

Abb. 3.

Diagramm 2: Siede- und Tausisothermen. (Dampfdrucke in kg/cm², Alkoholgehalt in Molenbrüchen⁵.)

zweifellos eine Folge der polaren Natur⁶) der Gemischbestandteile. Das Bestehen von Molekülanhäufungen ist

$$5) \quad X = \frac{Ga}{Ma} + \frac{Gb}{Mb}$$

⁶⁾ P. Debye, Polare Moleküle, Leipzig 1929.

wahrscheinlich, und zwar sind diese teils als Eigen-, teils als Mischassoziationen aufzufassen.

Auch die Lage der „azeotropischen“ Punkte in dem untersuchten Druckbereich sollte festgestellt werden. J. Wade und R. W. Merriman⁷), bzw. Merriman⁸) hatten bei Untersuchungen in den Druckgrenzen von 70 bis 1451,3 mm Hg gefunden, daß das „ausgezeichnete“ Gemisch mit steigendem Druck wasserreicher wird. In Ergänzung dazu sollte das Verhalten desselben bei höheren Temperaturen und Drücken untersucht werden, und zwar wurden die azeotropischen Mischungen nach der Methode der Annäherung experimentell bestimmt. Die bei den vier Versuchstemperaturen gewonnenen Ergebnisse sind in beistehender Zahlentafel zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß der Wassergehalt im begünstigten Gemisch mit

Azeotropische Mischungen.

Temperatur °	Druck kg cm ²	Gew.-Proz. Alkohol	Gew.-Proz. Wasser
120	4,41	95,05	4,95
140	7,73	94,91	5,09
160	12,77	94,80	5,20
180	20,11	94,73	5,27

steigender Temperatur und zunehmendem Druck weiter anwächst, daß die Geschwindigkeit dieses Anwachses aber gleichzeitig rasch abnimmt. In den zwischen begünstigtem Gemisch und konzentriertem Alkohol liegenden Gemischen ist der Dampf wasserreicher als die Flüssigkeit. Die Unterschiede in den Zusammensetzungen der beiden Phasen sind jedoch sehr gering. [A. 108.]

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 99, 997.

⁸⁾ Ebenda 103, 628.

Die Nachenthärtung des Speisewassers mit Phosphat innerhalb der Wasserreinigung. (Auszug.)^{*}

Von Dr. W. WESLY, I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen.

(Eingeg. 12. November 1932.)

Seit einigen Jahren wird in steigendem Maße der Zusatz von Phosphat zum vorenthärteten Speisewasser empfohlen. Die Zugabe erfolgt meist hinter der Wasserreinigung, nachdem das Wasser durch Kalksoda, Soda-natronlauge oder andere Stoffe entwässert und filtriert ist. Wir suchten im Laboratorium und im Großbetrieb festzustellen, ob bei Zusatz von Phosphat innerhalb der Wasserreinigungsanlage eine Verminderung der sonst durch Alkali allein erzielten Resthärte erreichbar ist, oder, was das gleiche ist, ob die restliche Härte rascher mit Phosphat als mit den üblichen Chemikalien in Reaktion tritt.

1. Versuche im Laboratorium mit stehendem Wasser.

In vier mit Rückflußkühler, luftdichtem Rührer und Thermometer versehenen Kolben wurden jeweils 4×1,5 Liter Rohwasser von bekannter Härte und bekanntem Kohlensäuregehalt 1, 2, 3 und 4 Stunden mit wechselnden Mengen Alkali vorenthärtet. In Vergleichsversuchen ließen wir nach einstündiger Vorenthärtung mit den gleichen Chemikalien Phosphat, entsprechend der vorhandenen Resthärte, bis zu einer Gesamtreaktionsdauer von 4 h einwirken. Temperatur 90° C. Nach Beendigung

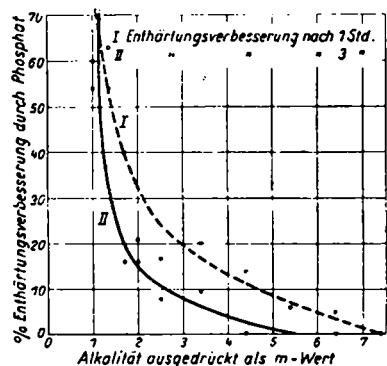
des Versuches wurde das Wasser zur Ermittlung der Resthärte¹⁾ rasch abgekühlt. Das verwendete Rohwasser enthielt: 7,56° vorübergehende Härte, 1,95° Magnesiahärte, 2,24° bleibende Härte. Die Versuche²⁾ hatten folgendes Ergebnis: Das Phosphat ruft in 1 h eine weitergehende Enthärtung als äquivalente Mengen Alkali hervor. Bei längerer Reaktionszeit erfolgt keine weitere nennenswerte Verminderung der Resthärte. Dagegen geht unter der Einwirkung des Alkalis allein die Resthärte noch weiter zurück. Die Verbesserung der Enthärtung durch Phosphatzusatz ist infolgedessen, proportional ausgedrückt, nach 1 h größer als nach 4 h, d. h. bei kleinen, zur Verfügung stehenden Reaktionsräumen läßt sich die Enthärtung durch Phosphatzusatz wesentlich beschleunigen. Ferner zeigte sich, daß die entwässerungsverbessernde Wirkung des Phosphates mit steigender Alkalität fällt. Gegenüber großen Alkaliüberschüssen, die aber den Betrieb stark gefährden würden und daher in Wirklichkeit nicht vorkommen, tritt praktisch keine Verbesserung ein. Umgekehrt folgt daraus, daß die durch geringe Alkaliüberschüsse erzielte Resthärte durch Phosphat noch beträchtlich herabgesetzt werden kann, was sonst nur durch außerordentlich hohe Alkalität erreicht werden könnte. Die bei den Ver-

¹⁾ Nach unserer Methode: Ztschr. analyt. Chem. 90, 23 [1932].

²⁾ Bezüglich der einzelnen Versuchsdaten sei auf die Originalarbeit im Beiheft zur „Angewandten Chemie“ Nr. 1 verwiesen.

* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 1 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 31. Januar zum Sonderpreis von RM. 2,— statt RM. 2,50. Enthält 18 Abb. Bestellscheine im Anzeigenteil.

suchen nach ein- bis dreistündiger Phosphateinwirkung jeweils festgestellten Resthärte-Verminderungen sind nachstehend in einem Diagramm vereinigt.



Wir führten nun zur Angleichung an die tatsächlichen Verhältnisse der Wasserreinigung eine Reihe von Versuchen mit fließendem Wasser aus. Hierbei wurde Rohwasser von im Mittel $9,5^{\circ}$ Härte auf 90° vorgewärmt und durch eine Reihe von hintereinandergeschalteten Bechergläsern geleitet. Im ersten Becherglas wurden wechselnde Mengen Na_2O Natronlauge, im dritten Becherglas nach vierständiger Reaktionsdauer Phosphat bzw. Phosphorsäure, entsprechend der vorhandenen Resthärte, zugesetzt. Nach zweistündiger Reaktion wurde das enthärtete Wasser durch Kies filtriert. Jeder Versuch dauerte 30 h.

Die Versuche zeigten, daß das Phosphat bzw. Phosphorsäure die Resthärte unter den durch Alkali allein erzielten Wert herabdrückt. Die prozentuale Verbesserung fällt (steigt) jedoch, ebenso wie bei den Versuchen mit stehendem Wasser, mit zunehmenden (abnehmenden) Alkaliüberschüssen. Daher ist auch die prozentuale, verbesserte Wirkung der Phosphorsäure größer als die des Trinatriumphosphates. Während aber bei den Versuchen mit niedriger Alkalität das Trinatriumphosphat eine um 20% niedrigere Resthärte als freie Phosphorsäure hervorruft, zeigen die bei höherer Alkalität ausgeführten Versuche, daß praktisch fast kein Unterschied mehr zwischen den durch beide Reagenzien erzielten Resthärten besteht (Phosphat: $0,181^{\circ}$, Phosphorsäure: $0,185^{\circ}$ Härte). Mit anderen Worten: Bei höherer Alkalität ist es gleichgültig, ob die Nachenthärtung mit Alkaliphosphat oder freier Phosphorsäure ausgeführt wird. Das letztere Verfahren hat noch den Vorteil, daß es die Natronzahl etwas herabsetzt. Allerdings muß hierbei eine genaue chemische Betriebsüberwachung gewährleistet sein.

3. Versuche im Großbetrieb.

Das Rohwasser (Durchschnittshärte $9,5^{\circ}$) wurde in der Wasserreinigung Oppau mit Kalksoda bei $90-95^{\circ}$, in Ludwigshafen mit Soda-Natronlauge bei 85° vorenhärtet. Der Zusatz des Dinatriumphosphats erfolgte abwechselnd innerhalb und hinter der Wasserreinigung, entsprechend

den jeweiligen Resthärten. Die Versuche erstreckten sich über mehrere Monate und führten zu folgenden Ergebnissen: Durch Zusatz von Phosphat innerhalb der Wasserreinigung wird die Resthärte herabgedrückt. Sie betrug in der Wasserreinigung Oppau bei Enthärtung ohne Phosphat (bzw. Einspeisung des Phosphates hinter der Wasserreinigung) $0,150^{\circ}$ bzw. $0,159^{\circ}$, im Mittel also $0,155^{\circ}$. Sie fiel, wenn 100% des nötigen Phosphates innerhalb der Wasserreinigung zugegeben wurden, auf $0,114^{\circ}$ bzw. $0,123^{\circ}$, im Mittel $0,119^{\circ}$. Die Verbesserung der Enthärtung durch Phosphat betrug somit rund 23%; bei Anwendung von 50% der notwendigen Phosphatmenge fiel die Resthärte auf $0,15^{\circ}$; die Verbesserung entsprach folglich 4%. In Ludwigshafen betrug die Härte bei Phosphatzusatz innerhalb der Wasserreinigung durchschnittlich $0,21^{\circ}$ gegenüber durchschnittlich 29° bei Enthärtung ohne Phosphat (bzw. Einspeisung des Phosphates hinter der Wasserreinigung). Die Verbesserung der Enthärtung entsprach daher rund 28%; bei den Oppauer Versuchen wurden 23% gefunden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Laboratoriumsversuche mit stehendem und fließendem Wasser sowie Versuche im Großbetrieb ausgeführt, um festzustellen, ob die mit den üblichen Enthärtungsmitteln (Kalksoda, Natronlauge usw.) erzielte Resthärte durch einen dieser Resthärte äquivalenten Zusatz von Phosphation weiter vermindert werden kann.

2. Das Phosphat drückt die Resthärte tiefer herab, als dies Alkali allein in der gleichen Zeit vermag.

3. Nach längstens einstündigem Reaktionsdauer ist das Maximum der durch Phosphat zu erzielenden Enthärtungsverbesserung erreicht; im Verlaufe weiterer Reaktionszeit tritt nur eine sehr geringfügige Abnahme der Resthärte ein.

4. Die Enthärtungsverbesserung durch Phosphat ist um so größer, je geringer die zur Vorenhärtung verwendeten Alkaliüberschüsse sind; im stehenden Wasser wurde bei einer Alkalität, entsprechend $m = 1,0$, eine Verbesserung von 60%, bei $m = 3$ eine solche von 30% und bei $m < 6$ keine Verbesserung mehr festgestellt.

5. Im praktischen Betrieb zweier Wasserreinigungen betrug die Enthärtungsverbesserung bei einer Alkalität, entsprechend einem pH-Wert von 10,4, rund 25%.

6. Auf Grund der Versuchsergebnisse empfiehlt es sich, das Phosphat nicht nach vollendeter Enthärtung hinter der Wasserreinigung, sondern bereits innerhalb der Wasserreinigung, nach Ausfällung des größten Teiles der Härtebildner durch die üblichen Enthärtungsmittel, zuzusetzen.
[A. 109.]

Versuche über die Carbonatbildung bei Bleiglätte-Glycerin-Kitt.

Von Dr. TYPEK, Berlin.

(Eingeg. 24. November 1932.)

Der in der Elektrotechnik vielfach verwandte Bleiglätte-Glycerin-Kitt bietet eine Reihe schwieriger Probleme; über einige derselben hat Stäger vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift berichtet¹⁾. Die unangenehmste Erscheinung bei der Alterung des Bleiglätte-Glycerin-Kittes ist die Carbonatbildung; der Kitt wird weiß und ganz bröckelig und weich. Stäger hat darüber auch schon einige Worte gesagt. Die vorliegenden Versuche wurden ursprünglich nicht zu dem Zwecke gemacht, den Grad der Carbonatbildung unter verschiedenen Bindungen zu ermitteln; es wurde erst später die

sehr verschiedenen starke Carbonatbildung beobachtet und konnte, da alle Versuchsdaten genau festlagen, ausgewertet werden; es mußte aber dadurch der Grad der Carbonatbildung anders, als von Stäger, gekennzeichnet werden.

Zu den Versuchen wurde ein und dieselbe Bleiglätte verwandt, und zwar gewöhnliche Handelsbleiglätte der Fa. Lindgens Söhne, nicht eine Bleiglätte besonders feinen Verteilungszustandes, wie Tegoglätt. Das Glycerin (DAB 6) hatte etwa 87% Reingehalt. Es wurden, um die beim Anrühren der Bleiglätte mit Glycerin entstehende Wärme gleichmäßig zu gestalten, jeweils 200 g Bleiglätte mit der entsprechenden Glycerinmenge — das

¹⁾ 1929, 370—379.