

Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Wasserenthärtung mittels Soda

Von Dr. E. HEINERTH, Düsseldorf, Mitteilung aus der Versuchsabteilung der Henkel-Werke

Bleichsoda bzw. Soda hatte sich in vorhergehenden Untersuchungen¹⁾ als das beste Mittel zum Enthärten für die Haushaltwäsche bestimmter Gebrauchswässer erwiesen.

Es könnte nun scheinen, daß mit dem kriegsbedingten Verschwinden der Seife aus der Waschküche und mit der Einführung synthetischer, härtebeständiger Waschmittel das Problem der Wasserenthärtung inaktuell geworden wäre. Für das Gebiet der in neutralen Bädern erfolgenden Feinwäsche mit synthetischen Waschmitteln trifft dies auch zu. Für jede alkalische Waschbehandlung, d. h. also für das weit größere und wichtigere Gebiet der Weißwäsche, bleibt jedoch die vorherige Enthärtung des Waschwassers oder des Spülwassers auch bei Einsatz synthetischer Waschmittel weiterhin erforderlich. Ganz abgesehen vom Verhalten des Waschmittels selbst, führen nämlich die zugesetzten Waschkalken zu einer Fällung der Härtebildner des Wassers und damit zu einer fortschreitenden Mineralisierung der Faser. Diese muß aber vermieden werden, da sie auf den Griff, die hygienischen Eigenschaften und die Haltbarkeit des Waschgutes von nachteiligem Einfluß ist.

Unstimmigkeiten, ja selbst gelegentliche Mißerfolge bei der Enthärtung mancher Gebrauchswässer gaben indes Veranlassung, die bisherigen Untersuchungen der Reaktion sehr verdünnter Kalksalz-Lösungen (d. h. harter Wässer) mit Soda bei der Temperatur ausströmenden Leitungswassers (12—13°) fortzusetzen und systematisch den Einfluß sämtlicher Bestandteile der natürlichen Wässer auf die Enthärtung zu studieren. Es ist dabei an SiO₂, Al-Fe-Mn-Verbindungen, Phosphate und Fluoride zu denken, aber auch an Verbindungen solcher Metalle, mit denen das Wasser auf seinem Weg von der Quelle bis zum Verbraucher in Berührung kommen kann, wie Zn, Pb, Cu, Ni, Cd, Cr. Aber auch die Verunreinigungen der zur Fällung benutzten Soda können eine wesentliche Rolle spielen und waren zu berücksichtigen, ebenso wie die Natur und die Herstellungsart der zur Durchführung der Enthärtung in praktisch tragbaren Zeiten notwendigen Kristallkeime²⁾.

Wenn auch einige wertvolle Erkenntnisse gewonnen wurden, so ist eine völlige Klärung sämtlicher aufgeworfenen Probleme noch nicht erfolgt, wie z. B. die Frage nach den vielleicht röntgenographisch aufklärbaren Unterschieden im Feinbau aktiver und inaktiver Kristallkeime, dem molekularen Zustand der gelösten Kieselsäure u. dgl. Dies bleibt zukünftigen friedlichen Jahren vorbehalten.

Es wurde zumeist mit einem harten, erfahrungsgemäß³⁾ besonders schwer zu enthärtenden Wasser mit 16° CaO- und 4° MgO-Nichtcarbonathärte bei 12—12,5° C gearbeitet. Nur für einige Versuche wurde ein Wasser gleichen Kalk- und Magnesia-Gehaltes, aber mit 15° Carbonathärte verwandt.

Herstellung der Lösungen.

a) CaCl₂- und MgCl₂-Lösungen.

Es wurde wie beschrieben⁴⁾ verfahren.

b) Lösungen mit Carbonathärte.

Statt des umständlichen Einleitens von CO₂ (deren Überschuß wieder entfernt werden muß) in Aufschwemmungen von CaCO₃ wurde die zur Erzeugung des gewünschten Gehaltes an Hydrogencarbonat und zugehöriger CO₂ errechnete Menge NaHCO₃ p. a. (Merck) und ⁿ/₁₀ HCl unter Vermeiden von Schütteln durch vorsichtiges Umschwenken im Verdünnungswasser gelöst. Die durch diese Arbeitsweise ins Wasser gelangende Menge Kochsalz erwies sich als für den Enthärtungsvorgang belanglos. Besondere Versuche zeigten, daß Enthärtungsgeschwindigkeit und -grad durch NaCl-Mengen bis zu 2 g/l nicht beeinflusst werden. Für 1° Carbonathärte sind 0,02996 g NaHCO₃, für 1 mg/l CO₂ 1,909 mg NaHCO₃ und 0,2272 ml ⁿ/₁₀ HCl auf das Liter zuzusetzen.

Analytisches.

Die Resthärten wurden in Anlehnung an die Bedingungen der Praxis ohne Filtration und ohne vorherige Neutralisation mit Salzsäure etwa gemäß DIN 8101 und DIN 8104 mittels *Boutron-Boudetscher* Seifenlösung (*Merck*) bestimmt. Doch wurde eine Verdünnung der jeweils untersuchten Wässer auch bei Härten über 12° vermieden, da sie eine Verringerung der hemmenden Magnesia Härte und somit eine unzulässige Beschleunigung der Enthärtung⁵⁾ bedeutet hätte.

Die Resthärte CaO und MgO enthaltender, mittels Soda gut enthärteter Wässer besteht in der Hauptsache⁶⁾ aus durch Soda in den in Frage kommenden Konzentrationen nicht fällbaren⁷⁾ MgO-Verbindungen. Die MgO-Härte wird bekanntlich⁸⁾ nach der Methode von *Boutron-Boudet* zu hoch gefunden. Werte von hinreichender Genauigkeit werden indes in Gegenwart von etwa 0,5—2 g/l Soda erhalten, die nach einer Enthärtung mittels 1 g/l Soda ohne weiteres anwesend sind (vgl. Tab. 1).

°dH angewandt	°dH gefunden in g/l Soda						
	0	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
10	11,7	10,7	10,1	10,1	10,1	9,2	8,0
5	6,9	5,3	5,3	4,9	4,6	4,3	4,1
2,5	3,9	3,1	3,0	2,6	2,3	2,1	2,1

Tabelle 1. Härte von MgSO₄-Lösungen nach Boutron-Boudet.

Jede Zahl ist der Durchschnitt von 2—4 gut übereinstimmenden Werten.

Dementsprechend findet man nach dieser Seifenmethode hinreichende Übereinstimmung zwischen gravimetrisch bestimmter und titrierter Resthärte (Tab. 2).

CaO-Härte	Gewichtsanalytische Werte in Grad		Titr. Härte
	MgO-Härte	Gesamt-Härte	
0,59	3,74	4,33	4,3
0,49	2,88	3,37	3,4
1,16	2,71	3,87	4,2

Tabelle 2. Vergleichende gewichtsanalytische und titrimetrische Härtebestimmung.

Enthärtungsversuche.

Es wurden stets 500 ml hartes Wasser bei 12—12,5° C mittels 1 g/l Soda aus Trona (vgl. a) in Gegenwart von 0,1 g/l CaCO₃ aus CaSO₄·2H₂O (vgl. b) enthärtet, falls nichts anderes vermerkt ist. Der Zusatz von CaCO₃ erfolgte, weil bekanntlich⁹⁾ chemisch reine Soda infolge Mangels an Calcit-Kristallkeimen nur sehr langsam enthärtet und vergleichbare Verhältnisse geschaffen werden mußten. Es ist bereits früher beschrieben worden, daß die Ausfällung des Calciumcarbonats aus daran übersättigten Lösungen seien es thermisch von der Kohlensäure befreite Calciumhydrogencarbonat-Lösungen oder mit Alkalicarbonaten, Alkali- bzw. Erdalkalihydroxyden versetzte harte Wässer) durch Zugabe von fein gepulvertem Calciumcarbonat (bzw. damit isotypen Mineralien wie Marmor oder Dolomit) oder durch Filtration über stückiges Calciumcarbonat (bzw. damit isotypen Mineralien) oder durch Berührung mit gefälltem Calciumcarbonat, das bei einer vorangegangenen Enthärtung ausgeschieden wurde, beschleunigt werden kann¹⁰⁾.

Die Chemikalien wurden in fester Form eingestreut und durch Umschwenken gelöst. Die zu enthärtende Wasserprobe wurde unmittelbar vor dem Versuch filtriert. Die Gefäße wurden mit dem jeweils benutzten Wasser gespült. Die zur Probenahme benötigte Zeit wurde als Enthärtungszeit in Rechnung gestellt. Die angegebenen Zahlen sind deutsche Härtegrade (°dH).

a) Einfluß der Soda-Sorte.

Zeit in min	Soda p. a. Merck	Soda aus Trona	Soda Nr. 1	Soda Nr. 2	Soda Nr. 3	Soda Nr. 1 auf 250° erhitzt	Soda Nr. 2 3mal umkristallisiert
0	20	20	20	20	20	20	20
3	6	6	—	—	—	—	—
5	5	5	11	6	7	12	8
10	5	5	7	5	6	7	7
15	—	—	6	5	5	6	6

Tabelle 3. Enthärtung mittels verschiedener Soda-Sorten in Gegenwart von 0,1 g/l CaO₃ aus Gips.

In Gegenwart von Calciumcarbonat enthärtet chemisch reine Soda stets gut, technische manchmal befriedigend, manchmal schlecht. Umkristallisieren der Soda in Form von 10-Hydrat verschlechtert, Erhitzen auf 250° verändert kaum. Eine unter allen Umständen gut enthärtende Soda erhält man, wenn man aus technischer Soda und technischem Hydrogencarbonat Trona (Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O) unter Beachtung der Tatsache, daß diese Verbindung nicht kongruent löslich ist, herstellt und bei 150° in Soda überführt. Auch Calcination chemisch reinen (nicht des technischen) Natriumhydrogencarbonats liefert einwandfreie Soda.

⁵⁾ Amer. Pat. 677 669 v. 2. 7. 1901; D. R. P. 402 048 v. 6. 3. 1923 (Chem. Ztrbl. 1924 II 2691); Amer. Pat. 1 653 272 v. 20. 12. 1927 (Chem. Ztrbl. 1928 I, 1218) (vor allem, S. 2, Z. 127); Schwed. Pat. 75 260 v. 10. 2. 1930 (Chem. Ztrbl. 1931 I, 2098); Dän. Pat. 47 721 v. 13. 1. 1942 (Chem. Ztrbl. 1934 I, 2635); diese Ztschr. 48, 122 [1935]; Vom Wasser, Bd. 12, S. 365 [1937]; Dän. Pat. 58 698 v. 12. 11. 1938 (Chem. Ztrbl. 1941 II, 2479); Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 31, 130 [1939]; Schwed. Pat. 228 943.

¹⁾ Diese Ztschr. 52, 392 [1939].

²⁾ Ebenda S. 394.

³⁾ Ebenda S. 395.

⁴⁾ Ebenda S. 393.

Da chemisch reine, mit Calciumcarbonat versetzte Soda stets gut enthärtet, muß die immer wieder zu beobachtende schlechte Enthärtungswirkung mancher Soda-Sorten auf Verunreinigungen zurückgeführt werden. Bei häufigen Untersuchungen⁶⁾ wurden folgende Fremdbestandteile gefunden:

1. H₂O (wechselnd je nach Aufbewahrung).
2. NaHCO₃ (bis zu einigen Prozent).
3. NaCl (bis zu 1%).
4. Na₂SO₄ (um 0,05%).
5. MgCO₃ (um 0,1%).
6. CaCO₃ (um 0,02%).
7. Al₂O₃ + Fe₂O₃ (um 0,02%).
8. HCl-unlösliche Anteile (um 0,02% beim Abrauchen mit HCl).
9. Organische Verunreinigungen (Spuren von Schmiermitteln u. dgl., selten).

Polarographisch werden in geringen Mengen meist noch Cu, Mn und Zn gefunden. Extremwerte kommen mitunter vor. Von den Verunreinigungen nach 1 und 2 kann man sich für Laborzwecke durch Erhitzen auf 150° unabhängig machen. Sie beeinträchtigen die Enthärtungswirkung nicht, höchstens durch Herabsetzung des Soda-Gehaltes, wenn sie in unzulässig großen Mengen anwesend sind. Ebenso wenig stören NaCl und Na₂SO₄. Der durchschnittliche MgCO₃-Gehalt kann bei Anwendung von 1 g/l Soda die MgO-Härte des zu enthärtenden Wassers nur ganz unwesentlich, nämlich um etwa 0,1°, erhöhen. Der CaCO₃-Gehalt ist für die Enthärtung erwünscht. Die Sesquioxide wirken nur günstig (vgl. unten d). Die HCl-unlöslichen Anteile bestehen größtenteils aus SiO₂. Sie können ebenso wie Spuren von Schmiermitteln empfindlich stören. Die Entfernung der Kieselsäure gelingt nicht durch Umkristallisation der Soda als Dekahydrat, wohl weil eine heißgesättigte Soda-Lösung viel alkalischer ist und mehr SiO₂ in Lösung halten kann als eine bei Zimmertemperatur gesättigte Soda-Mutterlauge. In mehrfach umkristallisiertem Dekahydrat wurden immer noch um 0,01% SiO₂ (Na₂CO₃ = 100) gefunden. Bei der Reinigung der Soda über Trona liegen die Verhältnisse umgekehrt: Die Mutterlauge ist soda-reicher (also alkalischer) als diese inkongruent lösliche Substanz. Dementsprechend wurde in über Trona gereinigter Soda ein um eine Zehnerpotenz niedrigerer SiO₂-Gehalt festgestellt: um 0,001%. Mercksche Soda p. a. darf höchstens 0,0025% SiO₂ enthalten⁷⁾.

b) Einfluß des Calciumcarbonats.

Es ist nicht gleichgültig, welches Material als Kristallkeim verwendet wird. Sämtliche geprüften Mineralien⁸⁾, wie Calcit, Aragonit, Dolomit, Magnesit, erwiesen sich als sehr wenig wirksam, ebenso wie Schlammkreide. Besser wirken manche Sorten gepulverten Marmors und am besten durch Fällung gewonnene Calciumcarbonate in der Calcit-Form. Kalk-Salze, die mehr als 1% MgO (CaO = 100) enthalten, liefern durch Umsetzung mit Na-, K- oder NH₄-Carbonat nur schlecht wirkendes CaCO₃, ebenso leicht lösliche Mg-freie Kalk-Salze wie Chlorid oder Nitrat. An Verunreinigungen kann das nicht

Zeit in min	CaCO ₃ aus CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaCO ₃ aus Ca(OH) ₂ (MgO-frei)	CaCO ₃ aus Ca(OH) ₂ (1,5% MgO)	CaCO ₃ aus CaCl ₂	CaCO ₃ aus Ca(NO ₃) ₂	Schlamm- kreide	Dolomit	Künstl. Magnesit ⁹⁾
0	20	20	20	20	20	20	20	20
3	6	6	14	—	—	—	—	—
5	6	6	10	16	17	16	19	20
10	5	5	5	7	10	11	17	18

Tabelle 4. Enthärtung in Gegenwart verschiedener Impfstoffe.

liegen, denn (im Gegensatz zum Chlorid oder Nitrat) gut durch Umkristallisieren zu reinigendes Calciumglykolat oder Calcium- α -naphthalinsulfonat ergab nach 3maliger Wiederholung dieser Operation durch Umsetzung mit Soda nur ziemlich inaktive Produkte. Schwerlösliche Kalk-Verbindungen, wie Ca(OH)₂ oder CaSO₄·2H₂O dagegen lassen sich, falls sie unter 1% MgO (CaO = 100) enthalten, was beim Gips wohl stets der Fall sein dürfte, in Wasser suspendiert, durch Eintragen fester Soda zu Calciumcarbonaten der größten bisher erreichten Aktivität umsetzen. Dies dürfte u. a. auch daran liegen, daß die durch Fällung löslicher Kalk-Salze mit Soda erhältlichen Carbonate gröber sind als die durch Umsetzung schwerlöslicher Kalk-Salze mit Soda gewinnbaren.

c) Einfluß der Kieselsäure.

Normale Brauchwässer enthalten durchschnittlich 9 bis 15 mg, weiche Wässer sogar 40–50 mg/l SiO₂¹⁰⁾.

⁶⁾ Vgl. auch Ullmann: Enzyklopädie der techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. 8 Berlin 1931 S. 44.

⁷⁾ E. Merck: Prüfung der chem. Reagentien auf Reinheit, 5. Aufl., Berlin 1939, S. 412.

⁸⁾ Bezogen von der Mineralienhandlung Dr. F. Krantz, Bonn.

⁹⁾ Hergestellt durch 6stündiges Erhitzen einer Mg(HCO₃)₂-Lösung unter CO₂-Druck auf 180–190°.

¹⁰⁾ F. Sierp in Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. 8, Teil 1, Berlin 1939, S. 35.

Standardwasser wurden steigende Mengen SiO₂ in Form von mit HCl neutralisierter Wasserglas-Lösung bekannten SiO₂-Gehaltes zugesetzt.

Zeit in min	mg/l SiO ₂				
	0	5	10	20	50
0	20	20	20	20	20
3	6	8	7	9	11
5	6	7	7	6	8
10	5	6	6	6	6

Tabelle 5. Enthärtung in Gegenwart von SiO₂.

Kieselsäure vermag die Enthärtung deutlich zu stören. Dieses Verhalten teilt sie mit anderen Kolloiden, z. B. Stärke¹¹⁾.

Nach diesem Befund könnte es überraschen, daß seit langem zum Wasserenthärten alkalisilicat-haltige Einweichmittel, wie z. B. Bleichsoda, mit bestem Erfolg verwandt werden. Dies ist nur scheinbar ein Widerspruch. Es stört nämlich nur die kolloide, nicht aber die lösliche Kieselsäure der Alkalisilicate. So läßt sich z. B. Wasser mit ausschließlich Nichtcarbonathärte durch Metasilicat-Soda-Gemische gut enthärten¹²⁾. Ein solches Wasser ist aber in Deutschland äußerst selten¹³⁾. Die fast stets vorhandene Carbonathärte kann, im Verein mit der zugehörigen Kohlensäure, nach $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + x\text{SiO}_2$ kolloide, also störende Kieselsäure aus Alkalisilicaten erzeugen, aber nur dann, wenn das Silicat vor der Enthärtung in Lösung geht. Dies ist regelmäßig der Fall bei Meta- und Disilicaten, während bei der Bleichsoda-Herstellung zugleich mit der Soda in Pulverform überführtes Natriumsilicat etwa der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5\text{SiO}_2$ (sog. Normalglas) sich vor allem dann erst nach der Enthärtung löst, wenn man für teilweises Wegfangen seines Alkali-Anteils durch das freilich enthärtungsmäßig inaktive, entsprechend zu dosierende Natriumhydrogencarbonat sorgt.

(Schlecht enthärtende Sorten der zahlreichen, im Handel befindlichen Bleichsoda-Typen enthielten meist entweder zu viel oder zu alkalisches Wasserglas.)

g/l SiO ₂	Na-Silicat	Lösung des Silicats erfolgt	Härte nach min			
			0	3	5	10
—	—	—	20	6	5	5
0,10	Na ₂ O·3,5SiO ₂ ·4H ₂ O	langsam	20	5	5	5
0,13	Na ₂ O·3,5SiO ₂ ·4H ₂ O	langsam	20	6	5	5
1,0	Na ₂ O·3,5SiO ₂ ·4H ₂ O	langsam	20	6	5	5
0,13	Na ₂ O·2SiO ₂ ·xH ₂ O	sofort	20	10	10	10
1,0	Na ₂ O·2SiO ₂ ·xH ₂ O	sofort	20	10	10	10

Tabelle 6. Enthärtung in Gegenwart von Natriumsilicat.

Wasser mit 16° CaO-, 4° MgO- und 15° Carbonat-Härte.

Mit Sicherheit gut enthärtende Bleichsoda läßt sich indes unter Verwendung des auch in technischem Maßstab gewonnenen Silicats etwa der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erzeugen¹³⁾, das erst nach der Enthärtung in Lösung geht und dann seine adsorptiven Eigenschaften¹⁴⁾ im bekanntlich länger dauernden Einweichprozeß voll zur Auswirkung bringen kann. Sein Verhalten bei der Enthärtung sei mit dem eines rasch löslichen Silicats etwa der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ verglichen.

Zur Bekräftigung der hinsichtlich der Lösungsgeschwindigkeit der Kieselsäure gezogenen Schlüsse wurde die in Gegenwart von 0,13 g SiO₂ in Form des langsam löslichen Silicats enthärtete Lösung nach 10 min filtriert: Es fanden sich nur 1,6 mg/l SiO₂ von den angewandten 130, also eine verschwindend geringe Menge. Nach 4 h waren es 46 mg/l.

d) Einfluß von Aluminiumoxyd.

Der Al-Gehalt natürlicher und auch mit Al-Salzen zu Reinigungszwecken behandelter Wässer ist gering¹⁵⁾ (meist nur Bruchteile von Milligrammen).

Setzt man der zu Enthärtungszwecken verwandten Soda wasserlösliche Al-Verbindungen zu, so scheidet sich beim Ein-

¹¹⁾ D. R. P.-Anm. J. 65 752 v. 6. 10. 1939 (I. G.).

¹²⁾ R. Schmidt: Die chem. Wasserstatistik der deutschen Wasserwerke, 2. Aufl., Berlin 1941.

¹³⁾ Vgl. Ital. Pat. 397 200 v. 17. 2. 1942 (Henkel).

¹⁴⁾ Ob die erwünschte Adsorption von Fe- und Mn-Verbindungen beim Einweichen mit Bleichsoda (der Bleicheffekt) der gelösten oder der ausgeflockten Kieselsäure zuzuschreiben ist, sei hier dahingestellt.

¹⁵⁾ W. Olaszewski in Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. 8, Teil 2, Berlin 1940, S. 315.

bringen in hartes Wasser durch Wechselwirkung $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus, das aber keineswegs enthärtungshemmende Wirkungen besitzt¹⁶⁾.

Zeit in min	Keine MgO-Härte kein Al_2O_3	Kein Al_2O_3	5 mg/l Al_2O_3	10 mg/l Al_2O_3	0,1 g/l CaCO_3 kein Al_2O_3	50 mg/l SiO_2 (Tab. 5)	50 mg/l SiO_2 10 mg/l Al_2O_3	50 mg/l SiO_2 5 mg/l Al_2O_3	Na_2CO_3 10 H_2O (vgl. Tab. 3) 10 mg/l Al_2O_3	10 mg/l Al_2O_3 kein CaCO_3
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	16	20	20	20	20	20	20	20	20	20
3	3	17	9	6	6	11	7	7	7	—
5	2	15	6	5	5	8	6	6	6	—
10	2	13	4	4	5	6	5	5	5	—
15	2	6	4	3	5	—	—	—	—	17

Tabelle 7. Enthärtung in Gegenwart von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und nur 0,05 g/l CaCO_3 aus Gips.

In Abwesenheit von MgO-Salzen geht die Enthärtung mit 0,05 g/l CaCO_3 rasch vonstatten (Spalte 1), 4⁰ zusätzliche MgO-Härte stören (Spalte 2). Diese Störung kann man durch 5 oder besser durch 10 mg/l Al_2O_3 aufheben (Spalte 3 und 4) oder durch Verdoppelung des CaCO_3 -Zusatzes ohne einen solchen an Al_2O_3 (Spalte 5). Die Hemmung durch SiO_2 (Spalte 6) kann man durch relativ wenig Al_2O_3 beseitigen (Spalte 7 und 8). Schlecht enthärtendes Soda-Dekahydrat läßt sich durch Al_2O_3 -Zugabe verbessern (Spalte 9).

Soda im Gemisch mit Al-Verbindungen allein enthärtet nur sehr langsam (Spalte 10). Wie die Werte für 15 min Enthärtungszeit in Gegenwart von 10 mg/l Al_2O_3 (Spalte 4), dartun, erfolgt durch das entstehende Aluminiumhydroxyd auch eine gewisse Magnesia-Fällung. Übrigens kann man das Aluminiumsulfat ohne weiteres durch Natriumaluminat ersetzen¹⁷⁾.

Ähnlich wie wasserlösliche Al-Verbindungen wirken ebensolche des Fe(III), Cr(III), Sn(IV) und Ti(IV):

Zeit in min	Keiner	Zusatz in mg/l				
		Cr_2O_3 (als Sulfat)	SnO_2 (als Stannat)	TiO_2 (als Sulfat)	Fe_2O_3 (als Sulfat)	
		10	5	10	10	10
0	20	20	20	20	20	20
5	15	5	6	7	7	6
10	13	4	6	6	5	5
15	6	4	4	5	5	4

Tabelle 8. Enthärtung in Gegenwart verschiedener Salze und nur 0,05 g/l CaCO_3 aus Gips.

Zusatz von Al-, Cr(III)-, Fe(III)-, Ti(IV)- und Sn(IV)-Verbindungen bewirkt besonders gutes Ausflocken und Absetzen der ausgefällten Härtebildner. Es scheint sich um kolloidchemische Wirkungen zu handeln. Die Oxydhydrate des Al, Cr(III) und Fe(III) tragen in kolloider Lösung positive¹⁸⁾, Kieselsäure¹⁹⁾ und Stärke²⁰⁾ aber negative Ladung.

Es scheinen also negativ geladene Kolloide²¹⁾ die Enthärtung zu stören und positiv geladene diesen Effekt aufzuheben. Mittels Alkali erzeugtes Zinnsäure-Sol freilich soll auch negativ geladen sein²²⁾. Trotzdem beschleunigt es die Enthärtung magnesia-haltiger Wässer.

Zeit in min	Pb (Nitrat)		Ni (Sulfat)		Cu (Sulfat)		Cd (Sulfat)		Kein Zusatz
	10 mg/l	20 mg/l	1 mg/l	5 mg/l	1 mg/l	5 mg/l	1 mg/l	5 mg/l	
0	20	20	20	20	20	20	20	20	20
3	7	7	12	12	9	9	11	13	6
5	6	6	7	8	7	8	8	10	5
10	6	5	6	6	6	7	6	9	5
15	5	5	5	5	—	6	—	—	5

Tabelle 9. Enthärtung in Gegenwart von Pb, Ni, Cu, Cd.

Zeit in min	Zn (Sulfat)		10 mg/l Al_2O_3 Zn (Sulfat)		Mn (Sulfat)		10 mg/l Al_2O_3 Mn (Sulfat)		Kein Zusatz
	1 mg/l	4 mg/l	1 mg/l	4 mg/l	1 mg/l	5 mg/l	1 mg/l	5 mg/l	
0	20	20	20	20	20	20	20	20	20
3	11	13	6	10	11	11	8	9	6
5	8	10	5	8	7	6	6	7	5
10	6	9	4	5	5	6	5	5	5
15	6	7	3	3	—	5	3	4	5

Tabelle 10. Enthärtung in Gegenwart von Zn und Mn.

e) Einfluß von Schwermetallen.

In Wasser, das längere Zeit mit Blei-, Zink- oder verzinkten Rohren, Nickel-, Messing- und Kupfer-Armaturen in

Berührung gestanden hat, ist mit der Anwesenheit von Blei-, Nickel-, Kupfer- und Zink-Verbindungen zu rechnen. Viele natürliche Wässer enthalten Mangan.

Blei stört praktisch nicht, Nickel, Kupfer und Cadmium hemmen beachtlich.

Schon 1 mg/l Zink oder Mangan hindert die Enthärtung sehr deutlich. Zusatz von Aluminiumsulfat vermag den Einfluß von 1 mg/l beider Metalle zu paralysieren, von 4 bzw. 5 mg/l aber nicht mehr ganz.

Der Enthärtungshemmung durch Mangan und Zink wird man in der Praxis wohl gelegentlich begegnen können.

Zur Erklärung der Hemmung durch Schwermetallspuren darf man vielleicht annehmen, daß die aktiven Zentren der

Zeit in min	$(\text{NaPO}_3)_6$ mg/l P_2O_5					$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mg/l P_2O_5			KH_2PO_4 mg/l P_2O_5			Kein Zusatz
	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	1,0	5,0	10,0	1,0	5,0	10,0	
0	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
3	7	9	11	18	18	—	—	17	8	11	9	6
5	6	7	10	18	18	7	15	16	8	9	9	5
10	6	7	9	17	17	6	—	14	7	9	9	5
15	5	6	7	16	17	5	14	12	6	8	8	5

Tabelle 11. Enthärtung in Phosphat-Gegenwart.

Impfkristalle mit (gegebenenfalls basischem) Schwermetallsalz-Carbonat überzogen und dadurch inaktiviert werden. In den meisten Fällen tritt sichtbare Ausflockung des sonst länger suspendiert bleibenden Calcits ein.

f) Einfluß von Phosphaten.

Grundwasser enthält meist kein Phosphat, Oberflächenwasser Bruchteile von Milligrammen im Liter²³⁾. Es ist deshalb hin und wieder mit der Anwesenheit von Phosphat zu rechnen.

Metaphosphat hemmt sehr, Pyrophosphat weniger, am wenigsten, aber immer noch deutlich, Orthophosphat, selbst in Mengen von 1 mg/l. Die Beeinträchtigung der Calcit-Kristallisation ist die Grundlage des Phosphat-Impf-Verfahrens, das die Inkrustation von Kählern u. dgl. durch Calciumcarbonat aus Wässern mit Carbonathärte verhindern soll²⁴⁾.

g) Einfluß von Fluoriden.

Fluor kommt in deutschen Wässern nur in geringen Mengen vor. Größere Fluor-Gehalte deuten auf juvenile Herkunft des

	Härte nach min				
	0	3	5	10	15
10 mg/l Seife (100%)	20	9	7	5	5
10 mg/l Sulfonat (100%)	20	10	8	6	6
10 mg/l Relatin (100%)	20	12	11	8	7
10 mg/l Mersolat (100%)	20	8	6	5	5
Wasser mit Ölspuren	20	10	8	7	7
Wasser, filtriert	20	6	5	5	5
Wasser, 10 mg Al_2O_3 /l	20	7	6	6	5
Wasser, mit 0,1 g/l CaCO_3 behandelt	20	6	5	5	5

Tabelle 12. Enthärtung von Wasser mit Verunreinigungen.

Wassers²⁵⁾. Über 0,7 mg/l sind für das Zahnwachstum schädlich²⁶⁾. Man wird deshalb in kontrollierten Trinkwässern nicht mit dem Auftreten von Fluor zu rechnen haben. Es erwies sich, daß bis zu 10 mg/l F⁻ (als Natriumfluorid) ohne Einfluß auf die Enthärtung sind.

h) Seife, Sulfonat, Mersolat, Relatin, Spuren von Öl.

Geringe Mengen von Seife, Sulfonat, vor allem von Relatin und weniger von Mersolat, hemmen die Enthärtung.

Stellt man das zu enthärtende Wasser aus Kondenswasser her, das auch nur Spuren von Öl enthält, so wird die Enthärtung sehr verzögert. Zusatz von Aluminium-Salz oder Filtration hilft meist, wenn nicht, dann Behandlung mit

¹⁶⁾ Vgl. D. R. P.-Anm. H. 167 746 v. 2. 3. 1942 (Henkel & Cie.), ausgelegt am 13. 5. 1943.

¹⁷⁾ Vgl. auch Siebert, diese Ztschr. 53, 250 (1940).

¹⁸⁾ H. Freundlich: Kapillardynamik, Bd. 2, 4. Aufl., Leipzig 1932, S. 217.

¹⁹⁾ H. Freundlich, ebenda S. 400.

²⁰⁾ H. Freundlich, ebenda S. 413.

²¹⁾ Diese Ztschr. 52, 394 (1939).

²²⁾ H. Freundlich, l. c. S. 403.

²³⁾ K. Höll: Wasseruntersuchungen, Dresden 1943, S. 29.

²⁴⁾ F. Schönaich, Wärme 63, 435 (1940); daselbst auch Literatur.

²⁵⁾ R. Kampe in Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. 8/2, Berlin 1942, S. 442.

²⁶⁾ W. Olszewski, ebenda S. 309.

0,1 mg/l Calciumcarbonat aus Gips mit nachfolgender Filtration.

Wahrscheinlich werden die Zentren der Impfkristalle, an denen das weitere Wachstum ansetzt, teilweise durch die Fremdstoffen blockiert und somit inaktiviert.

Zusammenfassung.

Die Abscheidung des Calciumcarbonats in der stabilen seifenresistenten Calcit-Form aus daran übersättigten etwa 10 Millimol Soda und wenige Millimol Kalk enthaltenden Lösungen, d. h. die Enthärtung von Gebrauchswässern mittels Soda, unterliegt mannigfachen Hemmungen.

Es wurde die Wirkung aller in Leitungswässern möglicherweise vorhandenen Bestandteile auf die Enthärtung untersucht. Die Bedingungen für einen möglichst raschen Ablauf der Enthärtung wurden festgestellt. Theoretisch am besten verläuft sie bei Verwendung möglichst kieselsäure-freier Soda unter Zusatz von 0,05—0,1 g/l feinteiligem, magnesia-freiem,

als Kristallkeim dienendem Calciumcarbonat und von 5 bis 10 mg/l Aluminiumoxyd in Form wasserlöslichen Salzes.

Der Umsetzung dieser theoretischen Erkenntnisse in die Praxis stehen noch erhebliche, außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegende Widerstände entgegen.

Eine geeignete Soda erhält man reproduzierbar durch Reinigung des technischen Produktes über Trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ein geeignetes Calciumcarbonat ebenso durch Umsetzung von in Wasser suspendiertem magnesia-freiem Ätzkalk oder Gips mit in fester Form eingestreuter Soda. Durch die genannte Soda-Calciumcarbonat-Aluminiumsalz-Mischung gelingt es, die durch Magnesia-, Kieselsäure, wenige Milligramm Mangan oder Zink im Liter und (oder) Ölsuren hervorgerufene Hemmung der Enthärtung zu beseitigen.

Die in einem kombinierten Einweich- und Enthärtungsmittel vorhandene Wasserglas-Kieselsäure stört dann die Enthärtung nicht, wenn sie als erst nach deren Vollzug in Lösung gehendes Alkalisilicat, z. B. als teilweise entwässertes Natronwasserglas etwa der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vorliegt.

Eingeg. 18. August 1944. [A. 46.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über den Einfluß des Eisens bei der Bestimmung von Ascorbinsäure.

Von Dr. M. OTT Reichsuniversität Posen und E. MEISENBURG,

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Firma Wilh. Schmitz-Scholl, Mülheim-Ruhr

Wie schon einmal in dieser Zeitschrift¹⁾ ausgeführt wurde, besteht die Möglichkeit, daß das Eisen bei der Bestimmung von Ascorbinsäure störend wirkt. Das dreiwertige Eisen setzt sich mit Ascorbinsäure unter Bildung von zweiwertigem Eisen und Dehydro-Ascorbinsäure um. Bei Anwesenheit von zweiwertigem Eisen neben Ascorbinsäure ergibt sich ein zu hoher Titrationswert bei der Bestimmung mit Dichlorphenol-Indophenol, wenn zu gleicher Zeit Oxalsäure zugegen ist; denn in deren Gegenwart entfärbt zweiwertiges Eisen wie Ascorbinsäure Dichlorphenol-Indophenol-Lösung. Da man damit rechnen muß, daß noch andere organische Säuren, die in Früchten vorkommen, ebenso wirken, wurden einige Versuchsreihen darüber angestellt.

Vorversuche mit einer durch schweflige Säure konservierten Apfelpülp zeigten, daß darin, offenbar aus Verarbeitung- oder Transportgeräten, Eisen in Lösung gegangen war, u. zw. lag das Eisen, wie erwartet werden mußte, ausschließlich in zweiwertiger Form vor. Überraschend war dagegen, daß auch nach dem Auskochen der schwefligen Säure und dem Trocknen der Pülp im Sprühturm das Eisen noch in zweiwertiger Form gefunden wurde.

Ein solches Apfelpulver diente zu den folgenden Modellversuchen. Mit 2%ig. Metaphosphorsäure wurde ein Extrakt hergestellt, der bei der Titration einen Verbrauch von $2,0 \text{ cm}^3 \text{ m}/1000$ Dichlorphenol-Indophenol hatte und diesem Extrakt wurden wechselnde Mengen Eisen (II)-Salz zugesetzt. Die Titration ergab die Werte der Tab. 1.

Zugesetztes Fe II in mg	Verbrauch der Farblösung cm^3	Verbrauch für zugesetztes Fe II cm^3	Zugesetztes Fe II wiedergefunden in mg	%
0,0	2,0	0,0	0,0	0,0
0,0538	2,5	0,5	0,0387	69,5
0,1674	3,5	1,5	0,116	69,3
0,279	5,0	3,0	0,232	83,2
0,558	8,7	6,7	0,526	94,3

Tabelle 1.

Ein entsprechender Versuch wurde mit einem metaphosphorsauren Extrakt von frischen Ebereschbeeren durchgeführt. (Tab. 2.)

Zusatz von $\text{m}/100$ Fe II cm^3	Verbrauch an $\text{m}/1000$ Dichlorphenol-Indophenol cm^3	Verbrauch für zugesetztes Fe II cm^3	Wiedergefunden Fe II %
0,0	5,80	0,0	0,0
1,0	6,45	0,65	77,4
3,0	8,10	2,30	82,2
5,0	9,70	3,90	92,8
10,0	13,40	7,60	90,5

Tabelle 2.

Um festzustellen, ob durch Oxalsäure eine bessere Erfassung des zugesetzten Eisens erfolgt, wurde zur Titration Oxalsäure beigegeben. (Tab. 3).

Titrationwert von $10 \text{ cm}^3 \text{ Fe (II)-Lösung}$ mit Oxalsäure: 8,40.

¹⁾ Diese Ztschr. 54, 170 [1941].

Zusatz von $\text{m}/1000$ Fe cm^3	Verbrauch von Dichlorphenol-Indophenol cm^3	Verbrauch für zugesetztes Fe II cm^3
0,0	5,70	0,0
5,0	9,40	3,60
10,0	13,30	7,50

Tabelle 3.

Aus diesen Zahlenreihen möchte man den Schluß ziehen, daß das zweiwertige Eisen in Anwesenheit der Fruchtsäuren der verwendeten Früchte genau so mit Dichlorphenol-Indophenol zur Reaktion gebracht wird wie durch den Zusatz von Oxalsäure. Verschiedene Beobachtungen ließen jedoch auch die Möglichkeit zu, daß die Metaphosphorsäure an der Miterfassung des Eisens die Schuld trägt. Deshalb wurde eine weitere Versuchsreihe in dieser Richtung angesetzt. (Tab. 4.)

	Verbrauch von $\text{m}/1000$ Dichlorphenol-Indophenol cm^3
1. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ m}/1000$ Fe in 2%iger HPO	1,80 sogleich Beginn des Farbumschlages
2. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ m}/1000$ Fe in 1%iger HCl nach Zusatz von 2 cm^3 gesättigter Oxalsäure-Lösung	1,80
3. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ m}/1000$ Ascorbinsäure in 1%iger HCl	1,80
4. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ m}/1000$ Ascorbinsäure und $20 \text{ cm}^3 \text{ m}/1000$ Fe in 1%iger HCl	1,80
5. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ m}/1000$ Ascorbinsäure und $20 \text{ cm}^3 \text{ m}/1000$ Fe in 2%iger HPO	3,60

Tabelle 4.

Dieser Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. In Gegenwart von Metaphosphorsäure (2%ig. Lösung) läßt sich das zweiwertige Eisen bei der Titration mit Dichlorphenolindophenol tatsächlich nicht von der Ascorbinsäure unterscheiden. In 1%iger salzsaurer Lösung von zweiwertigem Eisen dagegen tritt sofort Farbumschlag ein. Der Endpunkt ist jedoch nicht scharf, sondern „zieht“ ausgesprochen, so daß bei zu langsamer Titration Fehlanalysen entstehen können. Eine gegenseitige Beeinflussung von Eisen und Ascorbinsäure, etwa im Sinne einer Förderung der Reaktion des Eisens mit Dichlorphenol-Indophenol in Gegenwart von Ascorbinsäure, findet offenbar nicht statt. Somit ist also die Bestimmung der Ascorbinsäure in metaphosphorsauren Lösung bei Untersuchungsmaterial, das auch Eisen enthalten kann, zu verwerfen. Die Titration muß in diesen Fällen in salzsaurer Lösung vorgenommen werden. Die Konzentration der Salzsäure muß möglichst niedrig gewählt werden, weil sonst der Farbstoff zerstört wird. Bedauerlicherweise gibt die Titration der Ascorbinsäure mit Dichlorphenol-Indophenol in salzsaurer Lösung keinen so scharfen und klaren Endpunkt wie in metaphosphorsauren Lösung. Es soll daher in der nächsten Mitteilung über eine neue Methode der Bestimmung der Ascorbinsäure neben Eisen die Rede sein.

Inwieweit nun auch die Fruchtsäuren, wie Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, in ähnlichem Sinne wie Metaphosphorsäure und Oxalsäure störend wirken, soll ebenfalls in einer der nächsten Mitteilungen untersucht werden.

Eingeg. 11. April 1944. [A. 21.]