

## Zusammensetzung der Seife und ihre Wirkung auf die Wäsche.

Von Prof. Dr. A. LOTTERMOSER, Dresden.

(Eingeg. 10. Oktober 1935.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 5. Juli 1935.

Für die fettverbrauchende Seifenindustrie sind von der Reichsregierung durch die Überwachungsstelle für industrielle Fettversorgung folgende Sparvorschriften erlassen worden. Kernseife und Seifenschnitzel, die früher etwa 60—64% Fettsäuren enthielten, dürfen jetzt nur 50 bis 52% Fettsäuren enthalten, in Sauerstoffwaschmitteln, die früher 35—45% Fettsäuren enthielten, ist der Fettsäuregehalt auf maximal 32% festgesetzt worden. Seifenflocken, früher bis zu 85% Fettsäuren enthaltend, dürfen nur noch 80% Fettsäuren im Höchstfall enthalten. Endlich sind Seifenpulver mit früher bis 80% Fettsäuren wie die Sauerstoffwaschmittel auf höchstens 32% Fettsäuren herabgesetzt worden. Nur bei allen zur Körperpflege bestimmten Seifen, die etwa 80% Fettsäuren enthalten, ist keine Herabsetzung des Fettsäuregehalts verfügt worden.

M. E. sind diese Einschränkungen für den Fabrikanten sowohl als den Verbraucher durchaus tragbar, wenn für den Ausfall an Fettsäuren die geeigneten Zusatzmittel oder Ersatzmittel Anwendung finden. Die geeignetsten Ersatzmittel sind natürlich die, deren Anwesenheit von den Verbrauchern überhaupt nicht bemerkt wird, die den Waschprozeß nicht beeinträchtigen, sondern eher begünstigen und die die Wäsche nicht mehr angreifen oder belasten als reine Seife. Nach der Ansicht der Fabrikanten ist mit den von der Reichsregierung verfügten Sparmaßnahmen aber die Grenze des Tragbaren erreicht, eine stärkere Herabsetzung des Fettsäuregehaltes würde die vorher gezeichneten Bedingungen nicht erfüllen. Da die Reichsregierung davon abgesehen hat, etwa bestimmte Ersatzstoffe für die fehlende Fettsäremenge der Seifenindustrie vorzuschreiben, ist es erklärlich, daß diese ein bereits seit alters bekanntes und demgemäß auch viel benutztes Ersatzmittel wenigstens in den meisten Fällen wählt, und das ist das **Wasserglas**.

Für den Fabrikanten ist es nun wichtig, die Seife so mit Wasserglas zu versetzen, daß das Äußere der Seife, vor allem der Kernseife, sich nicht verändert, daß sie nicht mehr eintrocknet als reine Kernseife, daß sie nicht ausblüht und endlich, daß sie sich nicht mehr abwäscht als die ungestreckte Kernseife. Diese Bedingungen sind zu erfüllen. Zu dem Zweck wird die Seife, wenn sie auf Leimniederschlag gekocht ist, wie es in einem kleinen Betriebe unter der Bedingung der Verwertung der Unterlauge erlaubt ist, in einen zweiten Kessel übergeschöpft und dort zunächst mit der nötigen Menge Wasserglaslösung vermischt. Dabei wird die flüssige Seife ungemein verdickt. Das röhrt daher, daß das käufliche Wasserglas zu wenig Alkali enthält und wie ein geringer Säurezusatz wirkt, also Fettsäure in Freiheit setzt. Deshalb ist es nötig, noch freies Alkali zuzusetzen. Dies geschieht, indem man die nötige Menge halb als Natronlauge, halb als Kalilauge zusetzt und außerdem noch Pottasche zugibt. Dieser Zusatz von Kalisalzen hat den Zweck, daß das Wasser fester an die Seife gebunden wird; dadurch wird ein Auskristallisieren, ein Ausblühen von Salzen aus der Seife und ein zu starkes Schwinden des Gewichtes der festen Seife vermieden.

In neuerer Zeit ist nun über die Wirkung des Wasserglases auf die Wäsche, denn nur bei Wasch-, nicht bei Toiletteseifen, kommt ein solcher Zusatz in Frage, ein Streit entbrannt. Die einen schreiben dem Wasserglas schädigende Wirkung auf die Wäsche zu, die anderen leugnen diese schädliche Wirkung ab. Da aber dieser Streit geführt wird, ohne die näheren Verhältnisse beim Waschen zu beschreiben, so sind die Stellungen der Gegner ziemlich unklar und müssen

bei der wissenschaftlichen Untersuchung des Waschproblems erst geklärt werden.

Es ist eigentlich selbstverständlich oder sollte wenigstens selbstverständlich sein, daß die Wäsche nur in weichem Wasser gewaschen wird. Denn ganz gleichgültig, ob mit reiner Seife oder mit durch Wasserglas gestreckter Seife gewaschen wird, immer werden die Härtebildner des Wassers auf die Bestandteile der Seife einwirken. Bei reiner Seife besteht diese Einwirkung in der Bildung von Kalkseife, die einmal dem Waschprozeß einen Teil der wirksamen Seife entzieht, zum anderen aber sich auch innerhalb der Fasern des Gewebes niederschlägt und ihnen einen schmierigen Griff und oft auch schlechten Geruch erteilt. Bei wasserglashaltiger Seife kann zwar das Wasserglas wenigstens einen Teil dieser Umsetzung mit den Härtebildnern des Wassers übernehmen, so daß sogar Seife gespart wird, aber die Umsetzungsprodukte des Wasserglases mit den Härtebildnern sind ebenfalls schwerlösliche Stoffe, die sich wie die Kalkseife im Gewebe niederschlagen und ähnliche Wirkungen hervorrufen. Ob dabei eine Schädigung des Gewebes eintreten kann, ist eine andere Frage, die nachher besprochen werden soll.

Werden Textilien in hartem Wasser gewaschen, dann wird die Faser mit Kalkseife derart belegt und durchsetzt, daß man sie nicht mehr auch durch noch so sorgfältiges Spülen mit dem gleichen Wasser beseitigen kann, da sie einen mehr klebrigen Niederschlag darstellt. Die Kalksilicate dagegen sind mehr pulvrig und staubig, so daß sie sich durch sorgfältiges Spülen leichter aus der Faser entfernen lassen als die Kalkseifen. Die Anhäufung sowohl der Kalkseife als anderer aus den Härtebildnern durch Umsetzung mit Seifebestandteilen entstehenden schwerlöslichen Salze kann dadurch stark eingeschränkt werden, daß vor dem Spülen mit hartem Wasser die seifenhaltigen Gewebe kräftig ausgewrungen werden, damit der allergrößte Teil der Seifenlauge mechanisch entfernt wird.

Nun ist aber behauptet worden, daß die aus dem Wasserglas der Seife und dem harten Wasser sich bildenden schwerlöslichen Silicate harte und scharfe Kristalle bilden, die das gewaschene Gewebe zerschneiden und zersägen. Hierzu ist folgendes zu sagen. Zwar sind in der betreffenden Schrift Mikrophotographien veröffentlicht worden, die tatsächlich deutliche Kristalle in solchen mit wasserglashaltiger Seife gewaschenen Geweben zeigen, es ist aber nicht nachgewiesen worden, daß diese Kristalle wirklich Kalksilicate sind. Denn die Kalksilicate sind wie die meisten schwerlöslichen Silicate mikrokristallin, da ihre Bildungsgeschwindigkeit infolge ihrer Schwerlöslichkeit sehr groß ist, so daß sich eine Unzahl kleinsten Kristalle ausscheidet. Zudem sind diese schwerlöslichen Silicate stark wasserhaltig, gequollen, kolloid, so daß sie weiche Gebilde darstellen, die beim Eintrocknen keine großen und scharfen Kristalle, sondern einen feinen Staub bilden, der zwar, wie schon erwähnt, den Griff des Gewebes unangenehm rauh macht, das Gewebe aber nicht ernstlich anzugreifen imstande ist. Es ist auch tatsächlich durch besondere Versuche nachgewiesen worden, daß die Reißfestigkeit des Gewebes durch solche Einlagerungen nicht nur nicht vermindert wird, sondern sogar eine Kleinigkeit ansteigen kann. Damit soll aber nicht etwa dem Waschen mit hartem Wasser bei Gegenwart von Wasserglas in der Seife das Wort geredet werden. Es ist nämlich eine Einlagerung von staubartigen Salzen nicht nur ein Schönheitsfehler, sondern es ist durchaus zuzugeben, daß diese Einlagerungen, wenn sie mitsamt dem Gewebe, in dem sie

enthalten sind, mit empfindlicher Haut in Berührung kommen, dort Reizungen, Bildung von Ekzemen, oder gar Wundscheuern verursachen können. Das ist wohl auch ärztlicherseits einwandfrei festgestellt worden. Weiter ist aber darauf hinzuweisen, daß bei Anwendung harten Wassers das etwa in der Seife enthaltene Wasserglas nicht allein sich mit der Wasserhärte umsetzt, also eine Seifenersparnis bedingt, sondern zweifellos muß sich beim Zusammentreffen von Natronseife, Wasserglas und Wasserhärte zwischen den Reagenzien ein durch das Massenwirkungsgesetz beherrschtes Gleichgewicht einstellen, bei dem die Seife beteiligt ist, so daß auch in diesem Falle durch das harte Wasser Seifenverluste eintreten müssen.

Alle diese Erwägungen fordern also mit zwingender Notwendigkeit die Verwendung enthärteten Wassers zum Waschen von Textilien oder schlechthin Wäsche. Bei vollkommen bis auf  $0^{\circ}$  enthärtetem Wasser ist eine Ausscheidung schwerlöslicher Salze in der Faser ausgeschlossen. Es ist aber zu fragen, ob einmal die Seife selbst und dann die der Seife zugesetzten Streckungsmittel vollständig aus der Faser zu entfernen sind. Die Seife ist, da sie selbst in stark verdünnten Lösungen nur sehr wenig hydrolysiert ist, vollkommen zu entfernen; wäre das nicht der Fall, die Hydrolyse also merklich, so könnte sich schwerlösliche Fettsäure innerhalb der Faser abscheiden. Soda ist zwar weitgehend hydrolytisch gespalten, die Hydrolysenprodukte sind aber leichtlöslich, lassen sich somit durch Spülen ohne weiteres auswaschen. Wasserglas ist vollständig hydrolysiert, als das eine Hydrolysenprodukt ist die Kieselsäure in Lösung, und zwar kolloider Lösung, so daß hier die Gefahr immerhin vorliegt, daß diese in den Gelzustand übergeht und sich dann innerhalb der Faser unlöslich ausscheidet. Zwar ist hier die Bildung von Kristallen ausgeschlossen, es ist aber die Erhöhung des Aschegehaltes und, wenn diese zu weit fortschreitet, ein staubiger Griff und sogar Abstaubungen des Gewebes möglich.

Eine weitere Gefahr eines Wasserglasgehaltes der Seife könnte man in dem Umstande erblicken, daß Wasserglas eben wegen seiner vollkommenen Hydrolyse in wässriger Lösung die Flotte, mit der gewaschen wird, so stark alkalisch mache, daß die Faser dadurch geschädigt würde. Es ist allgemein bekannt, daß die beste Waschwirkung bei einem  $p_{\text{H}}$  der Lösung von 10.8, also in schwach alkalischer Flotte erzielt wird. Diese Alkalität erreichte man bisher durch Sodazusatz zur Flotte, man wusch nie mit reiner Seife, sondern immer mit Seife und Soda. Es schadet also durchaus nichts, wenn ein Teil dieser Alkalität nicht aus Soda, sondern aus Wasserglas stammt. Indessen haben neuere Versuche dargetan, daß durch wasserglashaltige Seife zwar Baumwolle und Leinen in ihrer Zerreißfestigkeit nicht geschädigt werden, daß aber das Leinen an Scheuerfestigkeit einbüßt, vielleicht durch die kombinierte Wirkung von Alkali und Kieselsäure.

Zur Wasserenthärtung ist zweifellos die Permutitenthärtung die beste, nicht nur wegen der Möglichkeit, bis auf  $0^{\circ}$  zu enthärteten, sondern auch und vor allem deshalb, weil ein Überschuß des Enthärtungsmittels ausgeschlossen ist, und weil das Wasser auch nach der Enthärtungsreaktion klar und ohne Niederschlag bleibt. Es ist also nichts da, was etwa von der Faser an schwerlöslichen Salzen adsorbiert werden könnte, und das  $p_{\text{H}}$  des Wassers bleibt nach der Enthärtung unverändert. Eine Änderung könnte nur durch zugeführte Reagenzien herbeigeführt werden, man hat sie also vollkommen in der Hand.

Die Permutitenthärtung kann naturgemäß nur in Wäschereibetrieben vorgenommen werden, die Hausfrau und selbst kleinere Betriebe sind auf die chemische Enthärtung angewiesen. Hier müßte nun eigentlich eine fortwährende Wasseranalyse zeigen, welche Reagenzien und in

welchen Mengen diese zugesetzt werden müssen, um die günstigste Enthärtung herbeizuführen. Auch dies wäre nur in Großbetrieben möglich. Kleine Betriebe und die Hausfrau sind darauf angewiesen, bestimmte von der Industrie gelieferte Enthärtungsreagenzien zu verwenden. Soda allein ist deshalb ungeeignet, weil sie zwar die permanente Härte beseitigt, nicht aber die vorübergehende, es muß also der Soda noch ein Alkali beigemischt werden, und als dieses Alkali wird in der Regel Wasserglas verwendet. Alle von der Seifenindustrie angebotenen Enthärtungsmittel haben etwa diese Zusammensetzung. Zwar bemühen sich nun mit Recht die Herstellerfirmen, die Vorschriften für die zuzusetzende Menge den durchschnittlichen Härtegraden des Leitungswassers an dem entsprechenden Orte der Verwendung anzupassen, aber der Laie denkt nur zu oft: „Viel hilft viel“ und tut des Guten zu viel, macht sein Waschwasser also zu stark alkalisch. Die Folge kann nur eine Schädigung der Wäsche sein. Vor allem darf man nach Zusatz des Enthärtungsmittels nicht sofort die Seife zugeben. Wenn die ausgeschiedenen Kalksalze sich noch in jungem Zustand befinden, also äußerst feinkristallin sind, dann hat die Wasserenthärtung so gut wie nicht stattgefunden, d. h. diese Kalksalze setzen sich mit der Seife zu Kalkseife um, wenigstens zu einem großen Teile. Es ist vielmehr notwendig, die ausgeschiedenen schwerlöslichen Kalksalze, d. h. das Calciumcarbonat, erst altern, die Ostwaldreifung durchmachen, also in einen grobkristallinen Zustand übergehen zu lassen; dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Calciumcarbonat und der Seife sehr klein.

Das erkennt man sehr schön an einem mir von der Firma Henkel in Düsseldorf zur Verfügung gestellten Bilde. Setzt man die Seife zu eben chemisch mit Henko-Bleichsoda enthärtetem Wasser, so bleibt das Schäumen ebenso aus, als wenn man überhaupt nicht enthärtet hätte. Läßt man aber den Niederschlag von Calciumcarbonat altern, so schäumt die enthärtete Lösung bei Seifenzusatz, ein Zeichen für die Wirksamkeit der Seife. Aber der Umsatz zwischen dem Calciumcarbonat und der Seife ist nicht etwa aufgehoben, er besteht noch, wenn auch mit sehr geringer Geschwindigkeit, fort. Diese Verhältnisse verstehen sich für die Temperatur von  $18-20^{\circ}$ . Sie verschieben sich bei höherer Temperatur zugunsten des ausgeschiedenen Calciumcarbonats, so daß in der Wärme auch bei Gegenwart dieses Salzes als Bodenkörper die Seife geringere Schädigung erfährt. Das gleiche gilt nicht nur für die bei der Enthärtung mit Soda sich ausscheidenden Salze, sondern auch für die bei der Enthärtung mit Wasserglas entstehenden schwerlöslichen Calciumsilicate. Was für die Calciumsalze gilt, gilt analog auch für die Magnesiumsalze, die ja auch als Bicarbonate bzw. Sulfate als Härtebildner im Wasser auftreten.

Folgende Versuche von Dr. Schladitz beweisen diese Ausführungen. Wenn man ein künstlich mit Chlorcalcium permanent hart gemachtes Wasser mit Soda eben enthärtet, den Niederschlag von Calciumcarbonat im Wasser beläßt und nun diesem Wasser gelöste Seife zusetzt, so beobachtet man eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung. Wenn man aber nun kräftig umröhrt, so geht die Oberflächenspannung des Wassers wieder herauf, und zwar bis auf den Wert, den eine gesättigte Lösung von Kalkseife besitzt. Das kann man mehrere Male wiederholen. Wenn man umgekehrt denselben Wasser gerade so viel Seife zusetzt, daß die Härte des Wassers als Kalkseife ausgeschieden worden ist, und wenn man danach dem System Soda zusetzt, so tritt überhaupt keine Änderung der Oberflächenspannung so lange ein, bis man etwa die fünffache der ausgeschiedenen Kalkseife äquivalente Menge Soda zugesetzt hat.

Um die Umsetzung des ausgeschiedenen Calciumcarbonats mit der Seife hintanzuhalten, ist also einmal erhöhte Temperatur, Alterung des Niederschlags durch Stehenlassen des enthärteten Wassers etwa über Nacht und ein Überschuß an Enthärtungsmittel, der das Gleichgewicht zugunsten der Ausscheidung der Calciumcarbonate be-

günstigt, also gerade die Maßnahme, die vorher als schädlich gekennzeichnet wurde, nötig. Das Beste aber wäre die Beseitigung der ausgeschiedenen Salze etwa durch Abgießen der überstehenden klaren Lösung.

Es sind nun Bestrebungen im Gange, einmal die Waschwirkung der gestreckten Seifen zu erhöhen, gar das Streckungsmittel Wasserglas ganz zu vermeiden und zu ersetzen, und vielleicht gleichzeitig damit auch eine Dispergierung der in hartem Wasser durch die Wirkung der Seife sich ausscheidenden Kalkseife herbeizuführen, in der Hoffnung, diese wenigstens zu einem Teil für den Waschprozeß zu gewinnen. Das erwähnte Ziel kann nur durch Zusatz bestimmter Stoffe zur Seife erreicht werden, die die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, also capillaraktiv sind, und daher auch eine bedeutende Emulgierfähigkeit besitzen. Ein abschließendes Urteil über die Wirkung dieser Stoffe kann und darf aber noch nicht gefällt werden.

Ein Reagens sei aber zum Schluß erwähnt, welches den Handelsnamen **Calgon**<sup>1)</sup> trägt und entweder primäres Natriumphosphat oder Natriummetaphosphat enthält<sup>2)</sup>. Dieses

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu *Steiner*, diese Ztschr. 48, 406 [1935].

<sup>2)</sup> Auch die Chemische Fabrik Budenheim bei Mainz stellt ein ähnliches Präparat her.

Präparat hat entsprechend seiner chemischen Zusammensetzung die Eigenschaft, durch lösliche Kalksalze nicht gefällt zu werden, da primäres Calciumphosphat löslich ist. Diese Stoffe haben die merkwürdige Eigenschaft, wenn sie mit Seife zugleich, wenn sie also der Seife zugesetzt waren, in hartes Wasser gelangen, dort die Ausscheidung von Kalkseife zu verhindern, also den Seifenverlust durch hartes Wasser zu vermeiden. Wenn sie auch aus einer Seifenlösung freie Fettsäure ausscheiden, lassen sie sich doch ohne Schaden den festen Seifen beimengen, ohne diese Reaktion zu geben. Wenn sich die Anwendung dieser Stoffe allgemein einführen sollte, so wäre man nicht mehr auf die vorherige Enthärtung des Waschwassers angewiesen. Vorläufig scheint noch der hohe Preis dieser allgemeinen Anwendung hindernd im Wege zu stehen.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß Zusatz von Wasserglas zur Seife in der Höhe, wie er heute gemacht wird, der Wäsche nicht schädlich zu sein scheint, doch ist das letzte Wort in dieser Beziehung noch nicht gesprochen. Die Bestrebungen, an Stelle des Wasserglasses andere Zusatzmittel zu verwenden, die keine schädigende Wirkung haben, sondern sogar den Waschprozeß fördern, sind zu begrüßen und zu unterstützen.

[A. 129.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Anwendbarkeit konduktometrischer Verfahren

mit visueller Beobachtung bei Untersuchungen in Lösungen mit viel indifferentem Fremdelektrolyt:

## Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in perchlorsaurer Lösung als Wismutphosphat.

Von DR. J. HARMS und PROF. DR. G. JANDER

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

(Eingeg. 21. November 1935.)

### I. Vorbemerkungen.

In den älteren Abhandlungen und Monographien über Leitfähigkeitstitrationen findet sich oft der Hinweis, daß die Gegenwart größerer Mengen von Fremdelektrolyt, besonders von starken Säuren und Basen, bei konduktometrischen Titrationen zu vermeiden sei, da sonst die Leitfähigkeitsänderung während der Titration im Verhältnis zur Gesamtleitfähigkeit zu gering für eine ausreichend genaue Messung werde. Wie jedoch die größere Empfindlichkeit der modernen Meßverfahren<sup>1)</sup> einerseits die Ausführung von Mikrobestimmungen<sup>2)</sup> ermöglicht hat, so bietet auch die Gegenwart von viel indifferentem Fremdelektrolyt<sup>3)</sup> jetzt keine Schwierigkeiten mehr. Dadurch eröffnen sich für die Konduktometrie zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten, wie u. a. das im folgenden beschriebene Beispiel der Titration des Phosphats zeigt<sup>4)</sup>.

Die Bestimmung des Phosphatsgehaltes von Phosphaten gründet sich fast ausschließlich auf die Fällung entweder als Magnesiumammoniumphosphat oder als Ammoniumphosphormolybdat. Diese Methoden sind aber ziemlich zeitraubend und die davon abgeleiteten maßanalytischen Verfahren meist nicht sehr genau. Außerdem stören einige in technischen Produkten zusammen mit der Phosphorsäure häufig vorkommende Basen und Säuren bei den Analysenmethoden, so daß oft eine Trennung von diesen

Stoffen der Bestimmung der Phosphorsäure vorauszugehen hat. Eine schnell und einfach auch in Gegenwart der Begleitstoffe auszuführende Titrationsmethode für das Phosphat dürfte daher von allgemeinem Interesse sein<sup>5)</sup>.

### II. Die Grundlage des Verfahrens.

Das Wismutphosphat  $\text{BiPO}_4$  ist im Gegensatz zu fast allen anderen Metallphosphaten auch in mineralsaurer Lösung schwer löslich. Die Titration der Phosphorsäure sollte daher ohne vorherige Abtrennung der Begleitstoffe, also in Gegenwart der meisten Metalle, vorgenommen werden können. Die wenigen Basen, die ebenfalls in mineralsaurer Lösung schwer lösliche Phosphate bilden, wie z. B. Zinn,

<sup>5)</sup> Der Bestimmung der Phosphorsäure als Wismutphosphat gingen Versuche voraus, die Fällung des Bleiphosphats als Grundlage für ein konduktometrisches Titrationsverfahren zu verwenden. Es ergab sich dabei, daß die Titration von reinen Natriumphosphatlösungen in siedender, schwach essigsaurer Lösung mittels Bleiacetatlösung leicht und schnell durchzuführen ist. Zwischen vorgelegter Phosphatmenge und dem Reagensverbrauch herrschte Proportionalität. Dabei ist aber bemerkenswert, daß das aus der Titration für den Niederschlag ermittelte molekulare Verhältnis von Blei zu Phosphorsäure nicht 3 : 2 ist — entsprechend der Verbindung  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  —, sondern den Wert 5 : 3 zeigt. Eine Analyse des Niederschlags selbst ergab ebenfalls die gleiche Verhältniszahl. Da im Niederschlag außerdem Essigsäure deutlich nachzuweisen ist, ist anzunehmen, daß unter den Bedingungen der Leitfähigkeitstitration in siedender Lösung eine dem Pyromorphit entsprechende Verbindung von der Zusammensetzung  $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ausfällt. Bei der Titration bei Zimmertemperatur jedoch bildet sich das normale Bleiphosphat  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , die Leitfähigkeit stellt sich jedoch unter diesen Bedingungen etwas weniger schnell ein. Die Bestimmung des Phosphats mit Bleiacetat verliert jedoch dadurch sehr an Wert, daß viele Metalle und ebenfalls Kieselsäure und Schwefelsäure bei der Titration stören, da sie in schwach essigsaurer Lösung mitgefällt werden, daß aber in starker saurer Lösung das Bleiphosphat löslich ist. Diese Schwierigkeiten sind bei der Bestimmung als Wismutphosphat weitgehend beseitigt.

<sup>1)</sup> G. Jander u. O. Pfundt, Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen; visuelle und akustische Methoden. II. Aufl., Stuttgart 1934 (Bd. 26 der Sammlung „Die chemische Analyse“).

<sup>2)</sup> G. Jander u. J. Harms, diese Ztschr. 48, 267 [1935].

<sup>3)</sup> G. Jander u. A. Ebert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 790 [1935].

<sup>4)</sup> Hierüber wurde bereits kurz in einer Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft berichtet, vgl. diese Ztschr. 48, 267, Anm. 3 [1935].