

Warszawa, 18 października 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21976.

Kl. 85 b, 1/05.

Hall Laboratories, Inc.
(Pittsburgh, Pennsylvania, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób zmiękczenia wody, zawierającej związki wapniowe lub magnezowe.

Zgłoszono 21 sierpnia 1933 r.

Udzielono 23 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 22 sierpnia 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wody naturalne, z których zwykle wszystkie zawierają nieco wapnia albo magnezu, można podzielić na dwa rodzaje, a mianowicie na tak zwane „wody miękkie” i „wody twarde”. Wyraźnej linii granicznej między temi rodzajami nie ma, a niektóre wody stanowią stopień pośredni między wodą twardą a miękką. Naogół wody miękkie zawierają tak małe ilości wapnia i magnezu, iż pienią się bardzo łatwo po dodaniu małych ilości zwykłych mydeł z kwasów tłuszczowych. Z drugiej strony wody twarde, przede wszystkim dzięki swej większej zawartości wapnia albo magnezu, nie pienią się łatwo po dodaniu małych ilości mydła. Wapń i ma-

gnez znajdują się w tych wodach w postaci rozpuszczalnych soli, zwykle siarczanów, dwuwęglanów lub chlorków. Sole te są zjonizowane tak, iż wody zawierają stosunkowo duże stężenie wolnych jonów wapniowych albo magnezowych. Po dodaniu mydła do takich twardych wód jony wapnia lub magnezu łączą się z resztami kwasów tłuszczowych mydła, wytwarzając nierozpuszczalne mydła wapniowe lub magnezowe dopóty, aż stężenie wolnych jonów wapniowych i magnezowych osiągnie stan równowagi z temi mydłami. Wtedy po dodaniu dalszych ilości mydła powstaje piana.

Chociaż wodę zmiękcza się zwykle, aby

ją uczynić przewdatniejszą do prania, to jednakże zmiękczenie wody stosuje się również przy używaniu jej do innych potrzeb gospodarstwa domowego lub w przemyśle. Z chemicznego punktu widzenia zmiękczenie wody twardej polega na zmniejszaniu w niej stężenia wolnych jonów wapniowych albo magnezowych. Stopień zmiękczenia zależy od stopnia obniżenia stężenia wolnych jonów wapniowych albo magnezowych.

Obecnie stosowane są powszechnie trzy zwykłe sposoby zmiękczenia wody. Pierwszy sposób polega na destylacji i skraplaniu pary, przyczem z wody twardej odparowuje się wodę czystą, zanieczyszczenia zaś pozostają. Wymaga to użycia aparatu destylacyjnego i jest stosunkowo kosztowne. Drugi sposób polega na stosowaniu związków, zmiękczających wodę, zwykle węglanu sodowego, fosforanu trójsodowego, znajdującego się w sprzedaży pod rozmaitemi nazwami handlowymi, wapna sodowanego, krzemianu sodowego i t. d. Z pomocą tych związków wapno i magnez zostają przetworzone przeważnie w sole nierozpuszczalne, które się strącają i które można usunąć, jednakże przy domowym stosowaniu środków, zmiękczających wodę, osad pozostaje w zmiękczonej wodzie. Przeważnie wszystkie te związki, zmiękczające wodę, są mocno alkaliczne, a woda niemi zmiękczona staje się również bardzo alkaliczna, co jest szkodliwe przy użyciu jej do wielu celów, jak np. do użytku domowego, ponieważ woda alkaliczna działa szkodliwie na skórę ludzką oraz na włókna i materiały prane w takiej wodzie. Jeśli strącony osad pozostaje w zmiękczonej wodzie, jak się to dzieje zwykle przy domowym zastosowaniu środków, zmiękczających wodę, mydło ponownie rozpuszcza strącony osad, jak węglan lub fosforan wapniowy, oraz strąca ponownie wapń w postaci mydła wapniowego, jeśli nie zastosować dużego nadmiaru węglanu lub fosfo-

ranu sodowego. Niezbędne jest przeto przy takim zmiękczeniu wody stosowanie dużego nadmiaru środka, zmiękczającego wodę, wskutek czego zmiękczonej wodzie nadaje się znaczną alkaliczność. Osad, pozostający w wodzie, może uwięznąć w pranych materiałach oraz nadać im szorstkość. Trzecim zwykłym sposobem zmiękczenia wody jest stosowanie zeolitów, czyli sposób wymiany zasad, przyczem wodę przepuszcza się przez specjalny aparat zmiękczający, w którym sól zeolitu ulega wymianie na wapń albo magnez z wody. Proces zeolitowy wymaga posługiwania się stosunkowo drogim aparatem, wymagającym dozoru w celu regeneracji zeolitu co pewien czas.

Wykryto, że wody, zawierające wapń albo magnez, można skutecznie zmiękczać, stosując metafosforan potasowca, jak metafosforan sodowy, potasowy, litowy lub amonowy, najlepiej jednak sodowy (ze względu na jego najniższą cenę). Gwoli zwięzłości opisu, sposób według wynalazku zostanie opisany w związku z zastosowaniem metafosforanu sodowego, lecz rozumie się, że można również stosować inne metafosforany potasowców.

Wykryto, że tak skutecznie zmiękczenie wody można osiągnąć bez szkodliwego zwiększenia lub wogóle bez zwiększenia alkaliczności wody. Istotnie bowiem można otrzymywać w ten sposób obojętną wodę zmiękczoną, albo słabo kwaśną wodę zmiękczoną lub wreszcie wodę zmiękczoną o żądanym stopniu alkaliczności. Zmiękczenie można skutecznie również bez wytwarzania stałego osadu, zmętniającego wodę, przyczem można otrzymywać wodę zmiękczoną o kryształowej przejrzystości. Sposób można wykonywać bez stosowania specjalnego urządzenia, dodając wprost do wody metafosforanu sodowego lub jego roztworu. Dzięki temu sposób ten jest szczególnie korzystny w zastosowaniu domowym, a wykonawca domowy tego sposo-

bu może otrzymać zupełnie zmiękczoną wodę kryształowo przezroczystą o niezmniejszonej alkaliczności, tak iż można ją stosować bez szkody dla skóry lub materiałów.

Jeśli woda ma służyć do prania, dodaje się do niej zwykle mydła, aby zwiększyć jej zdolność oczyszczania i rozpuszczania. Poza tem tę wodę zmiękczoną można stosować do wszelkich celów, do których pożądana jest woda miękka. Do pewnych celów woda, zmiękczona metafosforanem potasowca, jest lepsza od naturalnej wody miękkiej albo od wody, zmiękczonej zwykłemi metodami, mianowicie wskutek tego, że metafosforan potasowca nadaje wodzie pewne zdolności oczyszczania oraz rozpuszczania, zwłaszcza mydeł wapniowych i magnezowych. Wodę, zawierającą metafosforan potasowca, można z powodzeniem stosować jako wodę płócną do prania materiałów, ponieważ dzięki zdolności rozpuszczania takich mydeł, rozpuszcza ona mydła wapniowe, które się mogły osadzić na materiałach podczas poprzednich zabiegów prania.

Materiałem, którym najlepiej się posługiwać, jest rozpuszczalny metafosforan sodowy, zwany czasami solą Grahama, mogący zawierać małą domieszkę pyrofosforanu sodowego, przeciwdziałającą stałej kwasowości metafosforanu sodowego. Przyjmuje się, że sól Grahama składa się głównie z sześciometafosforanu sodowego. Sześciometafosforan sodowy jest uważany za kompleks o wzorze ogólnym $Na_2(Na_4P_6O_{18})$, chociaż niektórzy autorzy przyjmują, że w kompleksie tym mogą również znajdować się sole o wzorach: $Na_5(NaP_6O_{18})$ i $Na_4(Na_2P_6O_{18})$.

Sześciometafosforan sodowy w postaci łatwo rozpuszczalnej można otrzymywać, mocno ogrzewając dwuwodorowy ortofosforan jednosodowy i nagle oziębiając stopioną masę. Szybkie ostudzenie jest prawdopodobnie niezbędne do wytworzenia soli

łatwo rozpuszczalnej. Podczas powolniejszego studzenia stopionej masy istnieje skłonność do wytwarzania innych metafosforanów sodowych, jak rozpuszczalnego trójmetafosforanu sodowego oraz trudno rozpuszczalnego jednometafosforanu sodowego. Zaleca się więc dość szybkie chłodzenie, aby otrzymać metafosforan sodowy głównie w postaci sześciometafosforanu. Pomimo, że najlepiej jest stosować sześciometafosforan sodowy, to jednak można również posługiwać się innemi metafosforanami, np. trójmetafosforanami.

Sześciometafosforan sodowy jest słabo kwaśny, wobec czego najlepiej wytwarzać go tak, by zawierał małą ilość pyrofosforanu sodowego, który jest słabo alkaliczny, aby otrzymać w ten sposób zupełnie obojętny środek do zmiękczenia wody. Dodatek małej ilości węglanu sodowego do dwuwodorowego ortofosforanu jednosodowego podczas topienia powoduje obecność równoważnej ilości pyrofosforanu sodowego w produkcie stopionym, przyczem od ilości użytego węglanu sodowego zależy obojętność lub słaba alkaliczność stopionego produktu. Kwasowość rozpuszczonego metafosforanu sodowego można również zubożać w razie potrzeby, mieszając z nim małą ilość wodorotlenku sodowego, węglanu lub półtorawęglanu sodowego, boraksu, fosforanu trójsodowego i t. d. Ilości takich czynników zubożających są stosunkowo małe, a czynnik, zmiękczaący wodę, według wynalazku składa się głównie z metafosforanu sodowego; wskutek tego, mówiąc o metafosforanie sodowym, ma się na myśli nietylko czysty metafosforan sodowy, lecz także metafosforan sodowy, zawierający małe ilości czynników, zubożających kwasy i ewentualnie inne zanieczyszczenia.

Działanie metafosforanu sodowego różni się od działania zwykłych związków, zmiękczaących wodę. Nie powstaje tu trwałe osad wapniowy, czy magnezowy.

Przypuszczalnie metafosforan sodowy zmiękcza wodę, usuwając wolne jony wapnia i magnezu przez przeprowadzenie ich w rozpuszczalne słabo zjonizowane związki lub rodniki. Następujący przegląd doświadczeń przemawia za takim wytłumaczeniem działania metafosforanu sodowego.

Jeżeli do twardej wody, zawierającej dwuwęglan wapnia, dodać odpowiednią ilość metafosforanu sodowego i następnie gotować tę wodę w celu odpędzenia dwutlenku węgla, to nie powstaje osad węglanu wapnia. Dowodzi to, że wapń wszedł w skład związku lub rodnika słabo zjonizowanego, przyczem stężenie jonów wapniowych zostało obniżone poniżej granicy, odpowiadającej równowadze węglanu wapniowego. Metafosforanu sodowego można dodać do mieszaniny wody i stałego węglanu wapniowego i rozpuścić ten węglan, otrzymując przezroczysty roztwór. Metafosforanu sodowego można dodać również do mieszaniny wody i fosforanu trójwapniowego, przyczem zachodzi to samo zjawisko, co dowodzi nadzwyczaj słabej jonizacji rozpuszczalnego związku lub rodnika, w którym wapń jest umieszczony.

Inny przykład zupełnego usunięcia wolnych jonów wapniowych i magnezowych za pomocą metafosforanu potasowcowego stanowi dodanie metafosforanu sodowego do twardej wody, do której dodano mydła, tworzącego dobrze znaną pianę (szumowiny) mydła wapniowego.

Jeśli do takiej wody dodać odpowiednią ilość metafosforanu sodowego, to spowoduje on całkowite rozpuszczenie się mydła wapniowego, uwalniając jony kwasu tłuszczowego od wapnia i czyniąc je zdolnymi do działania oczyszczającego. Dowodzi to, że jonizacja związku rozpuszczalnego, wytworzonego przez działanie metafosforanu sodowego na wapń, jest taka, iż stężenie jonów wapniowych, otrzymane w ten sposób, jest niższe od stężenia jonów wapniowych w nasyconym roztworze olejanu wapniowe-

go lub innej soli wapniowej kwasów tłuszczowych, obecnych zwykle w mydłach.

Przy zmiekczeniu wody do prania metafosforan sodowy stosuje się w ilości, wystarczającej do zadowalającego zmiekczenia wody względem mydła. Najprostszym sposobem określenia ilości metafosforanu sodowego, potrzebnej do zmiekczenia danej wody, jest proste dodawanie metafosforanu sodowego dopóty, aż woda zostanie zmiekczonej dostatecznie do danego celu. Powszechny sposób określania miękkości polega na badaniu zwykłym zapomocą mydła. Jeśli woda daje trwałą pianę po dodaniu małej ilości mydła, jest uważana za zupełnie zmiekczonej. Zresztą do pewnych celów zupełne zmiekczenie wody nie jest konieczne, gdyż pranie można uskutecznić wodą niezupełnie zmiekczonej. Istotnie przy domowym stosowaniu środków, zmiekczących wodę, gospodyni często nie dodaje ilości związku dostatecznej do zupełnego zmiekczenia, gdyż piana może nie być trwałą. A zatem jeśli nie jest zalecane dodawanie ilości metafosforanu sodowego, dostatecznej do zupełnego zmiekczenia, to można dodawać ilości mniejsze, które nie zmiekczą wody całkowicie, lecz zmiekczą ją dostatecznie do danego celu. Wskutek tego też, mówiąc o skutecznym obniżeniu stężenia jonów wapniowych, nie ma się na myśli całkowitego zmiekczenia wody, gdyż częściowe jej zmiekczenie może wystarczyć do dostatecznego obniżenia stężenia jonów wapniowych dożądanego celu.

Konsument domowy będzie stosował metafosforan sodowy dokładnie tak samo, jak stosuje wodę do prania lub fosforan trójsodowy, a mianowicie dodając ilość, która zgodnie z doświadczeniem nadaje wodzie odpowiednią własność pienienia się. Konsument przemysłowy, jak pralnie lub fabryki włókiennicze, będzie dodawał odmierzone ilości metafosforanu sodowego do odmierzonych ilości wody dopóty, aż standaryzowana próba mydła wykaże całko-

wite zmiękczenie wody. W ten sposób konsument zużyje minimalną ilość metafosforanu sodowego, potrzebną do zmiękczenia danej twardej wody.

Jako specjalny przykład, wskazujący ogólnie ilość metafosforanu sodowego, potrzebną do zmiękczenia typowej twardej wody do prania, można podać wodę miejską miasta Pittsburgha, która podczas badania wykazała w przybliżeniu 30 części wapnia oraz około 4 części magnezu w milionie części wody. Woda ta została całkowicie zmiękczona przez dodanie na 4543 litrów 1,36 kg sześciometafosforanu sodowego, zawierającego około 10% pyrofosforanu sodowego, w celu jej zasadniczego zobojętnienia.

Jednym z najważniejszych zastosowań sposobu zmięszczania wody według wynalazku jest zmięszczanie wody w stosunku do mydła, ze względu na obfite stosowanie twardych wód do celów domowych i przemysłowych. Dodatek metafosforanu sodowego nie tylko całkowicie zmięcza wodę w stosunku do mydła, tak iż zapobiega zupełnie powstawaniu nierozpuszczalnych mydeł wapniowych i magnezowych, lecz uskutecznia to zmięszczanie bez wytwarzania jakichkolwiek stałych osadów wapnia i magnezu i bez nadawania wodzie alkaliczności, jak to ma miejsce przy stosowaniu węglanu sodowego, fosforanu trójsodowego oraz krzemianu sodowego, stosowanych powszechnie, jako związki, zmięszczające wodę. Korzyści z otrzymywania doskonale zmięcczonej, kryształowo czystej obojętnej wody są zbyt oczywiste, by wymagały obszernej dyskusji. Należy prócz tego zaznaczyć, że ze względu na zdolność roztworu metafosforanu sodowego do rozpuszczania węglanu wapniowego, fosforanu trójwapniowego i krzemianu wapnia, woda zostaje tu zmięcczona w stopniu większym, niż to można osiągnąć zapomocą węglanu sodowego, fosforanu trójsodowego albo krzemianu sodowego. Wodę, zmięcczoną we-

dług wynalazku, można stosować do prania materiałów, włosów, do mycia ciała, naczyń, ścian, powierzchni malowanych lub lakierowanych i t. d., zwłaszcza, jeśli całkowite zmięcczenie osiągnięto bez niepożądanego zwiększenia alkaliczności.

Innem ważnym zastosowaniem jest płókanie bielizny w pralniach. Woda, zmięcczona sposobem według wynalazku, nie tylko spłókuje mydliny, lecz także rozpuszcza mydło wapniowe z bielizny. Jeśli pranie bielizny uskutecznia się zapomocą wody twardej lub wody niezupełnie zmięcczonej, to powstaje twarogowate mydło wapniowe, które może się przedostać do bielizny. Jak zaznaczono powyżej, roztwór metafosforanu sodowego rozpuści takie mydło wapniowe i usunie je z bielizny. A zatem woda, zmięcczona sposobem według wynalazku, również jako woda płóczna, zwłaszcza jeśli na białźnie, wyjętej z wody z prania, znajduje się mydło wapniowe, jest bardziej skuteczna przy płókanu od naturalnej wody miękkiej.

Sposób zmięszczania wody według wynalazku ma również inne zastosowania. Można np. uniknąć niedogodności, spotykanej w przemyśle blacharskim przy użyciu wody do studzenia i mycia blaszanek, naczyń blaszanych, wyjętych z kotłów ciśnieniowych. Obecnie blaszanki, wyjęte z kotłów ciśnieniowych, zanurza się do wody w celu ochłodzenia. Jeśli woda zawiera znaczne ilości dwuwęglanu wapnia, ogrzanie jej przez gorące naczynia powoduje ułatnianie się dwutlenku węgla oraz strącanie się węglanu wapniowego, osadzającego się na naczyniach i matującego ich powierzchnie. Niedogodności tej można zupełnie uniknąć, dodając do wody dostateczną ilość metafosforanu sodowego, aby zapobiec powstawaniu węglanu wapniowego, skoro woda się ogrzeje.

Inne zastosowanie znajduje sposób według wynalazku w przemyśle wytwarzania sztucznego lodu. Podczas zamarzania wody

powstają kryształy czystej wody, a dwutlenek węgla z wody zostaje odpędzony w postaci gazowej. Wskutek tego dwuwęglan wapnia, zawarty w wodzie, rozszczepia się, powodując zmętnienie lodu. Można tego uniknąć, dodając ilość metafosforanu sodowego, dostateczną do zapobieżenia powstawaniu węglanu wapniowego w lodzie.

Innym zastosowaniem sposobu zmękczenia wody według wynalazku jest zapobieganie powstawaniu oraz rozpuszczanie osadu lub kamienia w urządzeniach, rozprzodkujących gorącą wodę. Wapń, pochodzący w wodzie z rozpuszczenia stałego osadu w rurach, zostaje prawdopodobnie związany w słabo zjonizowany związek lub rodnik, który wytwarza z metafosforanem potasowca. W ten sposób do miejsca zużycia dostarczana jest woda przezroczysta i miękka, przyczem zapobiega się osadzaniu się kamienia, a kamień, już osadzony, zostaje ponownie rozpuszczony.

Powyższy szczegółowy opis dotyczy szczególnie znoszenia jonów wapniowych w twardej wodzie. Wapń jest głównym wapniowcem, tworzącym osad w większości wód twardych, chociaż często towarzyszy mu magnez. Metafosforan sodowy tworzy rozpuszczalne, słabo zjonizowane związki z magnezem, obniżając stężenie jego wolnych jonów w taki sam sposób, jak stężenie wolnych jonów wapniowych. Twardości, spowodowanej obecnością magnezu, można uniknąć w taki sam sposób, jak twardości, spowodowanej obecnością wapnia, a mianowicie przez dodanie odpowiedniej ilości metafosforanu sodowego. Zwykle metafosforanu sodowego dodaje się dopóty, aż dana poszczególna woda stanie się już miękka przy próbie na mydło, wskazującej, że dodano już dostateczną ilość metafosforanu sodowego, aby zapobiec obecności wszelkich jonów, tworzących mydło.

Wykryto, że pyrofosforan sodowy (w porównaniu z metafosforanem sodowym),

choć wywiera pewne działanie obniżające na stężenie jonów wapniowych, jednakże prawie nie działa zmiękcząco na wody, zawierające wapń. Okazało się, że do osiągnięcia skutecznego zmiękczenia wód, zawierających wapń, potrzebny jest metafosforan sodowy, ponieważ do osiągnięcia tego samego stopnia zmiękczenia potrzebaby nadmiernych ilości pyrofosforanu sodowego. Zresztą pyrofosforan sodowy wywiera znaczny wpływ zmiękczący, jeśli idzie o magnez. Pyrofosforan sodowy jest nieco alkaliczny. Zaleca się stosować małą jego ilość, to jest około 10%, zmieszaną z metafosforanem sodowym. Pyrofosforan potasowca nie tylko zabojeńtnia kwasowość metafosforanu potasowca, lecz także nieco zmiękcza wodę, zwłaszcza jeśli idzie o magnez.

Ilość pyrofosforanu potasowca lub innego środka, zabojeńtniającego kwas, jak np. wodorotlenku sodowego lub węglanu sodowego, można uregulować odpowiednio do pożądanej obojętności lub alkaliczności zmiękczonej wody. Do większości celów do metafosforanu sodowego dodaje się odczynnika, zabojeńtniającego kwas, tylko tyle, aby zapewnić obojętność lub bardzo słabą alkaliczność, ponieważ do większości celów pożądana jest woda zmiękczona, obojętna lub bardzo słabo alkaliczna.

Wykryto, że gdy alkaliczność wody jest większa, wzrasta również ilość metafosforanu sodowego, potrzebna do zmiękczenia wody. Naprzykład dana woda, która wymaga 534 g sześciometafosforanu sodowego na 4543 litrów do zmiękczenia wobec mydła przy wartości p_H wynoszącej 8.5, przy wartości $p_H = 10$ wymagała 1,32 kg tego związku do osiągnięcia podobnego stopnia zmiękczenia. To też zaleca się unikać nadmiernej alkaliczności, nie tylko wskutek tego, iż woda obojętna lub słabo alkaliczna jest najlepsza do większości celów, jak do mycia, lecz także wskutek tego, że wodę obojętną lub zaledwie słabo alka-

liczną zmiękcza się skuteczniej i ekonomiczniej sposobem niniejszym, niż wodę silnie alkaliczną.

Pomimo, że najlepiej jest stosować metafosforan sodowy, można jednak stosować inne metafosforany potasowców, jak np. metafosforan potasowy, litowy i amonowy. Wszystkie te metafosforany potasowcowe najlepiej stosować w postaci rozpuszczalnej, znanej powszechnie jako sześciometafosforany potasowcowe.

Materiał ten może być sprzedawany, jako metafosforan potasowca, zmieszany z małą ilością pyrofosforanu potasowca lub małą ilością substancji alkalicznej, jak boraksu, węglanu sodowego lub fosforanu trójsodowego, w celu zobojętnienia słabej kwasowości metafosforanu potasowca. Poza tem materiał ten może być sprzedawany w innych zestawieniach, jak np. w postaci związku do mycia (prania), zawierającego metafosforan sodowy i mydło. Stosunkowo niska alkaliczność tego związku pozwala na zastosowanie perfum, co by było niemożliwe w preparatach o większej alkaliczności.

W razie potrzeby nadfosforan sodowy można mieszać z substancją, która, rozpuszczona z nim, będzie działała jako czynnik buforowy, zabezpieczający wodę przed zbyt dużą alkalicznością. Metafosforan sodowy można np. mieszać z dwuwęglanem sodowym lub z dwuwęglanem sodowym i małą ilością węglanu sodowego, jak w półtorawęglanie sodowym, albo mieszać z fosforanem dwusodowym. Sole te będą wykazywały dobrze znane działanie buforowe, zabezpieczające wodę przed zbyt wielką kwasowością lub alkalicznością.

Chociaż reakcje chemiczne, zachodzące w sposobie według wynalazku, nie są dokładnie znane, przyjmuje się jednak, że przebiegają one zgodnie z poniższym opisem.

Następujące wyjaśnienia są zgodne z zaobserwowanymi faktami oraz są podane jako omówienie teoretyczne przypuszczal-

nego przebiegu reakcji. Oczywiście wynalazek nie ogranicza się do tego teoretycznego wyjaśnienia.

Jeśli roztworu sześciometafosforanu potasowca dodawać powoli do wody twardej, zawierającej dość wapnia, powstaje najpierw biały osad kłaczkowaty. Przypuszczalnie jest to metafosforan wapniowy, dający się wyrazić najprostszym wzorem $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Aby otrzymać metafosforan wapniowy, potrzeba dwa mole (NaPO_3) na wytworzenie 1 mola metafosforanu wapniowego. Prace doświadczalne z sześciometafosforanem sodowym dowodzą, że ma on prawdopodobnie wzór $\text{Na}_2(\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{18})$. Metafosforan wapniowy ma przypuszczalnie podobnie zbudowaną cząsteczkę, którą można wyrazić wzorem $\text{Ca}(\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18})$. Wapń, zawarty w tym wzorze w nawiasie, jonizuje się pewnie w stopniu podobnym, jak sole, złożone z metalu dwuwartościowego oraz rodnika dwuwartościowego.

W tem stadium istnieje nie tylko niedogodny osad, lecz także nie osiąga się jeszcze zupełnego zmiękczenia. Aby otrzymać zmiękczenie skuteczne, trzeba zastosować nadmiar sześciometafosforanu sodowego w stosunku do ilości, potrzebnej teoretycznie do wytworzenia metafosforanu wapniowego $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Po dodaniu nadmiaru sześciometafosforanu sodowego osad rozpuszcza się zpowrotem i woda zostaje zmiękczona, jak tego dowodzi próba z mydłem. Do ponownego rozpuszczenia osadu trzeba prawdopodobnie co najmniej jednego dodatkowego mola metafosforanu sodowego ponad ilość, wymaganą teoretycznie do związania wapnia na metafosforan wapniowy. Po wprowadzeniu tego dodatkowego metafosforanu sodowego tworzy się przypuszczalnie połączenie, odpowiadające soli $\text{Na}_2(\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18})$. Sól ta jest prawdopodobnie zjonizowana na jony sodowe oraz jon $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$. Ten ostatni rodnik jest prawdopodobnie również zjonizowany w słabym stopniu, tworząc

wolne jony wapniowe. Stopień, w jakim zachodzi jonizacja tego rodnika, zależy, zdaje się, od użytego nadmiaru metafosforanu sodowego. Dodanie trzech moli metafosforanu sodowego na 1 mol wapnia zmniejsza wodę w znacznym stopniu, przyczem zmniejsza ją w obecności węglanu wapnia, lecz nie w obecności mydła.

Dodanie jeszcze jednego mola metafosforanu sodowego, aby na 1 mol wapnia przypadało 4 mole metafosforanu sodowego, wystarcza do zmniejszenia wody, zawierającej 20 części wapnia na milion części wody przy wartości $p_H = 8,5$, lecz na tę samą ilość wapnia przy wartości $p_H = 10$ potrzeba 7 moli metafosforanu sodowego. Niniejsze doświadczenie wykazuje, że co najmniej 4 mole metafosforanu sodowego (NaPO_3) na 1 mol wapnia (Ca) stanowi minimum, aby osiągnąć zmniejszenie wody w obecności mydła.

Magnez prawdopodobnie tworzy z sześciometafosforanem sodowym również odpowiedni rodnik sprzężony, jonizujący się podobnie, jak rodnik, zawierający wapń, również w stopniu bardzo słabym; jonizację tę można usunąć zapomocą nadmiaru sześciometafosforanu sodowego, odpowiadającego nadmiarowi, potrzebnemu do usunięcia jonizacji wapnia.

Wodę, zmniejszoną sposobem według wynalazku, można uważać za nowy produkt, ponieważ może ona być zupełnie zmniejszona, a jednocześnie zawierać w roztworze ilość wapnia, wystarczającą do nadania wodzie twardości, gdyby wapń ten nie znajdował się w postaci niezjonizowanej. Zwykle, jeśli woda zawiera w roztworze 5 części wapnia na milion części wody, nie jest uważana za zupełnie miękką wobec mydeł z kwasów tłuszczowych, ponieważ zużywa (wiąże) ona część mydła, zanim wytworzy trwałą pianę. Sposobem według wynalazku można wytworzyć wodę, zawierającą w roztworze więcej niż 5 części wapnia na milion części wody, a jednocze-

śnie zupełnie zmniejszoną wobec mydeł z kwasów tłuszczowych.

Woda, zmniejszona zapomocą dodatku metafosforanu potasowca zgodnie z niniejszym wynalazkiem, wykazuje pewne inne zalety, zwłaszcza w razie użycia jej do celów oczyszczania oraz w procesach rozpuszczania. Posiada ona silniejsze własności oczyszczania, niż naturalna woda miękka. Metafosforan potasowca widocznie nadaje wodzie własności oczyszczania, czyli wywabiania plam, co jest technicznym wyrażeniem, stosowanym do oznaczenia usuwania brudu, tłuszczu i innych substancji. Potęguje on własności oczyszczające nawet wody miękkiej, tak iż można go dodawać korzystnie do wody miękkiej do prania.

Wodę, do której dodano metafosforanu potasowca, można z powodzeniem stosować zamiast wody z mydłem, jak np. do mycia butelek, wyrobów srebrnych, okien, samochodów, zatłuszczonych części metalowych i t. d.

Można ją z powodzeniem stosować do „zamaczania” w pralniach. W zwykłych pralniach brudną bieliznę wkłada się do pralki i poddaje najpierw traktowaniu wstępnemu, czyli praniu w zimnej lub letniej wodzie, zwykle słabo zalkalizowanej małą ilością odczynnika alkalicznego, jak węglanu sodowego, metakrzemianu sodowego, nieraz z małą ilością mydła. Ta obróbka stanowi tak zwane „zamoczenie” i jest stosowana do poruszenia i usunięcia najłatwiej usuwalnego brudu przed zmniejszeniem włókien zapomocą mydła podczas prania, następującego bezpośrednio po „zamoczeniu”. W większości pralni przemysłowych do zamaczania stosuje się naturalną miękką wodę lub wodę, zmniejszoną sztucznie, jak np. wodę, zmniejszoną zapomocą zeolitu. Okazało się jednak, że taka woda zmniejszona porywa dość dużo związków wapnia z bielizny, tak iż często- kroć staje się prawie twarda pod koniec

zamaczania, gdy się ją spuszcza. Wodę, potraktowaną metafosforanem potasowca, można stosować do zamaczania znacznie korzystniej, niż zwykle wody miękkie lub zmiękczone. Woda, potraktowana metafosforanem potasowca, posiada nietylko własności oczyszczania, lecz także własność rozpuszczania wapna. Sprzyja ona nietylko rozpuszczaniu związków wapniowych i brudu z bielizny, jak zwykle zmiękczona woda, lecz w ciągu całego trwania procesu zamaczania pozostaje miękka, gdyż rozpuszczony związek wapnia istnieje w niej w postaci słabo zjonizowanej.

Po skończonem zamaczaniu nigdy nie usuwa się wody całkowicie z bielizny i bielizna mokra pozostaje w pralce do następującego potem zabiegu prania. Woda, potraktowana metafosforanem potasowca, pozostająca w bieliźnie po zamoczeniu, przedostaje się do następnego stadium prania mydłem i sprzyja zmiękczeniu wody w tem stadium.

Wapń w brudnej bieliźnie istnieje często przeważnie jako mydło wapniowe, pochodzące z poprzedniego prania. Przy użyciu metafosforanu potasowca podczas moczenia, takie mydło wapniowe zostaje rozpuszczone, a bielizna idzie do prania już uwolniona od takiego mydła. Metafosforan potasowca rozpuszcza również brud, osadzony w postaci drobnych cząstek na bieliźnie.

Wodę, do której dodano metafosforanu potasowca, można z powodzeniem stosować w procesach odwapniania dzięki zdolności metafosforanu do rozpuszczania wapna. Jest ona szczególnie użyteczna w przypadku, gdy wymagane są własności odwapniania w połączeniu z działaniem oczyszczającym, jak podczas prania skór niewyprawnych i wyprawionych, potraktowanych uprzednio wapnem, oraz skór, z których pożądane jest usunięcie brudu i tłuszczu. Woda ta nietylko potęguje działanie czyszczące wody miękkiej, lecz nadaje jej

zdolność skutecznego rozpuszczania substancyj, podobnych do wapna, oraz związków wapniowych.

W powyższym opisie omówiono zmiękczenie wody wobec mydeł, zwłaszcza mydeł zwyczajnych, należących zwykle do typu mydeł z kwasów tłuszczowych, które się wiążą z wapnem, tworząc serowate mydło wapniowe. Niedawno wynaleziono mydła typu sulfonowanych alkoholi, znane pod rozmaitemi nazwami handlowymi, jak „Gardinol”, „Jgepon”, „Brilliant Avirol” i „Orous”, pieniące się w twardej wodzie. Nie zmiękczają one wody twardej, która pozostaje istotnie twarda podczas zabiegu prania i jest szorstka „w dotknięciu” pomimo wytwarzania piany. Wykryto, że wodę, zmiękczoną sposobem według wynalazku, można z powodzeniem stosować z mydłami typu sulfonowanych alkoholi, ponieważ woda ta posiada spotęgowane własności oczyszczania oraz prawdopodobnie czyni skuteczniejszymi mydła typu sulfonowanych alkoholi, zapobiegając ich wiązaniu się z wapniem. Przy użyciu mydła tego typu woda może być nie zawsze zmiękczona w takim samym stopniu, jak przy użyciu mydeł z kwasów tłuszczowych.

Chociaż powyżej opisano szereg zastosowań oraz najlepszy sposób wykonywania niniejszego wynalazku, a także wyjaśniono przypuszczalny teoretyczny przebieg zachodzących reakcyj, to jednak rozumie się, że wynalazek nie ogranicza się do tych zastosowań, ani do swej najlepszej postaci wykonania, ani do powyższego teoretycznego wyjaśnienia, lecz może być wykonywany inaczej, bez wykroczenia przez to poza ramy niniejszego wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zmiękczenia wody, zawierającej związki wapniowe lub magnezowe względnie związki wapniowe i magnezowe jednocześnie, znamienny tem, że do wody

tej dodaje się metafosforanu potasowca w ilości, dostatecznej do skutecznego obniżenia stężenia jonów wapniowych lub magnezowych.

2. Sposób zmiękczenia wód, zawierających wapń, według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się co najmniej 4 mole me-

tafosforanu sodowego ($NaPO_3$) na 1 mol wapnia (Ca) w wodzie.

Hall Laboratories, Inc.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.