

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 9—12

Aufsatzteil

22. Januar 1918

## Die Enthärtung des Wassers nach dem Kalk-Soda- und nach dem Kalk-Natriumhydroxydverfahren.

Von Professor Dr. H. NOLL.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut Hamburg  
(Direktor Professor Dr. Dunbar).

(Schluß von S. 8.)

### II. Das Kalk-Natriumhydroxydverfahren.

Das Kalk-Natriumhydroxydverfahren hat, wie ich bereits oben erwähnte, während des Krieges vielfache Anwendung gefunden. Zwecks Feststellung der für die Enthärtung des Wassers erforderlichen Chemikalien müssen dieselben Härtebestimmungen, wie sie beim Kalk-Sodaverfahren angegeben sind, zur Ausführung kommen. Dem mitverwendeten Natriumhydroxyd fällt bei der Enthärtung des Wassers eine doppelte Wirkung zu. Einerseits dient es dazu, die Carbonathärte zu beseitigen, und andererseits wird durch die dabei gebildete Soda eine Ausfällung der Nichtcarbonathärte bewirkt. In der Hauptsache kommt das Verfahren für solche Wässer in Betracht, bei denen die Carbonathärte höher liegt als die Nichtcarbonathärte. Bei anders zusammengesetzten Wässern kann sich der Kalkzusatz erübrigen oder es muß zur Ausfällung der Härtebildner neben Natriumhydroxyd Soda mit verwendet werden. Ich habe nachstehend die in Frage kommenden Wässer in 4 Kategorien eingeteilt und die Berechnungen für die Zusätze an der Hand von 4 Beispielen erläutert.

An Chemikalien würden erforderlich sein:

I. Bei einem Wasser, bei dem sowohl Carbonathärte plus Magnesiahärte, als auch die Carbonathärte für sich höher liegen als die Nichtcarbonathärte:

Gesamthärte . . . . .	18,0°
Carbonathärte . . . . .	9,0°
Nichtcarbonathärte . . . . .	6,0°
Magnesiahärte . . . . .	3,0°

a) an Natriumhydroxyd: Nichtcarbonathärte  $\times 14,3$ ; also  $6 \cdot 14,3 = 85,8$  mg NaOH auf 1 l.

b) an Kalk: Carbonathärte plus Magnesiahärte, minus Nichtcarbonathärte  $\times 10$ ; also  $12 - 6 \cdot 10 = 60$  mg CaO auf 1 l. Bei dieser Berechnung ist kein Sodaüberschuß im Wasser vorhanden. Um diesen zu erhalten, wird der Natriumhydroxydzusatz um einen Grad erhöht, so daß also diesem Wasser  $7 \cdot 14,3 = 100,1$  mg NaOH zuzusetzen wären. Dementsprechend würde der Kalkzusatz um einen Härtegrad zu kürzen sein, also statt 60 mg nur 50 mg CaO betragen. Um einen Sodaüberschuß auf diese Weise zu erreichen, muß also die Carbonathärte des Wassers mindestens um einen Grad höher liegen als die Nichtcarbonathärte, da anderenfalls zwecks Erhöhung des Sodagehaltes diese direkt zugesetzt werden müßte.

II. Bei einem Wasser, bei dem die Carbonathärte plus Magnesiahärte höher liegen als die Nichtcarbonathärte und die Carbonathärte der Nichtcarbonathärte gleich ist oder niedriger liegt:

Gesamthärte . . . . .	15,0°
Carbonathärte . . . . .	6,0°
Nichtcarbonathärte . . . . .	6,0°
Magnesiahärte . . . . .	3,0°

a) an Natriumhydroxyd: Nichtcarbonathärte  $\times 14,3$ ; also  $6 \cdot 14,3 = 85,8$  mg NaOH auf 1 l,

b) an Kalk: Carbonathärte plus Magnesiahärte, minus Nichtcarbonathärte  $\times 10$ ; also  $9 - 6 \cdot 10 = 30$  mg CaO auf 1 l. Hierzu muß noch bemerkt werden, daß man bei einem Wasser von dieser Zusammensetzung beim Vorhandensein von Magnesiumbicarbonat den erforderlichen Sodaüberschuß auch dadurch erreichen kann, daß man den Zusatz an Natriumhydroxyd um einen Grad erhöht und dafür den Zusatz an Kalk um einen Grad kürzt, genau so wie beim Beispiel I. Da aber bei der Bestimmung der Magnesia nach Blacher nur die Gesamt-magnesia bestimmt wird und die Differenzierung der Magnesia in Carbonat- und Nicht-

carbonathärte umständliche Untersuchungen erforderlich macht, so ist es einfacher, den erforderlichen Sodaüberschuß in der Höhe eines Grades = 19 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf 1 l direkt zuzusetzen.

III. Bei einem Wasser, bei dem Carbonathärte plus Magnesiahärte der Nichtcarbonathärte gleich sind, also die Carbonathärte niedriger liegt als die Nichtcarbonathärte:

Gesamthärte . . . . .	12,0°
Carbonathärte . . . . .	3,0°
Nichtcarbonathärte . . . . .	6,0°
Magnesiahärte . . . . .	3,0°

a) an Natriumhydroxyd: Nichtcarbonathärte  $\times 14,3$ ; also  $6 \cdot 14,3 = 85,8$  mg NaOH auf 1 l,

b) an Kalk: Carbonathärte plus Magnesiahärte, minus Nichtcarbonathärte  $\times 10$ ; also  $6 - 6 = 0$ . Ein Sodaüberschuß müßte dem Wasser direkt zugesetzt werden.

IV. Bei einem Wasser, bei dem Carbonathärte plus Magnesiahärte geringer sind als die Nichtcarbonathärte:

Gesamthärte . . . . .	10,0°
Carbonathärte . . . . .	2,0°
Nichtcarbonathärte . . . . .	6,0°
Magnesiahärte . . . . .	2,0°

a) an Natriumhydroxyd: Carbonathärte plus Magnesiahärte  $\times 14,3$ ; also  $4 \cdot 14,3 = 57,2$  mg NaOH auf 1 l,

b) an Kalk: Carbonathärte plus Magnesiahärte, minus Nichtcarbonathärte  $\times 10$ ; also  $4 - 6 = 0$ ,

c) an Soda: Nichtcarbonathärte, minus Carbonathärte plus Magnesiahärte  $\times 19$ ; also  $2 \cdot 19 = 38$  mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf 1 l.

Bei diesen Wässern wird der Natriumhydroxydzusatz nicht aus der Nichtcarbonathärte, sondern aus der Carbonat- plus Magnesiahärte berechnet. Außer dem unter c) verzeichneten Sodazusatz würde dann noch der zwecks besserer Abscheidung der Härtebildner erforderliche Überschuß an Soda kommen.

Aus diesen Beispielen ist zu ersehen, daß man sich bei Anwendung des Kalk-Natriumhydroxydverfahrens ebenso wie beim Kalk-Soda-verfahren mit einigen Härtebestimmungen die Unterlagen für die Berechnung der für die Enthärtung des Wassers erforderlichen Zusätze verschaffen kann.

Nach den beiden beschriebenen Verfahren sind je 3 Enthärtungsversuche von mir angestellt worden. Bei den ersten Versuchen wurden molekulare Mengen an Soda und Natriumhydroxyd zugesetzt. Bei den zweiten Versuchen wurden die Mengen um 10% und bei den dritten Versuchen um 20% erhöht, wohingegen der Kalk immer in molekularen Mengen zugesetzt wurde. Die Enthärtung wurde in kaltem, warmem und bis zum Sieden erhitztem Wasser vorgenommen. Aus den Ergebnissen, die auf den Tabellen II und III (vgl. S. 10 u. 11) zusammengestellt sind, ist zu ersehen, daß durch einen Sodaüberschuß, durch Wärme und durch eine längere Aussedimentierung erhebliche Vorteile erreicht werden können. In den Betrieben, in denen das Wasser bald nach dem Zusatz der Chemikalien zur Verwendung kommt, wie z. B. häufig im Dampfkesselbetriebe, ist es unbedingt erforderlich, daß das Wasser bis zur Siedetemperatur gebracht wird, da man dann mit einem schnelleren Zusammenballen und Ausfallen der Härtebildner rechnen kann, und in der Regel nur 2—3 Härtegrade im Wasser verbleiben werden.

Wird die Enthärtung in dieser Weise gehandhabt, so wird sich im allgemeinen eine Kontrolle des enthärteten Wassers erübrigen. Sie kann aber auch leicht ausgeführt werden, indem man die Gesamthärte nach Blacher und die Carbonathärte mit  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Salzsäure oder Schwefelsäure bestimmt. Wird die Carbonathärte höher gefunden als die Gesamthärte, so ist Soda im Überschuss vorhanden, wird dagegen die Gesamthärte höher gefunden, so ist die Nichtcarbonathärte nicht völlig zur Ausfällung gekommen. Bei gleichhoher Gesamt- und Carbonathärte besteht die Härte nur aus Carbonathärte. Bei der aus der Differenz zwischen Carbonat- und Nicht-

Tabelle II.  
Enthärtung von Leitungswasser nach dem Kalk-Soda-Verfahren.

Härte des Leitungswassers:			Gesamthärte; durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumalmitat und Phenolphthalein	Carbonathärte; durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure und Methylorange	Nichtcarbonathärte; Gesamthärte minus Carbonathärte	Sodagehalt; Carbonathärte minus Gesamthärte
Gesamthärte . . .	12,0 °					
Kalkhärte . . .	8,74 °					
Magnesiahärte . . .	3,26 °					
Carbonathärte . . .	7,56 °					
Nichtcarbonathärte . . .	4,44 °					
<b>I. Versuch.</b>	<b>Molekulare Menge an</b>	<b>Kalk und Soda: <math>\text{CaO} = 108,2 \text{ mg}</math>; <math>\text{Na}_2\text{CO}_3 = 84,36 \text{ mg}</math> auf 1 l Wasser.</b>				
a	Kalt gefällt und nach 24 Stunden filtriert	<u>4,76 °</u> $\text{CaO}: 2,89^\circ; \text{MgO}: 1,87^\circ$	<u>4,3 °</u>	<u>0,46 °</u>	—	—
b	Warm gefällt bei 40° und gleich filtriert	<u>5,32 °</u> $\text{CaO}: 3,47^\circ; \text{MgO}: 1,85^\circ$	<u>5,18 °</u>	<u>0,14 °</u>	—	—
c	Warm gefällt bei 40° und nach 24 Stunden filtriert	<u>4,76 °</u> $\text{CaO}: 3,03^\circ; \text{MgO}: 1,73^\circ$	<u>4,48 °</u>	<u>0,28 °</u>	—	—
d	Bis zum Sieden erhitzt und gleich filtriert	<u>3,27 °</u> $\text{CaO}: 2,02^\circ; \text{MgO}: 1,25^\circ$	<u>3,08 °</u>	<u>0,19 °</u>	—	—
e	Bis zum Sieden erhitzt und nach 24 Stunden filtriert	<u>3,36 °</u> $\text{CaO}: 1,63^\circ; \text{MgO}: 1,73^\circ$	<u>2,8 °</u>	<u>0,56 °</u>	—	—
<b>II. Versuch.</b>	<b>Molekulare Menge an Kalk, Sodaüberschüß 10 %: <math>\text{CaO} = 108,2 \text{ mg}</math>; <math>\text{Na}_2\text{CO}_3 = 92,8 \text{ mg}</math> auf 1 l Wasser.</b>					
a	Kalt gefällt und nach 24 Stunden filtriert	<u>4,27 °</u> $\text{CaO}: 2,4^\circ; \text{MgO}: 1,87^\circ$	<u>4,76 °</u>	—	—	<u>0,48 °</u>
b	Warm gefällt bei 40° und gleich filtriert	<u>4,81 °</u> $\text{CaO}: 2,94^\circ; \text{MgO}: 1,87^\circ$	<u>5,04 °</u>	—	—	<u>0,23 °</u>
c	Warm gefällt bei 40° und nach 24 Stunden filtriert	<u>3,74 °</u> $\text{CaO}: 2,01^\circ; \text{MgO}: 1,73^\circ$	<u>4,2 °</u>	—	—	<u>0,46 °</u>
d	Bis zum Sieden erhitzt und gleich filtriert	<u>2,73 °</u> $\text{CaO}: 1,64^\circ; \text{MgO}: 1,09^\circ$	<u>3,08 °</u>	—	—	<u>0,35 °</u>
e	Bis zum Sieden erhitzt und nach 24 Stunden filtriert	<u>2,94 °</u> $\text{CaO}: 1,87^\circ; \text{MgO}: 1,07^\circ$	<u>3,36 °</u>	—	—	<u>0,42 °</u>
<b>III. Versuch.</b>	<b>Molekulare Menge an Kalk, Sodaüberschüß 20 %: <math>\text{CaO} = 108,2 \text{ mg}</math>; <math>\text{Na}_2\text{CO}_3 = 101,24 \text{ mg}</math> auf 1 l Wasser.</b>					
a	Kalt gefällt und nach 24 Stunden filtriert	<u>3,74 °</u> $\text{CaO}: 1,87^\circ; \text{MgO}: 1,87^\circ$	<u>4,48 °</u>	—	—	<u>0,74 °</u>
b	Warm gefällt bei 40° und gleich filtriert	<u>4,0 °</u> $\text{CaO}: 1,93^\circ; \text{MgO}: 2,07^\circ$	<u>4,76 °</u>	—	—	<u>0,76 °</u>
c	Warm gefällt bei 40° und nach 24 Stunden filtriert	<u>3,47 °</u> $\text{CaO}: 1,6^\circ; \text{MgO}: 1,87^\circ$	<u>4,2 °</u>	—	—	<u>0,73 °</u>
d	Bis zum Sieden erhitzt und gleich filtriert	<u>2,4 °</u> $\text{CaO}: 1,13^\circ; \text{MgO}: 1,27^\circ$	<u>3,36 °</u>	—	—	<u>0,96 °</u>
e	Bis zum Sieden erhitzt und nach 24 Stunden filtriert	<u>2,4 °</u> $\text{CaO}: 1,13^\circ; \text{MgO}: 1,27^\circ$	<u>3,36 °</u>	—	—	<u>0,96 °</u>

Gesamthärte gefundenen Sodahärte entspricht ein jeder Grad 19 mg Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in 1 l. Will man sich davon überzeugen, in welcher Höhe die einzelnen Härtebildner im Wasser vorhanden sind, so wird die Magnesiabestimmung nach der oben angegebenen Methode ausgeführt. Aus der Differenz der Gesamthärte und der Magnesiahärte ergibt sich dann die Kalkhärte.

Zu den Ausführungen über die beiden Enthärtungsverfahren dürften noch einige Erläuterungen von Wert sein.

1. Dr. Paul Drawe<sup>1)</sup> weist in einer Veröffentlichung: „Die Zusätze für die Wasserreinigung“ darauf hin, daß bei der Berechnung der Zusatzstoffe aus der Analyse die zur Fällung von Eisen, Aluminium, Mangan, organischen Stoffen oder Kieselsäure sowie die zur Neutralisation freier organischer und anorganischer Säuren erforderlichen Mengen vernachlässigt würden. Drawe gibt infolgedessen ein Verfahren an, nach welchem die Zusätze in der Weise zu ermitteln sind, daß man dem Wasser zunächst Kalkwasser und, nachdem dieses unter Erwärmen genügend eingewirkt hat, nach dem Abfiltrieren des Niederschlags Sodalösung zusetzt. Aus den verbrauchten Kalk- und Sodamengen werden dann die Zusätze an

Rohstoffen berechnet. Das Verfahren, betreffs dessen Ausführung auf die angeführte Veröffentlichung verwiesen werden muß, ist ohne Zweifel empfehlenswert, aber für Betriebe ohne Chemiker doch noch zu umständlich. Sollten sich die obengenannten Stoffe einmal in größerer Menge im Wasser vorfinden, so würde die Enthärtung des Wassers dadurch natürlich ungünstig beeinflußt werden können. Solche Fälle werden sich aber bei der Kontrolle des enthaerteten Wassers bemerkbar machen und würden dadurch eliminiert werden können, daß man beim Kalk-Soda-Verfahren den berechneten Kalkzusatz versuchsweise um einen Grad erhöht, also auf 1 l 10 mg CaO mehr zusetzt. Beim Kalk-Natriumhydroxydverfahren würde das gleiche gelten, es müßten bei den angeführten Beispielen I und II die Kalkzusätze und bei den Beispielen III und IV die Natriumhydroxydzusätze um einen Grad, also um 10 mg CaO und 14,3 NaOH auf 1 l erhöht werden. Man wird dann bald sehen, ob man zuviel oder zuwenig zugesetzt hat, und danach einen Durchschnittswert festlegen können. Handelt es sich um ganz anormale Wässer, so wird das Heranziehen eines Chemikers natürlich empfehlenswert sein.

2. Bei alkalischen Wässern, wie sie häufig aus Tiefbrunnen gewonnen werden, und bei denen die Carbonathärte höher gefunden

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 23, 52 [1910].

Tabelle III.

## Enthartung von Leitungswasser nach dem Kalk-Natriumhydroxydverfahren.

Härte des Leitungswassers:					
Gesamthärte . . . . .	12,0°				
Kalkhärte . . . . .	8,74°				
Magnesiahärte . . . . .	3,26°				
Carbonathärte . . . . .	7,56°				
Nichtcarbonathärte . . . . .	4,44°				
I. Versuch.	Molekulare Menge an Kalk und Natriumhydroxyd: CaO = 63,8 mg; NaOH = 63,49 mg auf 1 l Wasser.				
a	Kalt gefällt und nach 24 Stunden filtriert	4,54° CaO: 2,67°; MgO: 1,87°	4,62°	—	0,08°
b	Warm gefällt bei 40° und gleich filtriert	4,81° CaO: 2,94°; MgO: 1,87°	4,76°	0,05°	—
c	Warm gefällt bei 40° und nach 24 Stunden filtriert	4,0° CaO: 2,13°; MgO: 1,87°	4,06°	—	0,06°
d	Bis zum Sieden erhitzt und gleich filtriert	3,2° CaO: 2,0°; MgO: 1,2°	3,08°	0,16°	—
e	Bis zum Sieden erhitzt und nach 24 Stunden filtriert	2,94° CaO: 1,74°; MgO: 1,2°	2,8°	0,14°	—
II. Versuch.	Erhöhung der Natriumhydroxydmenge um 10 % bei einer dementsprechenden Verminderung der Kalkmenge: CaO = 59,4 mg; NaOH = 69,87 mg auf 1 l Wasser.				
a	Kalt gefällt und nach 24 Stunden filtriert	4,0° CaO: 2,33°; MgO: 1,67°	4,48°	—	0,48°
b	Warm gefällt bei 40° und gleich filtriert	3,74° CaO: 2,14°; MgO: 1,6°	4,06°	—	0,42°
c	Warm gefällt bei 40° und nach 24 Stunden filtriert	3,2° CaO: 1,47°; MgO: 1,2°	3,78°	—	0,58°
d	Bis zum Sieden erhitzt und gleich filtriert	2,67° CaO: 1,47°; MgO: 1,2°	2,94°	—	0,27°
e	Bis zum Sieden erhitzt und nach 24 Stunden filtriert	2,67° CaO: 1,62°; MgO: 1,05°	2,8°	—	0,13°
III. Versuch.	Erhöhung der Natriumhydroxydmenge um 20 % bei einer dementsprechenden Verminderung der Kalkmenge: CaO = 55 mg; NaOH = 76,1 mg auf 1 l Wasser.				
a	Kalt gefällt und nach 24 Stunden filtriert	3,47° CaO: 1,62°; MgO: 1,85°	4,76°	—	1,29°
b	Warm gefällt bei 40° und gleich filtriert	4,0° CaO: 2,2°; MgO: 1,8°	5,04°	—	1,04°
c	Warm gefällt bei 40° und nach 24 Stunden filtriert	3,47° CaO: 1,87°; MgO: 1,6°	4,48°	—	1,01°
d	Bis zum Sieden erhitzt und gleich filtriert	2,67° CaO: 1,54°; MgO: 1,13°	3,64°	—	0,97°
e	Bis zum Sieden erhitzt und nach 24 Stunden filtriert	2,13° CaO: 1,13°; MgO: 1,0°	3,36°	—	1,23°

wird als die Gesamthärte, lässt sich aus der Differenz zwischen Gesamt- und Carbonathärte der bei der Enthärtung im Wasser verbleibende Sodagehalt feststellen. So würde z. B. bei einem Wasser mit 8,0° Carbonat-, 6,0° Gesamt- und 4,0° Magnesiahärte der Kalkzusatz betragen: Carbonathärte plus Magnesiahärte  $\times 10$ ; also  $12 \cdot 10 = 120$  mg CaO auf 1 l. Der Sodagehalt des Wassers würde sich auf  $8 - 6 \cdot 10 = 38$  mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf 1 l berechnen. Für die Enthärtung alkalischer Wässer kommt nur Kalk in Frage, da Natriumhydroxyd völlig in Soda umgewandelt wird und im Wasser verbleibt, wodurch unter Umständen nachteilige Folgen hervorgerufen werden könnten.

## Schlussätze.

Das Kalk-Sodaverfahren und das Kalk-Natriumhydroxydverfahren sind zur Enthärtung des Wassers sehr brauchbar. Das erstere kann bei allen Wässern und das letztere in der Hauptsache bei den Wässern Verwendung finden, bei denen die Carbonathärte höher liegt als die Nichtcarbonathärte.

Zur rationellen Ausnutzung der beiden Verfahren müssen die Härteverhältnisse im Wasser genau festgestellt werden, was mit

Hilfe der Bacherschen Methode auch in den Betrieben, in denen kein Chemiker zur Verfügung steht, leicht erreicht werden kann. [A. 137.]

## Indigo im Wandel der Jahrtausende.

Von Prof. Dr. B. RASSOW.

(Eingeg. 27.12. 1917.)

Unter der Überschrift: „Indigo im Wandel der Jahrtausende“ bringt die Firma Messers Levinstein Ltd. in der Nummer vom 20.12. 1917 der Financial Times eine halbseitige Anzeige, die die Geschichte des Indigos unter folgenden Stichworten behandelt: „Vom Jahre 3000 vor Christus bis zum Jahre 1917 nach Christi Geburt.“ „Indigo im Gebrauch 3000 Jahre vor Christus.“ „Versuche, den Gebrauch des Indigos zu unterdrücken im Mittelalter.“ „Synthetischer Indigo entdeckt i. J. 1866.“ „Ein deutsches Monopol.“ „Das Patentgesetz veranlaßt den Bau einer deutschen Fabrik in England.“ „Diese Fabrik wird an Messrs. Levinstein Ltd. verkauft.“