(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 667 391 A2**

# (12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95101735.9**

(51) Int. Cl.[6]: **C11D 3/10**, C11D 3/08

(22) Anmeldetag: **09.02.95**

(30) Priorität: **15.02.94 DE 4404693**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
**16.08.95 Patentblatt 95/33**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE DE DK ES FR GB GR IE IT NL PT SE**

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
**Weissfrauenstrasse 9**
**D-60311 Frankfurt (DE)**

(72) Erfinder: **Kerner, Dieter, Dr.**
**Am Hexenpfad 21**
**D-63450 Hanau (DE)**
Erfinder: **Lortz, Wolfgang, Dr.**
**Feldstrasse 9**
**D-63607 Wächtersbach (DE)**
Erfinder: **Schubert, Jürgen, Dr.**
**Vincenz-Strasse 11**
**D-63579 Freigericht (DE)**
Erfinder: **Grohs, Joachim**
**Lindenstrasse 29**
**D-63594 Hasselroth (DE)**

## (54) Homogene Mischungen aus Alkalisilikat und Alkalikarbonat.

(57) Homogene kristalline bzw. teilkritalline feste Alkalisilikat/Alkalikarbonat-Mischungen, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung

$Me_2Si_xO_{2x+1} \cdot y\ Na_2CO_3 \cdot z\ H_2O$,

wobei
Me = Na, K
x = 1,5 bis 3
y = 0,025 bis 1
z = 0 bis 1
und einem Calciumbindevermögen von wenigstens 50 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz.

Es kann hergestellt werden, indem man durch Auflösen von Alkalikarbonat oder Alkalihydrogenkarbonat bzw. Zugabe von Alkalikarbonat- oder Alkalihydrogenkarbonatlösungen in bzw. zu Alkalisilikatlösungen eine homogene Lösung herstellt, die erhaltene Lösung in ein festes Produkt überführt und dieses feste Produkt bei einer Temperatur von 200 bis 550 °C einer Temperung unterzieht.

EP 0 667 391 A2

Die Erfindung betrifft homogene Mischungen aus Alkalisilikat und Alkalikarbonat, ihre Herstellung und Verwendung.

Es ist bekannt, amorphe hydratisierte Alkalisilikate bzw. sprühgetrocknete Wassergläser (US-PS 3,912,649) und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilikate (DE 34 13 571) oder Zeolithe (DE 24 12 837 C3) zur Wasserenthärtung, insbesondere im Waschprozeß, als Builder einzusetzen. Im Zuge der immer weiter reduzierten Wassermenge im Waschprozeß und zunehmenden Verwendung möglichst kompakter Waschmittel besteht das Bedürfnis, zum einen eine möglichst aktive Waschmittelkomponente zur Enthärtung des verwendeten Wassers gegebenenfalls mit einer hohen Wirkstoffkonzentration einzusetzen. Zum anderen soll aber auch eine möglichst hohe Wasserlöslichkeit der verwendeten Wasserenthärtungssubstanzen erreicht werden. Amorphe Alkalisilikate zeigen bei der Reduzierung des bei der Trocknung immer noch enthaltenen Wassers nach dem Stand der Technik eine drastische Absenkung des Calciumbindevermögens. So lehrt DE 34 13 571 A1 (Seite 12, Zeile 6 bis 13), daß bei 500 °C getemperte Natriumdisilikate ein Calciumbindevermögen von nur kleiner 40 mg CaO/g amorphes Silikat aufweisen. Kristalline schichtförmige Natriumsilikate zeigen bei praktisch völliger Wasserfreiheit ein gutes Calciumbindevermögen, sie sind jedoch erst bei relativ hohen Temperaturen mit Kristallisationszeiten von ca. 1 h herstellbar (siehe DE 34 17 649: minimale Kristallisationstemperatur 450 °C, bevorzugt 490 bis 840 °C, Beispiele 1 bis 3: 11 h bei 700 °C, Beispiele 3 bis 4: 17 h bei 550 °C; DE 37 18 350: 500 bis 800 °C, alle Beispiele bei Temperaturen zwischen 720 und 750 °C; DE 40 00 705: 600 bis 800 °C; DE 41 07 230: 500 bis 850 °C, Beispiele 730 °C). Die hohe Kristallisationstemperatur führt zu einem Verbacken und Versintern des Produktes, das anschließend wieder aufgemahlen werden muß (DE 37 18 350, DE 41 07 230).

Bei der weiterhin bekannten hydrothermalen Herstellung von kristallinen Natriumdisilikaten in einem Autoklav bei Temperaturen zwischen 235 und 300 °C sind gemäß DE 40 38 388 verfahrenstechnisch aufwendige Schritte durchzuführen. Bei dem beschriebenen Suspensionsverfahren ist insbesondere eine Aufkonzentrierung der bei der Abtrennung des kristallinen Produktes anfallenden Natriumsilikat-reichen Mutterlauge notwendig. Auch die zur Isolierung des Natriumdisilikats notwendige Filtration ist in beheizten Filterpressen oder Drucknutschen durchzuführen. Der dabei anfallende Filterkuchen mit ca. 15 % Wassergehalt muß nach dem Trocknen ebenfalls einer Vermahlung unterzogen werden. Die als Feststoffverfahren bezeichnete zweite Verfahrensvariante vermeidet zwar den Prozeßschritt der Aufkonzentrierung der Mutterlaugen und den Filtrationsschritt, dafür ist die Zugabe von Mahlkugeln direkt in einen Rollautoklaven notwendig, um ein Verbacken des gesamten Reaktors zu vermindern. Der bei dieser Verfahrensweise nicht zu vermeidenden abrasiven Wirkung der Mahlkugeln auf die Autoklavenwandung versucht man durch eine auswechselbare Innenauskleidung aus Verschleißblechen zu begegnen. Aber auch bei dieser zweiten Verfahrensvariante muß eine weitere Mahlstufe durchgeführt werden.

Das Dokument DE 42 23 545 beschreibt $\delta$-$Na_2Si_2O_5$-Suspensionen, die mit $CO_2$-Gas versetzt werden. Dabei wird das Ausgangsprodukt $\delta$-$Na_2Si_2O_5$ teilweise hydrolysiert, ohne daß sich dabei Kieselsäuren vom Typ $\delta$-$H_2Si_2O_5$ bilden. Durch den Austausch von $Na^+$ gegen $H^+$ werden Kanemit-ähnliche Strukturen mit der Zusammensetzung $NaHSi_2O_2$ (wobei $SiO_2/Na_2O = 4$) erhalten. Das freiwerdende $Na^+$-Ion bildet bei dieser Umsetzung $Na_2CO_3$. Das Dokument DE 42 23 545 gibt keine Hinweise für die quantitative Zusammensetzung und das Calciumbindevermögen des Endproduktes.

Das Dokument EP-A 0 486 078 beschreibt eine Mischung aus Natriumsilicat mit 7 bis 20 Gew.-% Natriumcarbonat, welche einen definierten Wassergehalt von 14 bis 22 Gew.-% aufweist. Dieser definierte Wassergehalt ist notwendig für die gute Löslichkeit des sprühgetrockneten Produktes. Gleichzeitig weist das Silikat des Produktes gemäß dem Dokument EP-A 0 486 078 eine amorphe Struktur aufgrund des hohen Wassergehaltes auf. Auch die hohe Schüttdichte ist an den hohen Wassergehalt des Endproduktes gebunden.

Es bestand nun die Aufgabe, ein Verfahren zu erarbeiten, das es ermöglicht, ein Produkt mit den oben geforderten Produkteigenschaften mit Hilfe einer möglichst einfachen und kostengünstigen Verfahrensweise bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung sind homogene wasserfreie bzw. wasserarme kristalline bzw. teilkristalline feste Alkalisilikat/Alkalikarbonat-Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Zusammensetzung

$$Me_2Si_xO_{2x+1} \cdot y\ Na_2CO_3 \cdot z\ H_2O,$$

wobei

- Me = Na, K
- x = 1,5 bis 3
- y = 0,025 bis 1
- z = 0 bis 1

aufweisen und ein nach der in der Beschreibung angegebenen Bestimmungsmethoden bei 20 °C ermitteltes Calciumbindevermögen von wenigstens 50 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der homogenen Alkalisilikat/Alkalikarbonat-Mischung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß durch Auflösen von Alkalikarbonat oder Alkalihydrogenkarbonat bzw. Zugabe von Alkalikarbonat- oder Alkalihydrogenkarbonatlösungen in bzw. zu Alkalisilikatlösungen eine homogene Lösung der genannten Silikat/Karbonat-Verhältnisse eingestellt wird, die erhaltene Lösung in ein festes Produkt überführt und dieses feste Produkt bei einer Temperatur von 200 bis 550 °C einer Temperung unterzieht, die so lange betrieben wird, bis der genannte Wassergehalt erreicht ist. Die Lösung kann vor der Sprühtrocknung einen Feststoffgehalt von 34 bis 46 Gew.-% aufweisen.

Die Trocknung der Silikat-/Karbonatlösung kann durch Sprühtrocknung erreicht werden und das sprühgetrocknete pulverförmige homogene Alkalisilikat/Karbonat-Gemisch in einer Temperzone mit bewegter Pulverschicht bei Temperaturen von 200 bis 550 °C so lange getempert werden, bis der genannte Wassergehalt erreicht wird. Zum Erreichen besonderer Produktfeinheit kann das evtl. leicht verbackene Temperprodukt einer abschließenden Vermahlung zugeführt werden.

Das sprühgetrocknete pulverförmige homogene Alkalisilikat/Karbonat-Gemisch kann vor der Temperung einer Verdichtung mit Hilfe eines Walzenkompaktierers und gegebenenfalls einer Zerkleinerung der Kompaktate durch Hindurchpressen durch Siebe unterzogen werden.

Das getemperte pulverförmige Produkt kann eine Primärteilchengröße von 95 % kleiner 100 µm aufweisen.

Die erfindungsgemäßen homogenen Mischungen aus Alkalisilikat und Alkalikarbonat können zur Enthärtung von Wasser, welches Calcium- und/oder Magnesiumionen enthält, eingesetzt werden. Dabei können die erfindungsgemäßen Mischungen in Kombination mit anderen Wasserenthärtungsmitteln eingesetzt werden.

Es konnte nun überraschend gezeigt werden, daß durch eine homogene Dotierung mit Natriumkarbonat bereits bei 300 °C die Kristallisierung der Natriumsilikatphase eingeleitet werden kann und ein Produkt mit einem sehr guten Ca- bzw. Mg-Bindevermögen und eine gute Wasserlöslichkeit bzw. Lösungsgeschwindigkeit erreicht werden kann. Desweiteren ist bei den relativ niedrigen Kristallisationstemperaturen eine wesentlich geringere Neigung zum Versintern des Tempergutes zu beobachten, was eine deutliche Reduzierung bzw. Minimierung des sonst notwendigerweise nachfolgenden Vermahlungsschrittes ermöglicht. Desweiteren wird aufgrund der erniedrigten Kristallisationstemperatur eine Senkung der Energiekosten erreicht. (Die Natriumverbindungen werden in der Technik, insbesondere aufgrund der günstigeren Rohstoffkosten, verwendet. Die Nennung von Natriumverbindungen soll aber die Verwendungsmöglichkeit der entsprechenden Kaliumverbindungen nicht einschränken.)

*Beispiele*

Das Calciumbindevermögen (CaBV) gibt die von 1 g Produkt (bezogen auf die "wasserfreie" Substanz, der Wassergehalt der mit Natriumcarbonat dotierten Natriumsilikate wird durch Trocknung bei 400 °C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt) aus einem Liter wäßriger $CaCl_2$-Lösung von 30 °C dH (30 ° Deutsche Härte entspricht 300 mg CaO/l bzw. 594 mg $CaCl_2$/l) gebundene Menge Calciumionen in Milligramm Calciumoxid an. Zur Bestimmung des CaBV wird 1 l der wäßrigen $CaCl_2$-Lösung, die mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von 10 eingestellt wurde, mit 1 g Substanz (bezogen auf "wasserfrei") versetzt. Die gebildete Suspension wird anschließend 10 Minuten bei Raumtemperatur kräftig gerührt, filtriert und im Filtrat durch komplexometrische Titration mittels Ethylendiamintetraessigsäure der CaO-Gehalt ermittelt. Das CaBV ist das zehnfache der Differenz der ermittelten °dH.

Der kristalline Charakter der erzielten Produkte wird durch Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelt. Neben Natriumcarbonat ist als kristalliner Hauptbestandteil β-Natriumdisilikat zu erkennen.

Das karbonatfreie Produkt ist röntgenamorph und zeigt keine kristallinen Anteile.

Der Glühverlust beschreibt den Massenverlust in Gewichtsprozent nach einstündigem Glühen bei 1000 °C. Der Glühverlust ist Summe aus dem verdampfenden Wasseranteil und dem freiwerdenen $CO_2$ nach Reaktion des $Na_2CO_3$ mit der Natriumsilikatmatrix.

*Beispiele mit Wasserglas mit $SiO_2/Na_2O$ – Verhältnis gleich 1,8 (siehe Tabelle 1)*

In 30 l Wasserglas mit einem Gehalt vo 306 g $SiO_2$/l, 176 g $Na_2O$/l und einer Dichte von 1,40 kg/l ($SiO_2/Na_2O$-Verhältnis gleich 1,8) werden zunehmende Mengen $Na_2CO_3$ gelöst, so daß sich ein prozentualer Gewichtsanteil von 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 % $Na_2CO_3$, bezogen auf die wasserfreie Substanz,

ergibt. Zum leichteren Lösen der Soda wird auf ca. 80 °C erwärmt. Die Lösung wird mit Hilfe eines Sprühtrockners (Niro Atomizer Model: Minor Production) bei einer Zulufttemperatur von 260 °C, einer Ablufttemperatur von 100 °C, einer Flüssigkeitsdosierung von 25 l/h und einer Zerstäuberdrehzahl von 24000 Upm versprüht. Der Feststoffgehalt der Mischung vor der Sprühtrocknung wir din Gew-% angegeben. Er beträgt:

| $Na_2CO_3$ | 0 % | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 30 % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Feststoffgehalt der Wasserglas/Soda-Lösung in Gew.-% | 34,4 | 35,6 | 36,8 | 38,2 | 39,6 | 42,9 |

Ein Teil des erhaltenen Pulvers (ca. 125 g) wird in eine Porzellanschale eingefüllt und in einem Labormuffelofen erhitzt. Aufheizzeit: 60 min auf 300 bzw. 400 °C, Haltezeit 120 min bei 300 bzw. 400 °C.

*Vergleichsbeispiel (siehe Tabelle 1)*

Wasserglas mit einem Gehalt von 306 g $SiO_2$/l, 176 g $Na_2O$/l und einer Dichte von 1,40 kg/l ($SiO_2/Na_2O$-Verhältnis gleich 1,8) ohne Zusatz an $Na_2CO_3$ wird mit Hilfe eines Sprühtrockners (Niro Atomizer Model: Minor Production) bei einer Zulufttemperatur von 260 °C, einer Ablufttemperatur von 100 °C, einer Flüssigkeitsdosierung von 25 l/h und einer Zerstäuberdrehzahl von 24000 Upm versprüht. Ein Teil des erhaltenen Pulvers (ca. 125 g) wird in eine Porzellanschale eingefüllt und in einem Labormuffelofen erhitzt. Aufheizzeit: 60 min auf 300 bzw. 400 °C, Haltezeit 120 min bei 300 bzw. 400 °C.

Tabelle 1

| **Temperung bei 300 °C** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2CO_3$ | 0 % | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 30 % |
| GV | 2,0 | 4,4 | 6,5 | 8,2 | 11 | 14 |
| Wassergehalt | 1,9 | 2,3 | 1,8 | 1,7 | 1,7 | 1,6 |
| x | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| y | 0 | 0,084 | 0,178 | 0,283 | 0,401 | 0,687 |
| z | 0,179 | 0,229 | 0,189 | 0,189 | 0,201 | 0,216 |
| CaBV | 24 | 55 | 122 | 161 | 240 | 245 |
| **Temperung bei 400 °C** | | | | | | |
| $Na_2CO_3$ | 0 % | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 30 % |
| GV | 1,4 | 3,3 | 5,8 | 7,5 | 9,8 | 13 |
| Wassergehalt | 1,4 | 1,2 | 1,1 | 1,2 | 1,0 | 0,8 |
| x | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| y | 0 | 0,084 | 0,178 | 0,283 | 0,401 | 0,687 |
| z | 0,132 | 0,119 | 0,115 | 0,133 | 0,118 | 0,108 |
| CaBV | 24 | 99 | 142 | 172 | 217 | 216 |

*Beispiele mit Wasserglas mit $SiO_2/Na_2O$ – Verhältnis gleich 2,2 (siehe Tabelle 2)*

In 30 l Wasserglas mit einem Gehalt von 360 g $SiO_2$/l, 169 g $Na_2O$/l und einer Dichte von 1,42 kg/l ($SiO_2/Na_2O$-Verhältnis gleich 2,2) werden zunehmende Mengen $Na_2CO_3$ gelöst, so daß sich ein prozentualer Gewichtsanteil von 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 % $Na_2CO_3$, bezogen auf die wasserfreie Substanz, ergibt. Zum leichteren Lösen der Soda wird auf ca. 80 °C erwärmt. Die Lösung wird mit Hilfe eines Sprühtrockners (Niro Atomizer Model: Minor Production) bei einer Zulufttemperatur von 260 °C, einer

Ablufttemperatur von 100 °C, einer Flüssigkeitsdosierung von 25 l/h und einer Zerstäuberdrehzahl von 24000 Upm versprüht. Der Feststoffgehalt der Mischung vor der Sprühtrocknung wird in Gew.-% angegeben. Er beträgt:

| $Na_2CO_3$ | 0 % | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 30 % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Feststoffgehalt der Wasserglas/Soda-Lösung in Gew.-% | 37,3 | 38,5 | 39,7 | 41,1 | 42,6 | 45,9 |

Ein Teil des erhaltenen Pulvers (ca. 125 g) wird in eine Porzellanschale eingefüllt und in einem Labormuffelofen erhitzt. Aufheizzeit: 60 min auf 300 bzw. 400 °C, Haltezeit 120 min bei 300 bzw. 400 °C.

*Vergleichsbeispiel (siehe Tabelle 2)*

Wasserglas mit einem Gehalt von 360 g $SiO_2$/l, 169 g $Na_2O$/l und einer Dichte von 1,42 kg/l ($SiO_2/Na_2O$-Verhältnis gleich 2,2) ohne Zusatz an $Na_2CO_3$ wird mit Hilfe eines Sprühtrockners (Niro Atomizer Model: Minor Production) bei einer Zulufttemperatur von 260 °C, einer Ablufttemperatur von 100 °C, einer Flüssigkeitsdosierung von 25 l/h und einer Zerstäuberdrehzahl von 24000 Upm versprüht. Ein Teil des erhaltenen Pulvers (ca. 125 g) wird in eine Porzellanschale eingefüllt und in einem Labormuffelofen erhitzt. Aufheizzeit: 60 min auf 300 bzw. 400 °C, Haltezeit 120 min bei 300 bzw. 400 °C.

Tabelle 2

| **Temperung bei 300 °C** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2CO_3$ | 0 % | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 30 % |
| GV | 2,0 | 4,4 | 6,5 | 8,2 | 11 | 14 |
| Wassergehalt | 1,9 | 2,3 | 1,8 | 1,7 | 1,7 | 1,6 |
| x | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| y | 0 | 0,096 | 0,203 | 0,323 | 0,458 | 0,784 |
| z | 0,205 | 0,261 | 0,216 | 0,216 | 0,229 | 0,246 |
| CaBV | 11 | 50 | 88 | 166 | 194 | 243 |
| **Temperung bei 400 °C** | | | | | | |
| $Na_2CO_3$ | 0 % | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 30 % |
| GV | 1,8 | 3,5 | 5,2 | 7,1 | 8,5 | 12 |
| Wassergehalt | 1,4 | 1,2 | 1,1 | 1,2 | 1,0 | 0,8 |
| x | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| y | 0 | 0,096 | 0,203 | 0,323 | 0,458 | 0,784 |
| z | 0,151 | 0,136 | 0,132 | 0,152 | 0,135 | 0,123 |
| CaBV | 16 | 55 | 98 | 169 | 188 | 254 |

## Patentansprüche

**1.** Homogene wasserfreie bzw. wasserarme kristalline bzw. teilkristalline feste Alkalisilikat/Alkalikarbonat-Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Zusammensetzung

$$Me_2Si_xO_{2x+1} \cdot y\ Na_2CO_3 \cdot z\ H_2O,$$

wobei

Me = Na, K

x = 1,5 bis 3
y = 0,025 bis 1
z = 0 bis 1

aufweisen und ein nach der in der Beschreibung angegebenen Bestimmungsmethoden bei 20 °C ermitteltes Calciumbindevermögen von wenigstens 50 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz aufweisen.

**2.** Verfahren zur Herstellung von homogenen Silikat/Karbonat-Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Auflösen von Alkalikarbonat oder Alkalihydrogenkarbonat bzw. Zugabe von Alkalikarbonat- oder Alkalihydrogenkarbonatlösungen in bzw. zu Alkalisilikatlösungen eine homogene Lösung der in Anspruch 1 genannten Silikat/Karbonat-Verhältnisse eingestellt wird, die erhaltene Lösung in ein festes Produkt überführt und dieses feste Produkt bei einer Temperatur von 200 bis 550 °C einer Temperung unterzieht, die so lange betrieben wird, bis der in Anspruch 1 genannte Wassergehalt erreicht ist.

**3.** Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung der Silikat/Karbonatlösung durch Sprühtrocknung erreicht wird und das sprühgetrocknete pulverförmige homogene Alkalisilikat/Karbonat-Gemisch in einer Temperzone mit bewegter Pulverschicht bei Temperaturen von 200 bis 550 °C so lange getempert wird, bis der unter Anspruch 1 genannte Wassergehalt erreicht wird.

**4.** Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das sprühgetrocknete pulverförmige homogene Alkalisilikat/Karbonat-Gemisch vor der Temperung einer Verdichtung mit Hilfe eines Walzenkompaktierers und gegebenenfalls einer Zerkleinerung der Kompaktate durch Hindurchpressen durch Siebe erfährt.

**5.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das getemperte pulverförmige Produkt eine Primärteilchengröße von 95 % kleiner 100 µm aufweist.

**6.** Verwendung der Substanz nach Anspruch 1 zur Enthärtung von Wasser, das Calcium- und/oder Magnesiumionen enthält.

**7.** Verfahren zur Enthärtung von Wasser, das Calcium und/oder Magnesium-Ionen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Wasser eine Substanz nach Anspruch 1 zufügt.

**8.** Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz gemäß Anspruch 1 in Kombination mit anderen Wasserenthärtungsmitteln eingesetzt wird.