

# Über die Calciumkomplexe von Natriumhexameta- und -tripolyphosphat

Von Doz. Dr. HERMANN RUDY, Dr. HILDEGARD SCHLOESSER und Dr. RUDOLF WATZEL

Aus dem Forschungslaboratorium der Chemischen Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Ludwigshafen am Rhein

## Einleitung.

Das Unschädlichmachen der Wasserhärte ist ein altes Problem, zu dessen Lösung im Laufe der Zeit zahlreiche Methoden ausgearbeitet wurden. Wenn wir im folgenden zu einem der neuesten Verfahren Stellung nehmen, so geschieht dies einerseits zur Klarlegung der chemischen Grundlagen, andererseits aber auch, um einige irrtümliche Angaben von anderer Seite richtigzustellen.

Die als Härtebildner bekannten löslichen Calcium- und Magnesiumsalze werden auf chemischem Wege nach drei verschiedenen Verfahren unschädlich gemacht: 1. durch Ausfällen, 2. durch Austausch, 3. durch komplexe Bindung.

1. Das Ausfällen der Härtebildner geschieht hauptsächlich mit gelöschtem Kalk, Soda und Trinatriumphosphat. Es wird in großem Maßstab bei der Kesselwasserenthärtung angewandt. Im Haushalt dient zum Enthärten vor allem Soda, vielfach im Gemisch mit Natriumsilicat.

2. Die technisch weitgehend angewandte Wasserenthärtung durch Austausch der schädlichen Erdalkali-Ionen gegen die unschädlichen Natriumionen geschieht mit Hilfe anorganischer und organischer Austauschstoffe (Permutite, Invertite, Wofatite<sup>1)</sup>).

3. Das im folgenden ausführlicher behandelte Verfahren unterscheidet sich von den beiden erstgenannten grundsätzlich darin, daß die Härtebildner nicht entfernt, sondern in gelöster Form unwirksam gemacht werden.

Für dieses Verfahren kommen vor allem polymere Phosphate in Betracht. Unter ihnen steht das von Th. Graham im Jahre 1833 entdeckte glasige Natriummetaphosphat (im wesentlichen Hexametaphosphat  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ), das seit einigen Jahren mit großem Erfolg technisch verwertet wird, an erster Stelle<sup>2)</sup>. Zu erwähnen sind noch die später vorgeschlagenen Polyphosphate, insbes. das Pentanatriumtripolyphosphat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ <sup>3)</sup>. Natriumpyrophosphat wirkt weit schwächer und mindestens zum Teil andersartig (s. u.), während Orthophosphat die Härtebildner bekanntlich nur ausfällt.

Es handelt sich bei diesem 3. Vorgang um die Überführung der Calcium- und Magnesiumionen in lösliche Komplexverbindungen, was sich sehr einfach dadurch nachweisen läßt, daß die charakteristischen Ionenreaktionen der Erdalkalien (Fällung als Oxalat, Carbonat oder Seife) nach Zusatz solcher Komplexbildner ausbleiben<sup>2)</sup>. Ein derartiges Unschädlichmachen der Wasserhärte hat in der Praxis gegenüber den Fällungsverfahren vor allem den großen Vorzug, daß sich keinerlei störende Abscheidungen bilden können<sup>4)</sup>. Man hat diesen Vorgang der „Maskierung“ „Wasserweichmachung“ genannt, womit der Gegensatz zur normalen „Wasserenthärtung“ eindeutig zum Ausdruck kommt<sup>5)</sup>.

Das Komplexbildervermögen der Phosphate beschränkt sich nicht auf Erdalkalien, sondern gilt auch für Schwermetallsalze<sup>6)</sup>.

Neuerdings finden als Erdalkali- und Schwermetallkomplexbildner auch organische Verbindungen Verwendung, so z. B. die Nitrilotriessigsäure, die Äthylendiaminotetraessigsäure und andere<sup>6)</sup>.

## Erdalkalikomplexe des $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

Die Wirkungsweise der beiden Phosphate beruht auf dem Austausch von Natrium- gegen Erdalkali-Ionen unter Bildung anionischer Komplexe. Da die Magnesiumsalze in den natürlichen harten Wässern i. allg. nur eine untergeordnete Rolle spielen, kann man sich dabei auf die Betrachtung der Calciumsalze beschränken, zumal diese im großen ganzen schwerer löslich sind. An sich sind mehrere Reihen von Calciumsalzen

des  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  bzw.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  möglich, von denen jedoch bis heute nur wenige eingehender charakterisiert sind. Die vollkommen mit Calcium abgesättigten Verbindungen  $\text{Ca}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$  u.  $\text{Ca}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  sind schwer wasserlöslich und stehen hier nicht zur Erörterung. Hingegen sind Gemische aus  $\text{CaCl}_2$  oder anderen löslichen Ca-Salzen und  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  bzw.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , die den Salzen  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$  bzw.  $\text{Na}_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}$  entsprechen, (auch bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion) bereits gut wasserlöslich. Diese verhältnismäßig calciumreichen Verbindungen, die sich durch Alkohol ausfällen lassen<sup>7)</sup>, sind gegen calciumfällende Anionen indes nicht unempfindlich, vielmehr kann ein Teil des Calciums z. B. als Oxalat abgeschieden werden. Daraus ergibt sich, daß die Löslichkeit eines Calcium-natrium-hexameta- oder -tripoly-phosphats nicht als vollständige Komplexbildung gedeutet werden kann, sondern daß hier schärfere Kriterien angewandt werden müssen (s. u.).

Der aus einem klarlöslichen Gemisch aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  bzw.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  fällbare Anteil des Calciums ist um so geringer, je größer die angewandte Phosphatmenge ist, und wird bei einem bestimmten Verhältnis von Ca:P gleich Null. Daraus ist zu schließen, daß die Bildung des Komplexes — wie nicht anders zu erwarten — an ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis gebunden ist. Da die Menge des fällbaren Calciums bei konstantem Ca:P-Verhältnis mit steigender Konzentration an fallendem Anion zunimmt, steht weiter fest, daß die Calciumkomplexe merklich dissoziiert sind<sup>8)</sup>. Aus dieser Tatsache erklärt es sich wohl, daß über ihre Zusammensetzung vielfach widersprechende Angaben vorliegen. Dies ist um so erstaunlicher, als das Wichtigste darüber bereits in den grundlegenden Patenten enthalten ist und man außerdem selbst unter Anwendung einfacher Hilfsmittel verlässliche Aussagen über die Zusammensetzung machen kann, wie wir im folgenden zeigen werden.

Die den meisten polymeren Phosphaten eigene Fähigkeit, schwerlösliche Calciumsalze kolloid zu dispergieren, ist nicht mit der Bildung koordinativer Ca-Komplexe identisch; denn Dispergierung entfalten die Phosphate auch gegenüber Schwefel, Graphit u. a., mit denen sie natürlich keine chemische Bindung eingehen können. In vielen Fällen, wo die Bildung schwerlöslicher Ca-Verbindungen durch  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  bzw.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  verhindert wird bzw. abgeschiedene Calciumsalze aufgelöst werden, wird sich selbstverständlich die rein koordinative Komplexbildung von der Dispergierung nicht genau abgrenzen lassen. Doch darf daraus nicht der Schluß gezogen werden, daß z. B. die Wirkung des Natriumhexametaphosphats lediglich auf dem Dispergiervermögen beruht, wie es G. Hedrich<sup>9)</sup> getan hat. Aus der Tatsache, daß die an sich nicht schäumende Kalkseife auf Zusatz der entsprechenden Menge Natriumhexametaphosphat mindestens das gleiche, wenn nicht sogar ein besseres Wasch- und Schaumvermögen zeigt wie die gleiche Menge Natronseife in weichem Wasser, während umgekehrt durch die rein dispergierenden Mittel nur eine feine Verteilung, nicht aber eine Wasch- oder Schaumwirkung zu erreichen ist, ergibt sich ganz klar der grundsätzliche Unterschied zwischen komplexchemischer Umsetzung und kolloidchemischer Verteilung.

Die Frage, ob „lose Doppelsalze“ vorliegen<sup>10)</sup>, hat in diesem Zusammenhang keine Berechtigung; denn in der wäßrigen Lösung eines echten Doppelsalzes sind sämtliche am Bau beteiligten Ionen nachweisbar. Die einen koordinativen Komplex aufbauenden Ionen sind als solche jedoch nicht mehr nachweisbar. Da dies auch für das Reaktionsprodukt aus Ca-Ionen und  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  zutrifft, kann man nur von einem Komplex sprechen.

## Quantitativer Vergleich.

Über die Wirksamkeit („Calciumbindevermögen“) der verschiedenen Phosphate liegen zwar schon zahlenmäßige Angaben vor, doch hat sich aus verschiedenen Gründen eine Überprüfung als notwendig erwiesen. Wir haben dabei nur die gut charakterisierten Salze  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) eingehender geprüft. Das im Schrifttum erwähnte „Tetrapolyphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{13}$ “, das nach neueren Untersuchungen keine

<sup>1)</sup> Vgl. Griebach, „Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbes. auf Harzbasis“, Beih. zur Ztschr. des V.D.Ch. Nr. 31; auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 52, 215 [1939]; s. a. Richter, ebenda S. 679.

<sup>2)</sup> Hall Labor., Brit. Pat. 424 959, 425 001; Chem. Fabr. Joh. A. Benckiser G. m. b. H., D. R. P. 675 060; vgl. auch Chemiker-Ztg. 58, 677 [1934].

<sup>3)</sup> H. Huber, Z. anorg. allg. Chem. 229, 129 [1936]; diese Ztschr. 50, 323 [1937]; Z. anorg. allg. Chem. 243, 110 [1939].

<sup>4)</sup> Vgl. auch A. Volz, Melland Textilber. 16, 781 [1935].

<sup>5)</sup> R. T. Thomson, Analyst 61, 320 [1936].

<sup>6)</sup> Brit. Pat. 474 082 (I. G.).

<sup>7)</sup> K. R. Andrews u. K. Wüst, Z. anorg. allg. Chem. 237, 113 [1938]; 241, 196 [1939]; 243, 112 [1939].

<sup>8)</sup> Etwa im Sinne der „normalen Komplexe“ von H. Biltz.

<sup>9)</sup> Chemiker-Ztg. 61, 793 [1937].

<sup>10)</sup> G. Hedrich a. a. O.; A. Chwala, Melland Textilber. 22, 285 [1940]; (diese Arbeit erschien kurz vor dem Abschluß unserer Versuche).

einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch darstellt<sup>11)</sup>, wurde nur in wenigen Fällen zum Vergleich herangezogen<sup>12)</sup>. Auf die höher polymeren Phosphate wurde trotz ihres teilweise vorhandenen Calciumbindevermögens einstweilen verzichtet.

Die Kennzeichnung dieser besonderen Eigenschaft der polymeren Phosphate erfolgt i. allg. durch Bestimmung des Calciumtiters, indem man die Zahl der Calciumionen bestimmt, die unter bestimmten Bedingungen in Lösung gehalten werden. Man hat dabei zwei Möglichkeiten zu unterscheiden, nämlich die Bestimmung

- a) in Abwesenheit calciumfallender Anionen (Carbonat, Oxalat, Orthophosphat, Oleat, Stearat);
- b) in Anwesenheit solcher fallenden Anionen, deren mehr oder minder schwerlösliche Calciumverbindungen als Test für die koordinative Absättigung der Phosphate mit Ca-Ionen dienen können.

#### A. Titration in Abwesenheit fremder Anionen.

Sehr einfach ist die Titration einer vorgelegten Menge des Natriumphosphats mit einer eingestellten Calciumchloridlösung bis zur auftretenden Trübung<sup>13)</sup>, die durch die Schwerlöslichkeit von  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  bzw.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion verursacht wird und durch den Tyndall-Effekt leicht zu beobachten ist. Mit dieser Methode erhält man wohl Anhaltspunkte über die Zusammensetzung der eben noch löslichen Calciumnatriumphosphate, aber der tatsächlich komplex gebundene Anteil des Calciums läßt sich dadurch nicht quantitativ ermitteln; denn es besteht keinerlei Möglichkeit, zwischen der rein physikalischen Löslichkeit und der koordinativen Komplexbildung zu unterscheiden<sup>14)</sup>. Immerhin ist der komplex gebundene Anteil i. allg. so groß, daß die so erhaltenen Werte als relatives Maß der Komplexbildungsfähigkeit verschiedener Phosphate Bedeutung haben.

Aus den bereits vorliegenden Untersuchungen<sup>15)</sup> ging hervor, daß die Mengen Phosphat, die zum Inlöslichhalten bestimmter Calciummengen notwendig sind, vom  $p_{\text{H}}$ , der Temperatur und der Konzentration an Phosphat abhängen. Für die praktische Anwendung ist außerdem wichtig, ob der Trübungspunkt auch von der Härte des Wassers abhängt, d. h. also, ob die Zahl der P-Atome, die notwendig sind, um 1 Ca-Atom in Lösung zu halten (Ca:P-Wert), mit der angewandten Konzentration an Calciumsalz schwankt. Wir haben daher diese „unmittelbare Titration“ auch mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen durchgeführt.

Zur Ermittlung der  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit wurde in Anlehnung an Andreß u. Wüst folgendermaßen verfahren:

0,4 g des Phosphats wurden in einem Becherglas in 25 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, wobei zur ungefähren  $p_{\text{H}}$ -Einstellung einige Tropfen verd. NaOH oder HCl zugefügt wurden. Zu der Phosphatlösung wurde unter starkem Umrühren tropfenweise  $\frac{1}{2}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung zugegeben, wobei der anfangs ausfallende Niederschlag sich immer wieder löste. Da das  $p_{\text{H}}$  bei der Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  absinkt, wurde es durch Zugabe von Natronlauge immer wieder eingestellt (Lyphanstreifen<sup>16)</sup>). Als Endpunkt der Titration wurde eine Verschiebung der Trommelstellung am Pulfrich-Nephelometer um 30–40 Teile angesehen (makroskopisch ist dieser Endpunkt noch eben sichtbar). Zur Erkennung des Temperatureinflusses wurden auch Messungen bei 60° vorgenommen. Am Ende der Titration wurde der  $p_{\text{H}}$ -Wert nochmals mit Lyphanstreifen kontrolliert. Da die Auflösung des zunächst entstehenden Ca-Niederschlags bei den einzelnen Phosphaten mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgte, wurde bis zur endgültigen Ablesung stets so lange gerührt, bis die Trommelstellung konstant war.

Zur Prüfung des Ca:P-Wertes bei niedrigen Ca-Konzentrationen wurden auch  $\frac{1}{70}$ ,  $\frac{1}{140}$  und  $\frac{1}{280}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösungen (entsprechend 40°,

20° und 10° dH) titriert. In diesem Fall erwies es sich als vorteilhafter, die Phosphatlösung in die vorgelegte  $\text{CaCl}_2$ -Lösung einfließen zu lassen, weil der umgekehrte Vorgang schlecht reproduzierbar war. Je 20 cm<sup>3</sup> des harten Wassers wurden bei 20 bzw. 60° unter ständiger Einhaltung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes 8,5 mit einer 1 %igen Lösung des Phosphats so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder klar gelöst war. Die Ablesung erfolgte am Pulfrich-Nephelometer von Zeiss.

Wir verzichten auf Einzelwerte und geben im folgenden nur die daraus berechneten Durchschnittswerte für Ca:P wieder.

$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ : Im Temperaturbereich von 20–60° und bei  $p_{\text{H}}$  8,5 schwankt der Ca:P-Wert bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{280}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung um einen Mittelwert von etwa 1:3. Das heißt also: Innerhalb dieser Bereiche trübt sich eine Lösung von Natriumhexametaphosphat erst dann, wenn auf 1  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  mehr als 2 Ca-Ionen treffen. Bei 20° und niedrigen Ca-Konzentrationen liegt der Ca:P-Wert  $\epsilon$ m höchsten, nämlich etwa bei 1:2,2, bei 60° und höheren Ca-Konzentrationen nimmt er bis 1:3,5 ab ( $p_{\text{H}}$  jeweils 8,5). Bei  $p_{\text{H}}$  10 ist Ca:P etwas höher als bei  $p_{\text{H}}$  6,5.

$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : Die Abhängigkeit vom  $p_{\text{H}}$ , der Temperatur und der Ca-Konzentration verläuft beim  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wie beim  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , nur mit dem Unterschied, daß der Ca:P-Wert durchweg niedriger liegt. Das bedeutet, daß unter den angewandten Bedingungen 1 P-Atom im  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  eine etwas stärkere Belastung mit Ca-Ionen erträgt als im  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ . Außerdem ist die Verschlechterung des Ca:P-Wertes bei höheren Temperaturen und Ca-Konzentrationen verhältnismäßig stärker als beim  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ . Die günstigsten Werte liegen wiederum bei 20° und 10–20° dH, nämlich Ca:P = 1:2,9<sup>17)</sup>. Bei  $\frac{1}{2}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung und 60° ist der Ca:P-Wert etwa 1:6 ( $p_{\text{H}}$  jeweils 8,5). Mit sinkendem  $p_{\text{H}}$  nimmt auch hier der Ca:P-Wert ab.

Unsere Ergebnisse stimmen demnach im wesentlichen mit denen von Andreß u. Wüst überein, die bereits festgestellt hatten, daß der Ca:P-Wert beim  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  mit abnehmender Temperatur und steigendem  $p_{\text{H}}$  besser wird und für  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  und  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bei  $p_{\text{H}}$  10 und Zimmertemperatur etwa 1:3 beträgt<sup>18)</sup>.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ : Beim Pyrophosphat liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Es lassen sich zwar bei  $p_{\text{H}}$  7–9,5 und den oben angewandten Ca-Konzentrationen bei 20° die frisch gefällten Ca-Pyrophosphatniederschläge durch einen Überschuß von Na-Pyrophosphat wieder auflösen (Ca:P = 1:20 bis 1:40), doch sind diese Lösungen unbeständig. Bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur oder kurzem Erwärmen auf 60° scheiden sich feinblättrige Kristalle<sup>19)</sup> von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ab. Die anfängliche Klarheit der Lösung beruht also auf Übersättigung, wodurch die Bildung eines leicht löslichen Doppel- oder Komplexsalzes vorgetäuscht wird<sup>20)</sup>.

#### B. Calciumbindevermögen in Gegenwart fallender Anionen.

Will man das wirkliche Calciumbindevermögen, also die Fähigkeit zur Bildung koordinativer Ca-Komplexe, untersuchen, dann verwendet man als Indicator auf freie Ca-Ionen zweckmäßig Natriumcarbonat, -oxalat, -orthophosphat oder -seife. Durch den entstandenen Niederschlag wird dann sofort angezeigt, wann die vorgelegte Phosphatmenge koordinativ mit Ca so weit abgesättigt ist, daß eine bestimmte, dem Löslichkeitsprodukt des fällbaren Calciumsalzes entsprechende Ca-Ionenkonzentration überschritten wird. Bei ein und demselben „Bezugssystem“ kann man hierbei wiederum nach zwei Gesichtspunkten verfahren: Man bestimmt diejenige Phosphatmenge, die einmal das Ausfallen der Calciumverbindung verhindert und zum andern Male das entstandene Ca-Salz wieder in Lösung bringt<sup>21)</sup>. Da beim Auflösen schwerlöslicher Calcium-

<sup>11)</sup> K. R. Andreß u. K. Wüst, a. a. O.; P. Bonnemant u. M. Bassiere, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **20**, 8, 1879 [1938].

<sup>12)</sup> Die Darstellung des Hexameta- und Tripolyphosphats geschah, wie in Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 484 [1940] mitgeteilt. Das „Tetrapolyphosphat“ wurde nach der deutschen Patentanmeldung C 51 689 IVb/121 durch Tempern einer Schmelzmischung aus zwei Teilen  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  und einem Teil  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bei 600° und anschließendes Abschrecken gewonnen.

<sup>13)</sup> K. R. Andreß u. K. Wüst, a. a. O.; A. Chwala, Melliand Textilber. **22**, 285 [1940]. Aus dem gleichen Grund sind auch gegen die Versuchsanordnung von R. T. Thomson zum Teil Bedenken zu erheben. Analyst **61**, 320 [1936]. Ebenso vermerken die von A. Chwala<sup>14)</sup> mitgeteilten Ergebnisse, soweit sie auf diesem Wege gewonnen wurden, nicht das richtige Bild von dem wirklichen Komplexbildungsvermögen.

<sup>14)</sup> Vgl. die angeführten Patentschriften. Ferner B. H. Gilmore, J. Ind. Engng. Chem. **29**, 984 [1937]; K. R. Andreß u. K. Wüst, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 113 [1938].

<sup>15)</sup> Diese  $p_{\text{H}}$ -Genauigkeit genügt bei der sonstigen Fehlerbreite der Methode vollkommen.

<sup>17)</sup> Die hohen Ca:P-Werte bei diesen sehr verdünnten  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen rühren sicher davon her, daß hier die rein physikalische Löslichkeit des  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  verhältnismäßig stark ins Gewicht fällt.

<sup>18)</sup> Vgl. a. A. Chwala, a. a. O.

<sup>19)</sup> Diese Beobachtung ist alt. Calciumnatriumpyrophosphat hat schon Baer im Jahre 1847 isoliert (Liebig's Ann. Chem. **75**, 161 [1847]). Auch H. Rose machte ähnliche Beobachtungen (ebenda **76**, 16 [1848]). Vgl. a. B. H. Gilmore, a. a. O.

<sup>20)</sup> Dementsprechend lassen sich schwer lösliche Calciumsalze durch Natriumpyrophosphat nicht oder nur unvollkommen in Lösung bringen, R. T. Thomson, B. H. Gilmore, a. a. O.

<sup>21)</sup> Chem. Fabr. Joh. A. Benckiser G. m. b. H., D. R. P. 675 060; Hall Labor., Brit. Pat. 424 959; Chem. Werke Albert A. G., Franz. Pat. 818 116; K. Lindner, Melliand Textilber. **17**, 863 [1936]; H. Huber, diese Ztschr. **50**, 323 [1937] u. a.

verbindungen zahlreiche Nebenerscheinungen, wie z. B. der Kristallisationsgrad, die Teilchengröße u. a., eine große Rolle spielen, wird erstgenannte Versuchsanordnung bevorzugt. Doch kommt in der praktischen Anwendung der Phosphate dem Auflösen von Kalkniederschlägen eine so große Bedeutung zu, daß wir ähnlich wie B. H. Gilmore<sup>22)</sup>, der einen Vergleich zwischen Hexameta- und Pyrophosphat durchgeführt hat, mit beiden Methoden gearbeitet haben.

### 1. Verhinderung calciumhaltiger Niederschläge.

Die Abscheidung von Kalkseifen zu verhindern, ist eine außerordentlich wichtige Aufgabe für viele Vorgänge im täglichen Leben und in der Technik. Vergleichsversuchen unter Anwendung von Seife kommt also große Bedeutung zu (vgl. die Härtebestimmung im Wasser). Aus diesem Grund haben auch wir als Indicator auf freie Ca-Ionen meist die schwer lösliche Kalkseife benutzt. Von Calciumcarbonat und -phosphat haben wir ganz abgesehen, hingegen wurde das Calciumoxalat in dem einen oder anderen Fall herangezogen.

Ebenso wie bei der unter A geschilderten „unmittelbaren Titration“ ist auch das Komplexbildervermögen in Gegenwart fallender Anionen von den Arbeitsbedingungen abhängig. Wir berichten in diesem Abschnitt zunächst über die Abhängigkeit vom  $p_H$  und der Wasserhärte, während die Temperaturabhängigkeit im Abschnitt 2 beschrieben wird.

#### a) $p_H$ -Abhängigkeit des Ca-Bindevermögens.

Die Frage nach der Stabilität der Ca-Komplexe im  $p_H$ -Bereich 3–11 wurde mit Hilfe der Oxalatfällung geprüft. Und zwar haben wir dabei solche Phosphatmengen gewählt, daß nur ein Teil der Ca-Ionen komplex gebunden wurde, während der Rest in Form des einfach zu bestimmenden Oxalats ausfiel. Die Bestimmung geschah in Einzelansätzen, die sich lediglich im  $p_H$  unterschieden. Das Atomverhältnis Ca:P war in allen Fällen 1:4. Auf diese Weise erhält man unmittelbar Vergleichszahlen für das Komplexbildervermögen pro P-Atom.

Als günstig hat sich folgende Versuchsanordnung erwiesen:

Je 250 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  CaCl<sub>2</sub>-Lösung (entsprechend 40° dH) werden mit 14,7 cm<sup>3</sup> bzw. 17,5 cm<sup>3</sup> einer 5%igen Lösung von Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> bzw. Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> versetzt. (Ca:P jeweils 1:4). Zu der klaren Lösung werden je 10 cm<sup>3</sup> einer 4,5%igen Lösung von Oxalsäure (2 Äquivalente) zugefügt, dann wird mit verd. HCl bzw. NaOH das gewünschte  $p_H$  eingestellt (Lyphanstreifen), mit Ca-Oxalat geimpft und etwa 16 h bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit kaltem Wasser wird der Niederschlag in heißer verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und mit  $\frac{1}{10}$  KMnO<sub>4</sub> titriert.

Wie durch Blindversuche festgestellt wurde, genügt die Oxalatmenge von 2 Äquivalenten, um unter den angewandten Verbindungen rd. 96% des gesamten Calciums auszufällen. Die in Abb. 1 eingetragenen Werte sind entsprechend umgerechnet.

Die Reproduzierbarkeit der Methode läßt infolge der unvermeidlichen Dispergierwirkung der Phosphate (opaleszierende Filtrate!) etwas zu wünschen übrig.

Abb. 1 zeigt, daß die  $p_H$ -Abhängigkeit beim Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> nur schwach ausgeprägt ist. Immerhin ist zu erkennen, daß im schwach sauren Gebiet ein flaches Minimum vorliegt. Schärfer ausgeprägt ist dieses Minimum beim Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Im stärker sauren Gebiet überschneiden sich die Komplexbildung und der Einfluß der H-Ionen. Die

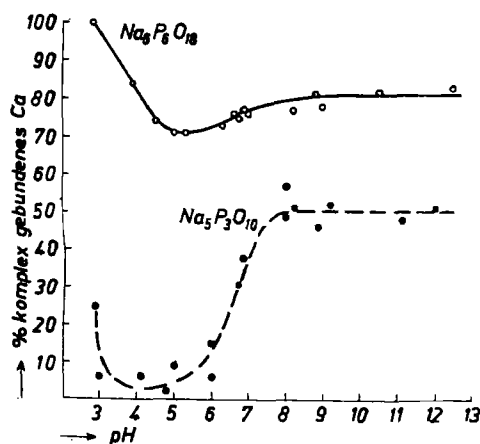


Abb. 1. Oxalatfällung bei unvollständigem Weichmachen. Ca:P = 1:4

Komplexbildung pro P-Atom ist beim Hexameta-phosphat ausgeprägter als beim Tripolyphosphat, und zwar entsprechend der nichtfällbaren Menge bei  $p_H$  8–13 etwa im Verhältnis 80:50.

Außer dem Oxalat haben wir zur Festlegung der  $p_H$ -Abhängigkeit auch die Marseiller Seife benutzt. Mit dieser Ver-

<sup>22)</sup> A. a. O.

suchsanordnung kann man allerdings nur einen engen  $p_H$ -Bereich erfassen, nämlich von etwa  $p_H$  8 aufwärts. Da Kalkseife bekanntlich keinen Schaum erzeugt, hat man in den zur Bestimmung der Wasserhärte seit langem üblichen Methoden der Schaumprüfung ein einfaches Mittel zum Nachweis freier Ca-Ionen. Im Gegensatz zur Oxalatfällung wurde also das Verhältnis von Ca zu P so variiert, daß das gesamte Ca komplex gebunden wurde.

### Versuchsanordnung:

Je 40 cm<sup>3</sup> 20° hartes Wasser (CaCl<sub>2</sub>) werden mit steigenden Mengen einer 5%igen Phosphatlösung und, je nach dem gewünschten  $p_H$ , mit Natronlauge oder Salzsäure versetzt und mit dest. Wasser auf 80 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. In einem Teil dieser Lösung wird das  $p_H$  mit der Wasserstoffelektrode ermittelt. Nun werden nach DIN-Vorschrift 8104 40 cm<sup>3</sup> der Lösung mit 4 Tropfen Seifenlösung nach *Boutron-Boudet* versetzt und 20 s gleichmäßig geschüttelt. Vollständige komplexe Bindung der Ca-Ionen ist praktisch dann erreicht, wenn ein beständiger, kleinblasiger und nicht knisternder Schaum entsteht.

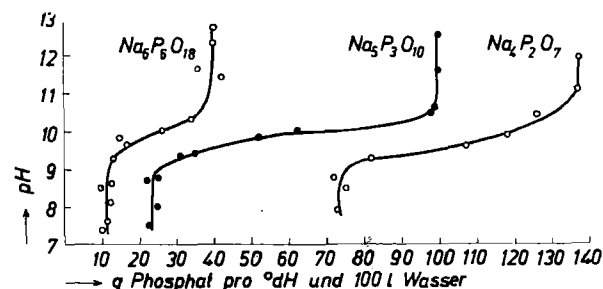


Abb. 2.  $p_H$ -Abhängigkeit beim vollständigen Wasserweichmachen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Abb. 2 zu erkennen. Man ersieht daraus die starke  $p_H$ -Abhängigkeit der drei geprüften Phosphate im  $p_H$ -Bereich von 9–11, die beim Hexametaphosphat am geringsten ist. Die Unterschiede zwischen Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> und Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> sind infolge der stärkeren  $p_H$ -Abhängigkeit des Tripolyphosphats über  $p_H$  10 sehr beträchtlich.

Zur Vervollständigung des Bildes haben wir weiterhin auch den Verlauf des Wasserweichmachens von der Anfangshärte bis zur Resthärte Null verfolgt. Dies geschah mit Hilfe der folgenden Versuchsanordnung:

Je 25 cm<sup>3</sup> eines 40° bzw. 20° harten Wassers wurden mit steigenden Mengen 5%iger Phosphatlösung versetzt, dann auf  $p_H$  8,5–8,6 bzw. 9,8–9,9 gebracht (Glaselektrode) und mit dest. Wasser auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Zur Prüfung auf Enthärtung wurden 40 cm<sup>3</sup> der Lösung mit 5 Tropfen *Boutron-Boudetscher* Seifenlösung versetzt und  $\frac{1}{2}$  min gleichmäßig durchgeschüttelt. Blieb der Schaum 5 min bestehen, so galt das Wasser als enthärtet. In den Fällen unvollständiger Enthärtung wurde mit der gleichen Seifenlösung in üblicher Weise die Resthärte titriert, wobei das  $p_H$  stets wieder auf 8,5–8,6 bzw. 9,8–9,9 gebracht wurde.

In Abb. 3a und 3b ist der Verlauf der Enthärtung eines 20° harten Wassers wiedergegeben. Die Kurven zeigen, daß die Resthärte bei steigendem Phosphatzusatz i. allg. zunächst rasch, zum Schluß aber langsamer abnimmt. Eine Ausnahme

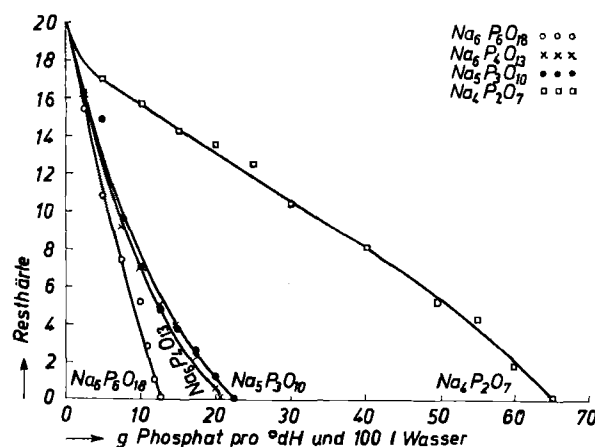


Abb. 3a. Verlauf des Wasserweichmachens bei  $p_H$  8,5.

macht  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  bei  $\text{pH}$  8,5, bei dem die Komplexbildung fast linear verläuft. Wie bei Abb. 2 zeigt sich auch hier das Hexametaphosphat als überlegen. Die  $\text{pH}$ -Abhängigkeit kommt ebenfalls zum Ausdruck. Sie ist am stärksten bei Tripolyphosphat, am schwächsten bei Metaphosphat. Derselbe Verlauf zeigt sich bei Wasser von 10° und 30° dH ( $\text{CaCl}_2$ ).

Beim Vergleich der Abb. 1, 2 und 3 fällt auf, daß die  $\text{pH}$ -Abhängigkeit im alkalischen Gebiet im Schaumversuch sehr viel größer ist als bei der Oxalatfällung. Wie dies zu erklären ist, soll einstweilen nicht erörtert werden<sup>23)</sup>.

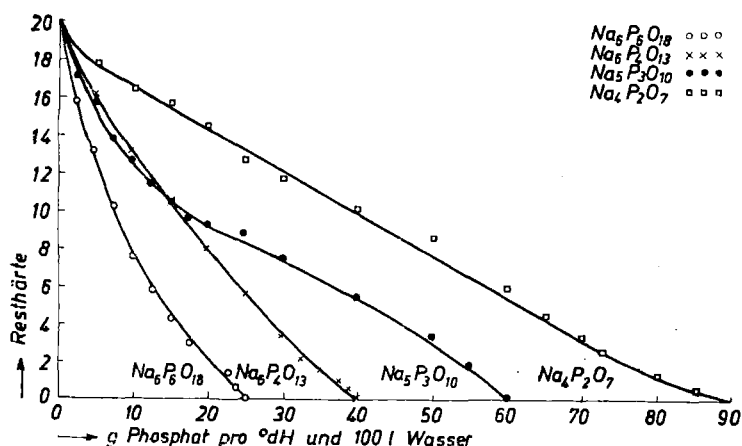


Abb. 3b. Verlauf des Wasserweichmachens bei  $\text{pH}$  9,8.

#### b) Abhängigkeit des Calciumbindevermögens von der Calciumkonzentration.

Diese Frage interessiert besonders wegen der praktischen Anwendung. Unsere diesbezüglichen Versuche haben ergeben, daß im Bereich von 10—30° dH keine besondere Abhängigkeit von der Ca-Konzentration zu beobachten ist.

#### Durchschnittswerte.

Da wir im Laufe der Zeit mit Hilfe der beiden beschriebenen Schaummethode zahlreiche Bestimmungen durchgeführt haben, die wir hier nicht einzeln aufzählen können, bringen wir in Tab. 1 eine für die Anwendung wichtige Zusammenstellung der durchschnittlichen gefundenen Werte, u. zw. geben wir die zur Bindung des in 100 l von 1° dH enthaltenen Calciums (= 1 g  $\text{CaO}$ ) notwendigen Mengen an.

Tabelle 1.  
Gramm Phosphat pro Härtegrad und 100 l bei etwa 20°.

	$\text{pH}$ 8,5—8,6	$\text{pH}$ 9,8—9,9
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ .....	11,5—12,5 <sup>24)</sup>	22,5—25 <sup>24)</sup>
$\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ .....	20—21	40—42
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .....	20—23	60—65
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .....	60—70	90,5—110

Dazu ist noch zu bemerken, daß die Werte für Hexameta- und Tripolyphosphat i. allg. gut, die für Pyrophosphat hingegen schlecht reproduzierbar sind, weil die Schaumbildung durch die großen Pyrophosphatmengen behindert wird. Da die Lösungen beim Pyrophosphat stets trüb sind, beruht die Wirkung sicher größtenteils auf Ausfällung, nicht aber auf Komplexbildung (vgl. S. 526).

Interessant ist die Gegenüberstellung des Ca:P-Verhältnisses, wenn einerseits (wie unter A) in Abwesenheit, andererseits (wie unter B) in Anwesenheit fallender Anionen bestimmt wird, wieviel Ca-Atome durch die betreffenden Phosphate in Lösung gehalten werden. In Tab. 2 sind die durch „unmittelbare Titration“ ermittelten Ca:P-Werte — soweit vorhanden — in () angeführt.

	$\text{pH}$ 8,5—8,6	$\text{pH}$ 9,8—9,9
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ .....	1:6,9 (1:2,5)	1:12,2
$\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ .....	1:9,7	1:19,5
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .....	1:10,2 (1:3)	1:26
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .....	1:27 (1:24)	1:39

Tab. 2 zeigt, daß das Komplexbildervermögen pro Phosphoratom in der Reihenfolge Hexameta-, „Tetra-

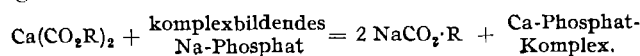
poly-, Tripolyphosphat stark fällt. Beim Pyrophosphat ist die Komplexbildungsfähigkeit in Anbetracht der ausfallenden Wirkung als gering zu bezeichnen.

Aus Tab. 2 erkennt man weiterhin einwandfrei, wie wichtig die Unterscheidung der Begriffe ist. Vollständig komplex gebunden sind unter den von uns angewandten Bedingungen die Ca-Ionen nur bei einem Ca:P-Wert von 1:7—1:10. Klare Lösungen erhält man unter den gleichen Versuchsbedingungen, aber ohne Seife, bereits bei Ca:P-Werten von 1:2,5—1:3, das heißt also, daß bei der „unmittelbaren Titration“ rund ein Drittel der zur vollständigen komplexen Bindung des Calciums erforderlichen Phosphatmenge verbraucht wird.

Die Zahlen der Tabelle 2 sind aus den Mittelwerten berechnet. Die zum Teil beobachtbaren Abweichungen ändern nichts an den grundsätzlichen Ergebnissen.

## 2. Auflösen von Kalkseife.

Kalkseife läßt sich durch Natriumhexameta- oder -tripolyphosphat in aktive Natronseife überführen, wobei das Calcium komplex gebunden wird<sup>25)</sup>. Die Reaktion kann ganz allgemein folgendermaßen formuliert werden:



So wichtig dieser Vorgang in praktischer Hinsicht auch ist, so läßt er sich doch nicht mit der gleichen Sicherheit zur Aufstellung allgemein gültiger absoluter Zahlenwerte heranziehen wie die beschriebenen Schaummethode, da die Ergebnisse auch bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen, wie Temperatur,  $\text{pH}$ , Konzentration u. a., infolge der nach dem Fällen der Kalkseife auftretenden, meist unkontrollierbaren Alterungsvorgänge beträchtlich schwanken können. Immerhin gelingt es auf diese Weise, wichtige Vergleichszahlen zu erhalten. Durch Anwendung verschiedener Temperaturen kann man gleichzeitig die Temperaturabhängigkeit des Kalkseifenlösevermögens ermitteln. Da auch der Dispersitätsgrad der Seifen sehr von der Temperatur abhängt, treten dabei allerdings gewisse Komplikationen ein, so daß die Fähigkeit zum Auflösen der Kalkseife nicht ohne weiteres als Maß für die chemische Komplexbildung aufgefaßt werden darf.

Zur Bestimmung der jeweils in Lösung gegangenen Seifenmenge kann man verschieden vorgehen. Zur ungefähren Ermittlung des Endpunktes genügt die Beobachtung mit bloßem Auge, für genauere Messungen verwendet man zweckmäßig ein optisches Instrument und mißt z. B. die Lichtdurchlässigkeit<sup>26)</sup>. Wir selbst haben uns in Anlehnung an B. H. Gilmore sowie Andress u. Wüst der nephelometrischen Methode bedient, bei der die Intensität des an den kolloidalen Kalkseifenfeuchten gestreuten Lichtes gemessen wird. Man bestimmt auf diese Weise also wie bei der Absorptionsmethode die jeweils noch vorhandene Kalkseifenmenge, während die in Natronseife umgewandelte optisch nicht in Erscheinung tritt. Wir verwendeten bei allen Messungen das Pulfrich-Nephelometer von C. Zeiss unter Vorschaltung des Rotfilters. Zur Einstellung der Temperatur diente der Höpplersche Ultrathermostat.

In Anbetracht der Beobachtung von Gilmore, daß Calciumlaurat sich für derartige Vergleichsversuche besonders gut eignet, lag es nahe, ihm den Vorzug zu geben. Daneben wurde jedoch auch die Marseiller Seife, die im wesentlichen Oleat enthält, zum Vergleich herangezogen. Die Kalkseife wurde für jeden Ansatz mit einem Überschuß an Natronseife frisch gefällt. Wir erreichen durch diesen Überschuß einerseits vollständige Fällung der Kalkseife (Massenwirkungsgesetz) und verhindern andererseits eine grobkörnige Abscheidung, da durch Natronseife bekanntlich eine gewisse Kolloiddispersierung stattfindet. Dadurch, daß schon vor Zugabe des lösenden Phosphats ein beträchtlicher Überschuß an Natronseife vorliegt, wird also die Wirkung der bei der Umsetzung entstehenden Natronseife vorweggenommen, so daß die Kolloiddispersierung sich während des Vorganges nicht wesentlich ändert. Mit Rücksicht auf die Vergleichsmöglichkeit mit den Ergebnissen anderer Autoren haben wir mit Wasser von 5° und 20° dH gearbeitet.

<sup>23)</sup> Auf alle Fälle hängt es nicht mit dem Schaumversuch an sich zusammen; denn auch in einer anderen Versuchsanordnung, bei der als Kriterium der vollständigen Weichmachung nicht das Auftreten von Schaum, sondern das Ausbleiben der Trübung durch die Kalkseife verwendet wird, ist bei  $\text{pH}$  12 ein Mehrfaches der bei  $\text{pH}$  8 ausreichenden Phosphatmenge notwendig.

<sup>24)</sup> Die Werte für das auf  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  aufgebaute Handelsprodukt „Calgon“ liegen etwas höher.

<sup>25)</sup> Beim Natriumpyrophosphat beruht die Umwandlung in Natronseife zum großen Teil auf der Bildung des schwerlöslichen Calciumnatriumpyrophosphats, also auf einer Ausfällung.

<sup>26)</sup> K. Lindner a. a. O.; vgl. a. H. Zuckert, diese Ztschr. 49, 273 [1934].

## Eichkurven:

Zur Beurteilung des Auflösungs Vorganges der Kalkseife mußte zunächst die Abhängigkeit der Trommelstellung von der vorhandenen Kalkseifenmenge (= Wasserhärte) bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden steigende Mengen  $\text{CaCl}_2$  (entsprechend 0° bis 10° dH) bei 20°, 40°, 60° und 80° mit dest. Wasser auf etwa 20 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nach Zugabe von 1 bzw. 2 cm<sup>3</sup> einer 2,2%igen ( $\frac{1}{10}$ ) Lösung von Natriumlaurat (Schuchardt) in Wasser wurde auf etwa pH 9–10 eingestellt und anschließend mit dest. Wasser auf 25 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und abgelesen. Nach der ersten Ablesung wurden einige Tropfen  $\frac{1}{10}$  NaOH zugefügt, durchgerührt und nochmals die Trübung bestimmt. Die Zugabe von NaOH hat den Zweck, die besonders bei den höheren Temperaturen beträchtliche Hydrolyse zurückzudrängen und die Abscheidung von freier Fettsäure bzw. saurer Seife zu verhindern. Diese Vorsichtsmaßregel hat sich zwar bei der Aufstellung der Eichkurven als unnötig erwiesen; denn erste und zweite Ablesung stimmten stets überein. Aber bei der Auflösung von Kalkseife durch Meta- oder Polyphosphat ist sie unerlässlich. In diesem Fall ist manchmal sogar eine weitere Zugabe von NaOH nötig, weil beim Hinzufügen der Phosphatlösung stets ein gewisser pH-Abfall eintritt. An sich wäre es theoretisch richtiger gewesen, den pH-Wert in allen Fällen konstant zu halten, um eine etwaige pH-Abhängigkeit des Kalkseifenlösevermögens auszuschalten. Da aber die Menge abgeschiedener Fettsäure bei gleichem pH von der Temperatur abhängt, haben wir in der beschriebenen Weise unabhängig vom pH für einen bestimmten Alkaliüberschuß Sorge getragen.

Zur Prüfung der Frage, wie sich der Trübungsgrad beim Stehen der frisch gefällten Kalkseife ändert, wurde jeweils nach 5 und 15 min abgelesen. Dabei ergaben sich keine Unterschiede. Der Dispersitätsgrad ändert sich also nach 5 min nur sehr langsam. (Bei den späteren Auflösungsversuchen ließen wir die Kalkseifensuspension vor der Phosphatzugabe gleichmäßig 10 min stehen.)

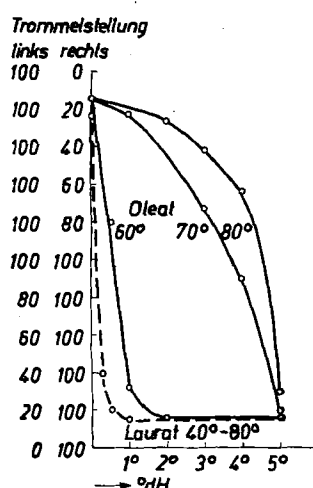


Abb. 4. Eichkurven.

Die Eichkurven (Abb. 4) zeigen, daß Na-Laurat unter diesen Bedingungen in dest. Wasser von 40–80° klar gelöst ist (Trommelstellungen  $L = 100$ ,  $R = 10-20$ ). Diese Tatsache ist wichtig zur Beurteilung des Auflösungsgrades der Kalkseife; denn wenn es sich um einen Vorgang der obigen Formulierung handelt, muß bei vollständiger Umwandlung des Calciumlaurats in Natriumlaurat und Bildung eines komplexen löslichen Calciumphosphats auch die optische Klarheit des reinen Natriumlaurats wieder erreicht werden. Wie unsere Versuche ergeben haben, ist dies tatsächlich der Fall. Demnach liegt der Endpunkt der Titration bei dieser Trommelstellung. Es hat sich aber gezeigt, daß gerade in diesem Bereich gewisse Schwankungen auftreten. Aus diesem Grund haben wir zur Berechnung der Phosphatmengen in allen Fällen die im Sprungegebiet liegende Trommelstellung  $L = 100$ ,  $R = 50$  gewählt, bei der Schwankungen vollkommen fehlen. Diese Trommelstellung entspricht beim Laurat zwischen 20° und 80° der praktisch zu vernachlässigenden Resthärte von 0,1° dH. Mit zunehmender Wasserhärte nimmt die Intensität des an der Kalkseife gebeugten Lichtes rasch zu, so daß bei 1° dH bereits das Maximum erreicht wird ( $R = 100$ ,  $L = 10-20$ ). Bei höheren Härtegraden tritt mehr oder minder starke Lichtabsorption ein, so daß die Intensität des gebrochenen Lichtes zurückgeht.

Marseiller Seife verhält sich zwar ähnlich, weicht aber infolge der sehr starken Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in mancher Beziehung von Na-Laurat ab. Bei 20° und 40° ist der Dispersitätsgrad in dest. Wasser zu gering, als daß man klare Lösungen bekäme. Ab 60° finden wir dieselben Verhältnisse wie beim Na-Laurat, d. h. die Lösung in dest. Wasser ist unter den angewandten Versuchsbedingungen (1,5 cm<sup>3</sup> der 4%igen wäßrigen Seifenlösung auf 25 cm<sup>3</sup>) klar. Bestimmt man bei 60° die Abhängigkeit des Trübungsgrades von der Härte des Wassers, dann findet man eine ähnliche Eichkurve wie beim Laurat, u. zw. entsprechen der Trommelstellung  $L = 100$ ,  $R = 50$  etwa 0,2° dH.

<sup>\*)</sup> Trommelstellung  $L = 100$ ,  $R = 0$  bedeutet: keine Lichtstreuung (dest. Wasser),  $R = 100$ ,  $L = 0$  bedeutet: maximale Lichtstreuung.

Anders ist das Bild bei 70° und 80°. Hier ist die Löslichkeit des Calciumoleats bereits so groß, daß man bis zu etwa 4° dH klare Lösungen erhält. Der Trommelstellung  $L = 100$ ,  $R = 50$  entspricht bei 70° eine Resthärte von 2,2° dH, bei 80° eine solche von 3,4° dH. Bei der Berechnung der „Wirksamkeit“ der Phosphate ist dieser Blindwert abzuziehen.

## Calciumlaurat.

Auflösen von Calciumlaurat: In einem 50-cm<sup>3</sup>-Becherglas wurden 20 cm<sup>3</sup> Wasser von 20° dH ( $\frac{1}{10}$   $\text{CaCl}_2$ ) bei der entsprechenden Temperatur mit 2 cm<sup>3</sup> der  $\frac{1}{10}$  Na-Lauratlösung versetzt, mit einigen Tropfen  $\frac{1}{10}$  NaOH auf ein pH von etwa 10 gebracht und 10 min bei dieser Temperatur stehengelassen. Dann wurde mit der 5%igen Lösung der Phosphate ( $\text{pH} \sim 10$ ) bis zur vollkommenen Klarheit titriert. Nach jedem Zusatz von Phosphat, wurde mit Hilfe weniger Tropfen  $\frac{1}{10}$  oder n-NaOH die Alkalität so eingestellt, daß etwa ausgeschiedene Fettsäure wieder in Lösung ging, wobei sich der Endpunkt an der bei weiterer NaOH-Zugabe unveränderten Trommelstellung leicht erkennen ließ. Diese fortwährende Einstellung der Alkalität ist besonders bei 70 und 80° wichtig. Der durch die Verdünnung auftretende Fehler kann vernachlässigt werden.

Trägt man die einzelnen Phosphatzusätze in Abhängigkeit von der Trommelstellung auf, so erhält man eine charakteristische Aufhellungskurve von der anfangs vollständigen Fällung bis zu der schließlich erreichten vollkommenen Klarheit. Abb. 5 zeigt den charakteristischen Verlauf einer solchen Kurve, die beim Auflösen von Na-Laurat bei 60° erhalten wurde.

Man ersieht daraus, daß die optische Klarheit des Na-Laurats in dest. Wasser vollkommen erreicht wird ( $L = 100$ ,  $R = 10-15$ ) (vgl. auch die Eichkurven). Die übrigen Kurven zeigen grundsätzlich den gleichen Verlauf. Da man zur Berechnung der relativen Wirksamkeit von  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  und  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  nicht die gesamte Kurve, sondern nur den rechten steilen Ast benötigt, haben wir der Einfachheit halber meist sogleich mit den höheren Phosphatzusätzen begonnen und etwa 4–5 Punkte dieses Astes bestimmt. Die Dauer der Titration betrug durchschnittlich 3 min. Die Titrationsergebnisse sind von den Versuchsbedingungen stark abhängig. Reproduzierbare Werte können nur dann erhalten werden, wenn alle Faktoren, wie Alter der Kalkseife, Konzentration der Lösungen, Alkalität, Temperatur und Dauer der Titration, konstant gehalten werden. Aus dieser Tatsache ergibt sich, daß unsere Zahlen niemals als Absolutwerte betrachtet werden können. Hingegen haben sie als Vergleichswerte große Bedeutung. Aus den Titrationsergebnissen für  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  bzw.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , die der Trommelstellung  $L = 100$ ,  $R = 50$  entsprechen (= 0,1° Resthärte), wurde die Phosphatmenge pro 1° dH und 100 l Wasser berechnet, d. h. diejenige Menge, die das aus 100 l Wasser von 1° dH ausfallende Calciumlaurat (= 7,83 g) unter den genannten Bedingungen wieder in Lösung bringt. Da die Seife aus 20° hartem Wasser gefällt wurde und der Härtegrad des Wassers auf den Dispersitätsgrad der Kalkseife einen gewissen Einfluß hat, der seinerseits auch den Auflösungs Vorgang beeinflusst, hat diese Größe vorläufig nur rechnerischen Wert. In Tab. 3 sind die Durchschnittswerte von je 2–3 Einzelmessungen angeführt.

Tabelle 3.

Zum Auflösen der 100 l Wasser von 1° d. H. entsprechenden Calciumlauratmenge (7,83 g) bei schwach alkalischer Reaktion notwendige Phosphatmenge in g. Dauer 3 Min.

Temperatur	40°	60°	70°	80°
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	89	29	23	19
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	—*)	68	28	19

<sup>\*)</sup> Bei 40° wurde mit  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  keine vollkommen klare Lösung erreicht, was wahrscheinlich auf teilweise Ausscheidung des Na-Laurats zurückgeht.

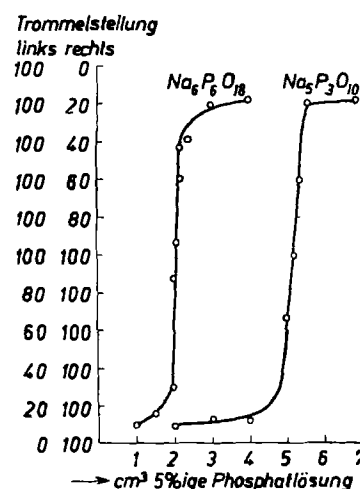


Abb. 5. Auflösen von Ca-Laurat bei 60°.



Tab. 3 zeigt, daß die Fähigkeit, Calciumlaurat aufzulösen, mit zunehmender Temperatur besser wird<sup>28)</sup>, wobei die besonders starke Temperaturabhängigkeit des  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  auffällt. Da der Einfluß der Geschwindigkeit bei unserer Versuchsanordnung praktisch ausgeschaltet ist, kann es sich bei dem in allen Fällen vorhandenen Temperaturgang nicht etwa um eine Beschleunigung des Vorganges handeln, sondern man muß annehmen, daß tatsächlich ein echtes Gleichgewicht vorliegt.

Ein ganz ähnliches Bild ergibt sich auch bei Anwendung eines 5° harten Wassers, so daß wir von einer Wiedergabe der Zahlen absehen können.

#### Calciumoleat.

Auflösen von Calciumoleat: Die Auflösung von Calciumoleat geschah nach der gleichen Versuchsanordnung wie beim Laurat. Verwendet wurden je 20 cm<sup>3</sup> 20° hartes Wasser und 1,5 cm<sup>3</sup> einer 4%igen Lösung von Marseiller Seife in Wasser. Bezüglich der Temperaturen beschränkten wir uns aus dem früher erwähnten Grund auf 60, 70 und 80°. Die Gesamtdauer des Versuchs betrug auch hier ~ 3 min. Die Auflösungskurve verläuft wie beim Laurat (Abb. 5). Wie auf Grund der Eichkurven zu erwarten, werden die Lösungen auch hier zum Schluß vollkommen klar.

Wir haben außer  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{18}$  und  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  auch  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  geprüft. Es zeigte sich indes auch hier, daß Pyrophosphat ganz aus der Reihe fällt: Die Lösungen werden niemals richtig klar und scheiden rasch kristallines Calciumnatriumpyrophosphat ab.

Zur Berechnung der für 100 l Wasser von 1° dH notwendigen Phosphatmengen, die natürlich auch hier nur rechnerischen Wert haben, wurde berücksichtigt, daß der Trommelstellung  $L = 100$ ,  $R = 50$  bei 60° eine „Resthärte“ von 0,2°, bei 70° von 2,2° und bei 80° von 3,4° dH entspricht. Die so erhaltenen Werte ergeben sich aus Tab. 4.

Tabelle 4.

Zum Auflösen der 100 l Wasser von 1° d. H. entsprechenden Calciumoleatmenge (10,76 g) bei schwach alkalischer Reaktion notwendige Phosphatmenge in g. Dauer 3 Min.

Temperatur .....	60°	70°	80°
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{18}$ .....	25	21	18
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .....	45	27	21

Zur Veranschaulichung der Werte in Tab. 3 und 4 ist die Temperaturabhängigkeit des Kalkseifenlösevermögens von  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{18}$  und  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  in Abb. 6 kurvenmäßig aufgezeichnet.

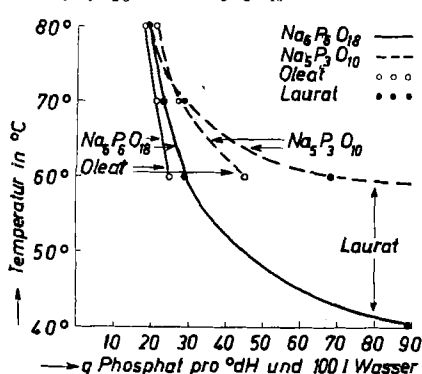


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Phosphatverbrauchs.

Versuchsanordnung ist jedoch so knapp beschrieben, daß wir keine reproduzierbaren Werte erhielten. Davon abgesehen halten wir die Anordnung für zu kompliziert; denn H. Huber verwendet stets die alkoholische Lösung von Kaliumoleat (nach Boutron u. Boudet) und bringt damit sowohl Alkohol als auch Kaliumionen in das System. Dadurch ist die Zahl der Beeinflussungsmöglichkeiten selbstverständlich größer als in dem von uns angewandten einfachen System aus Natriumphosphaten, Natronseife und Wasser. Außerdem hat H. Huber — soweit dies aus den kurzen Angaben ersichtlich ist — die beträchtliche Löslichkeit des Calciumoleats bei Temperaturen von 70° und darüber anscheinend nicht berücksichtigt. Weiter-

hin wissen wir nicht, wieweit die Abscheidung von Fettsäure durch Einhalten eines bestimmten Alkaliüberschusses vermieden wurde, da nach den Angaben nur das  $p_H$  konstant gehalten wurde. Dadurch verlieren seine Zahlen sehr an Bedeutung. Jedenfalls sind uns die Angaben, daß  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  dem  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{18}$  im Auflösen von Calciumoleat bei Temperaturen von 70—85° überlegen sei, unverständlich; denn wir haben bei streng vergleichender Arbeitsweise in zahlreichen Bestimmungen niemals eine Überlegenheit des  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  feststellen können. Wohl aber zeigen die Kurven der Abb. 6, daß das  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  dem  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{18}$  bis 80° eindeutig unterlegen ist und dessen Wirksamkeit i. allg. erst bei noch höheren Temperaturen (85—90°) erreicht.

#### Ergebnis der sämtlichen Vergleichsversuche.

Von den durch Wasserabspaltung aus Natriumorthophosphat darstellbaren, gut charakterisierten „wasserweichmachenden“ Salzen Natriumhexameta- und -tripolyphosphat besitzt Hexametaphosphat das stärkste Komplexbildervermögen gegenüber Calciumionen. Dies äußert sich besonders beim Verhindern der Calciumoxalat- und Kalkseifenfällung. Damit ist die Behauptung, daß Tripolyphosphat Calcium stärker komplex binde als Hexametaphosphat (A. Chwala<sup>30)</sup>), widerlegt. Dies gilt auch für die Angabe, daß Tripolyphosphat in „stark alkalischen Flotten“ ein größeres Bestreben zur komplexen Bindung von Ca-Ionen besitze als Natriumhexametaphosphat.

Auch beim Auflösen von Kalkseife, bei dem außer der Komplexbildung noch andere Faktoren eine gewisse Rolle spielen, nimmt die Wirksamkeit in der Reihenfolge Hexameta-, Tripolyphosphat ab. Da das Kalkseifenlösevermögen stark von der Temperatur abhängt und diese Abhängigkeit je nach dem Phosphat verschieden ausgeprägt ist, gibt es Bedingungen, unter denen zwischen Hexameta- und Tripolyphosphat nur noch geringe Unterschiede bestehen (80°).

Das als „Tetrapolyphosphat“ angesprochene Produkt, das aller Wahrscheinlichkeit nach jedoch ein Gemisch darstellt, steht bezüglich seines Calciumbindevermögens zwischen Tripoly- und Hexametaphosphat.

Pyrophosphat zeigt nur sehr geringe Neigung zur Bildung von Ca-Komplexen. Seine Wirkung beruht zum großen Teil auf der Bildung schwer löslicher Calcium- oder Calciumnatriumpyrophosphate, also auf Ausfällung.

Bezüglich des Tetrametaphosphats, von dem behauptet wird, daß es ein gutes Ca-Bindevermögen besitze<sup>31)</sup>, ist zu erwähnen, daß ein nach F. Warschauer<sup>32)</sup> dargestelltes Produkt, das nach P. Nylén<sup>33)</sup> tatsächlich ein tetrameres Metaphosphat darstellt, keinerlei Komplexwirkung zeigt, wenn man Seife als Reagens auf freie Ca-Ionen anwendet.

Ebenso hat Trimetaphosphat, wie bereits bekannt, keinerlei Ca-Bindevermögen.

#### Zusammensetzung der Calciumkomplexe.

Aus dem Verhältnis Ca:P bei der „unmittelbaren  $\text{CaCl}_2$ -Titration“ der Phosphate (vgl. Teil A) und der Analyse des aus einer solchen Lösung mit Alkohol fällbaren Calciumnatriumphosphats wurde der Schluß gezogen<sup>34)</sup>, daß die leicht löslichen Komplexe die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$  bzw.  $\text{Na}_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}$  haben. Wie oben schon betont, ist die Ca-Ionenkonzentration unter diesen Bedingungen so groß, daß von Ca-Komplexen dieser Zusammensetzung kaum gesprochen werden kann.

Ein u. E. brauchbares Kriterium dafür, bei welchem Ca:P-Verhältnis so gut wie alles Ca komplex gebunden ist, bieten die oben benutzten Schaummethoden mit Seife. Da das Löslichkeitsprodukt der Kalkseife bei Zimmertemperatur sehr niedrig ist, lassen sich noch so geringe Ca-Ionenkonzentrationen ermitteln, daß die an einen koordinativen Komplex zu stellenden Forderungen, wenn auch nicht restlos, so doch weitgehend erfüllt sind. Die Zusammensetzung des Komplexes ergibt sich aus demjenigen Verhältnis von Calcium zu Phosphat, bei dem keine Kalkseife

<sup>28)</sup> Diesen Temperaturgang des Kalkseifenlösevermögens hat bereits C. W. Tod festgestellt (Ind. Chemist 11, 270 [1935]). Das hin und wieder angegebene Wirkungsoptimum bei 70° beruht zweifellos auf sekundären Einflüssen.

<sup>29)</sup> H. Hube, a. a. O.; Franz. Pat. 818 116; Amer. Pat. 2 174 614.

<sup>30)</sup> A. Chwala: Textilhilfsmittel, J. Springer, Wien 1939, S. 78 ff.

<sup>31)</sup> A. Chwala, a. a. O. S. 80.

<sup>32)</sup> F. Warschauer, Z. anorg. allg. Chem. 36, 137 [1903].

<sup>33)</sup> P. Nylén, ebenda 229, 30 [1936].

<sup>34)</sup> K. R. Andress u. K. Wüst, a. a. O. W. D. Treatwell u. F. Leutwyler, Helv. chim. Acta 20, 931 [1937]; 21, 1450 [1938].

auftritt (siehe Tab. 2). Man erkennt, daß Ca-Ionen bei  $p_H$  8,5 und gewöhnlicher Temperatur nur dann nicht in nennenswertem Ausmaß vorhanden sind, wenn auf 1 Ca-Atom etwa 7 „P-Atome Hexametaphosphat“ oder, besser gesagt, etwa 1,25 Mol  $Na_6P_6O_{18}$  treffen. Für das Natriumtripolyphosphat müssen zur vollständigen komplexen Bindung eines Ca-Ions mehr, nämlich 10 P-Atome Tripolyphosphat = 3,3 Mol  $Na_3P_3O_{10}$  angewandt werden.

Wir halten es auf Grund dieser Tatsachen für richtig, dem Ca-Komplex des Hexametaphosphats die Zusammensetzung  $Na_4CaP_6O_{18}$  zuzuerteilen. Der experimentell gefundene Überschuß von 0,25 Mol  $Na_6P_6O_{18}$  dient dazu, die Dissoziation dieses Komplexes  $Ca^{++} + Na_6P_6O_{18} \rightleftharpoons Na_4CaP_6O_{18} + 2Na^+$  so weit zurückzudrängen, daß das Löslichkeitsprodukt der Kalkseife nicht überschritten wird. Für den Komplex des  $Na_3P_3O_{10}$  gilt dann folgerichtig die Zusammensetzung  $Ca(Na_3P_3O_{10})_2$ , wobei etwa 1,3 Mol  $Na_3P_3O_{10}$  im Überschuß notwendig sind, um die im Dissoziationsgleichgewicht vorhandene Ca-Ionenkonzentration auf das nötige Maß herabzudrücken. Dieser größere Überschuß ist so zu deuten, daß der Tripolyphosphatkomplex bei gewöhnlicher Temperatur stärker dissoziiert als der des Hexametaphosphats.

Die so ermittelte Zusammensetzung der Ca-Komplexe gilt zunächst nur für den  $p_H$ -Bereich von 8–9 und für normale Temperatur. Sie bedarf zudem noch einer weiteren experimentellen Stütze mit Hilfe anderer Methoden. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Eingeg. 31. Juli 1940.

### Nachtrag.

Nach Einsendung unseres Manuskriptes wurde die oben angezogene, damals im 1. Teil vorliegende Veröffentlichung von A. Chwala u. A. Martina durch zwei weitere Artikel ergänzt<sup>30)</sup>, aus denen wir hier einstweilen nur die folgenden interessanten Ergebnisse herausgreifen.

Das erste betrifft das Komplexbildervermögen des Natriumhexameta- und -tripoly-phosphats gegenüber Calcium-

<sup>30)</sup> Melland Textilber. 21, 464, 526 [1940].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Raman-spektralanalytische Untersuchung von Kohlenwasserstoffgemischen: Nachweis von Paraffinen und Olefinen mit gerader und verzweigter Kette

Von Dozent Dr. J. GOUBEAU und Frä. V. von SCHNEIDER

Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitäts-Laboratorium Göttingen

Unterstützt von der Max-Buchner-Forschungsstiftung

An Hand von 12 Analysenbeispielen und den Spektren zweier Dodekane wird die Anwendungsmöglichkeit der Raman-Spektralanalyse<sup>1)</sup> zum Nachweis isomerer Paraffine und Olefine nebeneinander aufgezeigt. Die Proben wurden in der üblichen Weise aufgenommen und ausgewertet<sup>1)</sup>. Nur die Analysen 1–4 und 6 mußten bei  $-50^\circ$  in einer früher von J. Goubeau u. J. Karwei<sup>2)</sup> beschriebenen Anordnung untersucht werden. Die Ergebnisse sind für die Proben mit den Kohlenwasserstoffen  $C_3$ – $C_5$  in Tabelle 1 und mit den Kohlenwasserstoffen  $C_5$  und  $C_6$  in Tabelle 2 zusammengestellt mit den Spektren der möglicherweise in ihnen enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Diese Werte wurden teilweise den besten Messungen der Literatur, teilweise eigenen Neumessungen entnommen, die dieser Arbeit am Schluß angefügt sind. Die CH-Frequenzen über  $2000\text{ cm}^{-1}$  sind als analytisch wenig bedeutungsvoll in den Tabellen weggelassen. Abweichungen von den Werten der reinen Kohlenwasserstoffe um mehrere  $\text{cm}^{-1}$  sind auf Änderungen zwischenmolekularer Kräfte und auf Meßfehler zurückzuführen. Gelegentlich erscheinen auch zwei sehr benachbarte Linien nicht mehr getrennt, so daß deren Mittelwert gemessen wurde. Die in den Klammern

angegebenen Intensitätswerte sind in allen Fällen geschätzt. Um Gehalte ungefähr ermitteln zu können, oder Gehaltsverschiebungen mit Sicherheit zu erkennen, wurden in einigen Fällen genaue Intensitätsbestimmungen mit Hilfe eines Zeißschen Spektrallinien-Photometers durchgeführt. Das dabei benutzte Verfahren wird demnächst in einer ausführlichen Arbeit über die quantitative Raman-Spektralanalyse näher beschrieben und begründet.

Bei den Proben I–IV handelt es sich um Gemische von n-Butan und Methylpropan. Diese beiden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich sehr stark in ihren Spektren, so daß n-Butan mit Hilfe seiner stärksten Linie  $835\text{ cm}^{-1}$  bis zu Gehalten von 1% mit Sicherheit nachzuweisen ist. Da bei Isobutan die stärkste Linie  $795\text{ cm}^{-1}$  mit einer schwachen n-Butanlinie koinzidiert, so müssen die etwas schwächeren Linien  $370$ ,  $1170$  und  $1325\text{ cm}^{-1}$  zum Nachweis benutzt werden. Dadurch ist die Nachweisgrenze für Isobutan zu ungefähr 2% anzunehmen. Innerhalb dieser Grenze erwies sich Probe II als reines n-Butan, während die drei übrigen sich als Gemische erwiesen, allerdings mit verschiedener Zusammensetzung. Dies zeigen die gemessenen Intensitätsverhältnisse der beiden Linien  $835\text{ k}/795\text{ k}$ : I 0,05, II 3,2, III 0,14 und IV 2,7. Da einem Intensitätsverhältnis 0,0 ein Gehalt 0 an n-Butan entspricht, so besitzt Probe I den geringsten Gehalt an

Auch bezüglich des Natriumtetrametaphosphats ist Chwala nunmehr anderer Auffassung. Während er es in seinem Buch mit dem Hexametaphosphat Seite an Seite stellte, und dem Komplexsalz (!) die Formel  $Na_2Ca(PO_3)_4$  erteilte, schreibt er nunmehr (S. 528), daß das Natriumtetrametaphosphat kein Calciumbindevermögen besitzt.

Wir bemerken dazu, daß wir Herrn Dr. Chwala bereits am 27. Juni d. J. schriftlich darauf hinwiesen, daß mehrere Angaben seines Buches unzutreffend sind. Unter anderem betonten wir damals, daß das Komplexbildervermögen des Natriumhexametaphosphats entgegen seinen Angaben besser ist als das des Natriumtripolyphosphats, und weiterhin, daß Tetrametaphosphat keinerlei Neigung zur Bildung von Calciumkomplexen besitzt. Ob Herr Dr. Chwala sein Manuskript vor oder nach Erhalt unseres Schreibens abgeschickt hat, entzieht sich einstweilen unserer Kenntnis.

Auf die übrigen Punkte der Arbeit von Chwala u. Martina werden wir andernorts Bezug nehmen.

Eingeg. 15. Oktober 1940. [A. 96.]

<sup>1)</sup> Vgl. W. Bötger: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, J. Goubeau, Raman-Spektralanalyse, Bd. III 263 ff. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1939; diese Ztschr. 51, 11 [1938].

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 40, 376 [1938].