche Oxyde überführen, die den mittleren Oxydationsstufen des Mangans angehören. Das Verfahren wird ausgeführt unter Mitwirkung der Zeolith. Filtriert man beispielsweise durch Calciumzeolith manganhaltiges Wasser, so wird das Calcium gegen Mangan ausgetauscht. Beim Behandeln des erhaltenen Manganzoliths mit Permanganatlösung entstehen dann unter Eintritt der Base des Permanganats in die Zeolith unlösliche höhere Oxyde des Mangans, die der Oberfläche des Zeoliths anhaften oder den Zeolith durchsetzen. Man hat hiermit ein Filter von höheren Manganoxyden, welche beim Durchfiltrieren von manganhaltigem Wasser diesem das Mangan qualitativ entziehen.

Ist das Mangan im Wasser als Mangancarbonat

enthalten, und ist das Wasser auch nach der Rieselung und Entfernung schwach alkalisch oder neutral, so genügt das so hergestellte Filter, um fortlaufend die Abscheidung des Mangans zu bewirken unter vorübergehender Bildung von niederen oder mittleren Manganoxyden, die sich aber auf Kosten des dem Wasser bei der Rieselung zugeführten Luftsauerstoffs fortlaufend in höhere Oxyde zurückverwandeln. Sind dagegen im Wasser Eisen und Mangan an starke anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure usw. gebunden, so ist das Wasser nach der Rieselung sauer. Man kann in diesem Falle zwei Wege einschlagen: Entweder setzt man dem Wasser bei oder nach der Rieselung natürliche Calciumcarbonate zu, wodurch man ein neutrales Wasser erhält. Bei diesem erfolgt indessen nicht eine dauernde Abscheidung des Mangans, vielmehr muß man je nach dem Gehalt des Wassers an Mangan von Zeit zu Zeit die durch Abscheidung des Mangans entstandenen niederen Oxydationsstufen des Mangans durch Permanganatlösung wieder in höhere Oxyde zurückverwandeln. Oder aber man setzt dem Wasser noch geringe Mengen Alkalicarbonat hinzu, so daß das Wasser eine sehr schwache alkalische Reaktion erhält. In diesem Falle erfolgt die Abscheidung des Mangans aus dem Wasser wieder andauernd, ohne daß eine Regenerierung der Manganoxyde mit Permanganaten erforderlich wird.

Die Verwendung der höheren Oxyde des Mangans unter Mitwirkung der Zeolithe bietet gegenüber der Verwendung der Manganoxyde allein wesentliche Vorteile. Die Oxyde haften fest an und in den Zeolithen, so daß die Filtration des Wassers glatt erfolgt, während die höheren Manganoxyde für sich allein nur sehr geringe Durchlässigkeit zeigen. Weiter läßt sich die Regenerierung der höheren Manganoxyde in Gegenwart der Zeolithe sehr leicht vollziehen, weil sich diese mit der Base des Permanganatsalzes verbinden, und die entstehende freie Übermangansäure sich sehr leicht mit den reduzierten Manganoxyden zu wirksamen höheren Manganoxyden umsetzt, während die Manganoxyde allein sich durch Permanganate nur in sehr geringem Grade in höhere Oxyde überführen lassen, da die anwesende Base des Permanganatsalzes nicht entfernt wird und die Umsetzung verhindert.

Die Anwesenheit der Zeolithe bei dem vorliegenden Verfahren hat auch den wesentlichen Vorteil, daß auch nach dem etwaigen Erschöpfen der höheren Oxydformen des Mangans das Mangan durch Austausch gegen die Basen der Zeolithe aus dem Wasser entfernt wird.

Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zur Entfernung des Mangans aus Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser mit unlöslichen höheren Oxyden des Mangans unter Mitwirkung von natürlichen oder künstlichen, ihre Basen gegen Mangan austauschenden Zeolithen behandelt.“ Dieses Entmanganungsverfahren ist inzwischen von G a n s noch verbessert worden.

Ein weiteres Verwendungsbereich der Zeolithe ist

3. die Herstellung von Salzen einer Base durch Wechselwirkung.

Die bisherigen Verfahren, aus einem Salze einer Base ein anderes Salz derselben Base herzustellen,

leiden an manchen Fehlern. So kann man beispielsweise nach dem Solvayprozeß aus Chlornatrium Natriumcarbonat darstellen, allein das zuerst erhaltene Carbonat enthält immer noch größere Mengen von Chloriden, welche erst durch mehrfaches Umkristallisieren entfernt werden können. Die Darstellung des reinen Kaliumcarbonats bietet noch größere Schwierigkeiten. Mit Hilfe der Permutite fallen die Schwierigkeiten fort; es bildet sich sofort ein reines Salz. Das Verfahren ist folgendes: Man filtriert durch Permutit ein billiges Salz der betreffenden Base, wobei diese im Austausch gegen die Base des Permutits von der Base dieses Materials aufgenommen wird. Die mit der Base des Permutits verbundene Säure wird nach beendetem Austausche zugleich mit der Base des Permutits ausgewaschen. Man filtriert dann ein billiges Salz der gewünschten Säure durch das Permutit hindurch. Die Base dieses Salzes wird vom Silicat eingetauscht, die gewünschte Base des Permutits tritt mit der gewünschten Säure in Verbindung und ist im Filtrat enthalten. Durch einfaches Eindampfen erhält man alsdann das gewünschte Salz, welches von der Säure des ursprünglichen Salzes vollkommen frei ist.

Von den vielen möglichen, von G a n s vorgeschlagenen Ausführungsarten seien folgende Beispiele angegeben:

1. Zur Herstellung von Kaliumcarbonat filtriert man eine Lösung von Chlorkalium durch irgend ein Permutit, wobei Kaliumpermutit entsteht. Dieses Permutit wäscht man zur Entfernung der Chloride zunächst mit Wasser aus und darauf mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat. Das Filtrat enthält dann Kaliumcarbonat, ev. vermischt mit Ammoniumcarbonat. Durch Destillieren des Filtrats entfernt man das Ammoniumcarbonat und gewinnt beim Eindampfen sofort reinstes, von Chloriden völlig freies Kaliumcarbonat.

2. Zur Herstellung von Eisenoxydulbicarbonat enthaltendem Wasser filtriert man Eisenoxydulsulfat durch ein Permutit. Man wäscht zur Entfernung der Sulfate aus und behandelt das entstandene Eisenoxydulpermutit mit einer Lösung von Natriumbicarbonat. Das Wasser enthält sodann Eisenoxydulbicarbonat gelöst.

Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zur Herstellung von Salzen einer Base durch Wechselwirkung, dadurch gekennzeichnet, daß man ein leicht erhältliches Salz der Base zur Bindung derselben durch ein wasserhaltiges Aluminatsilicat oder einen künstlichen Zeolith filtriert und das so erhaltene Aluminatsilicat nach dem Auswaschen mit einem Salze der gewünschten Säure behandelt.“

4. Eine weitere Verwendung erwächst den Permutiten in der Zuckerfabrikation aus Rübensaft.

Schon früher ist von H a r m und R ü m p l e r versucht worden, das die Zuckergewinnung bekanntlich stark beeinträchtigende Kali aus den Zuckersäften und Melassen zu entfernen. Es wurden dazu indessen teils natürliche Erden (Bolus, Ton usw.) verwendet, teils sogen. „zeolithisches Material“, welches entweder durch Fällung von Wasserglaslösungen mit Kalk- und Tonerdesalz oder durch Mischen von Zement mit Ocker und Kieselgur hergestellt wurde. In beiden Fällen ent-

steht indessen ein Material, welches die Basen in der Hauptsache an die Kieselsäure gebunden enthält, und welches von G a n s als „Tonerdedoppelsilicate“ bezeichnet worden ist. Diese Verbindungen besitzen die Eigenschaft, ihre Basen auszutauschen, in weit größerem Grade als die Aluminatsilicate. Sie lassen sich nicht vollständig in Kalkzeolithe umwandeln, wie sie bei der Bearbeitung der Zuckersäfte notwendig sind und geben beim Entfernen des Kalis einen Teil ihres Natrongehalts in die Zuckersäfte ab.

Das Calciumpermutit, wie es nach unserem Patent dargestellt wird, nimmt dagegen aus den Zuckersäften und Melassen nicht nur den größten Teil des Kalis, sondern auch einen nennenswerten Teil des Natrons im Austausch gegen Kalk fort. Es hat ferner den Vorteil, daß die heiße Melasse ohne Verdünnung mit Wasser hindurchfiltriert werden kann, wodurch ein neues Eindampfen überflüssig wird. Die Aluminatsilicate gestatten ferner, nach G a n s, nicht nur, daß das Kali gegen Kalk ausgetauscht wird bei Benutzung von Calciumaluminatsilicat, sondern auch gegen Natron bei Benutzung von Natriumaluminatsilicaten, indem sie das Natron äquivalent gegen Kali austauschen. Die Melasse, welche nur Natron enthält, ist bedeutend schmackhafter als die Kali oder Kalk enthaltende.

**Beispiel 1.** Die Melasse wird heiß durch ein Calciumaluminatfilter geschickt. Hierdurch werden vom Kali ca. 85% und vom Natron ca. 40% aus der

Melasse im äquivalenten Austausch gegen Kalk entfernt. Die Melasse fängt alsbald zu krystallisieren an und liefert neue Zuckermengen.

**Beispiel 2.** Die heiße Melasse wird durch ein Natriumaluminatfilter geschickt. Das Kali und der Kalk werden in äquivalentem Austausch gegen Natron fast vollständig aus der Melasse entfernt. Die hierdurch sehr schmackhaft gewordene Melasse eignet sich aus diesem Grunde ganz besonders zu Futterzwecken.

Der bezügliche Patentanspruch lautet: „Verfahren, um in kalihaltigen Zuckersäften und Melassen das Kali durch andere Basen zu ersetzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zuckersäfte und Melassen durch Aluminatsilicate filtriert, welche in austauschfähiger Form diejenigen Basen gebunden enthalten, die an Stelle des Kalis in die Säfte eintreten sollen.“

Die in den beiden letzten Kampagnen in einer Zuckerfabrik vorgenommenen Versuche ergaben, daß tatsächlich ein Austausch von Rübenbasen gegen Kalk stattfand. Die Zuckersäfte zeigten ein besseres Krystallisierungsvermögen, die Füllmassen waren heller als die unfiltrierten und erstarrten beim Abkühlen zu kompakten Massen. Die Filtration des Rohsaftes ging glatt von statthaft und lieferte bei normalen Diffusionssäften auffallend helle Filtrate, die einen höheren Reinheitsquotienten aufwiesen als die nicht filtrierten. Ein Schwerkochen der filtrierten Säfte trat nicht ein.

## Referate.

### I. I. Allgemeines.

**C. Dörlter.** Über kolloide Färbemittel im Mineralreich. (Z. f. Kolloide 4, 188 [1909].)

Verf. hat begonnen, die Ursachen der Mineralfärbung eingehend zu erforschen. Hauptsächlich die abwechselnde Bestrahlung mit Radium und ultravioletten Strahlen scheint ihm Erfolg zu versprechen. An verschiedenen Versuchen zeigt Verf., daß man bei Schlüssen aus Färbungsversuchen sehr vorsichtig sein muß. Einen wesentlichen Unterschied in dem Verhalten der einzelnen Stoffe gegenüber den genannten Reagenzien findet man bei isomorpher Beimengung des Farbstoffes einerseits, kolloider andererseits. Die isomorph gefärbten verändern sich nur wenig beim Erhitzen, bei der Einwirkung von Gasen, von Radium- und ultravioletten Strahlen (Rubin, Smaragd, Turmalin, Aquamarin). Kolloide Färbung liegt wahrscheinlich bei den Quarzvarietäten vor (Citrin, Rauchtopas, Rosenquarz, Saphir, Flußpat, Topas). In manchen Körpern scheinen zwei Färbemittel vorhanden zu sein: ein labiles, wahrscheinlich kolloides und ein stabiles, isomorph beigemengtes. Die Natur der Wirkung der Radiumstrahlen ist nicht bekannt. Sichere Schlüsse lassen sich aus dem vorhandenen Material noch nicht ziehen. **Kaselitz.** [R. 1412.]

**E. T. Wherry und W. H. Chapin.** Vorkommen von Borsäure in Vesuvianit. (J. Am. Chem. Soc. 30, 1684—1687. Nov. 1908. Philadelphia.)

Die Verff. haben Vesuvianite von allen wichtigen Lagerstätten desselben auf Borsäure geprüft. Danach ist die Borsäure zwar kein wesentlicher Bestandteil dieses Minerals, aber sie kommt doch häufiger in demselben vor, als bisher angenommen wurde.

V. [R. 1387.]

**J. H. Hildebrand.** Das Bogenspektrum des Columbiums (Tantals). (J. Am. Chem. Soc. 30, 1672 bis 1684. Nov. 1908. Philadelphia.)

Verf. hat das Bogenspektrum des Columbiums zwischen  $\lambda$  2600 und  $\lambda$  6000 gemessen. Es wurde Columbium verschiedener Herkunft untersucht, welches nach Smith und Balk e von Titan befreit war; die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Columbiumproben verschiedener Herkunft ergeben identische Spektren, wodurch das Columbium sicher als Element charakterisiert ist.

V. [R. 1390.]

**W. M. Barr.** Abhandlung über das Spektrum und die Bromide des Columbiums (Tantals). (J. Am. Chem. Soc. 30, 1668—1672. Nov. 1908. Philadelphia.)

V. [R. 1391.]

**H. Föhner.** Über gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung wässriger Lösungen von Äther, Chloroform, Phenol u. a. (Berl. Berichte 42, 887 [20./3. 1909].)

Verf. hat die Beobachtung gemacht, daß beim Zusammengießen gesättigter wässriger, klarer Lösungen von Äther und Chloroform eine starke Trübung auftritt. Die beiden Narkotica verdrängen sich