

(ausgezogene Kurve) und damit die Erscheinung unseres Versuchs (Entspannung längs der Linie F—F—G und Zündung bei F) für diese Theorie unerklärlich³⁾. Hier führt aber die neue Theorie, die die Explosion auf Kettenverzweigung zurückführt (Semenoff, Hinshelwood), zu einer befriedigenden Deutung. In unserem Falle dürfte der Mechanismus der Reaktion in großen Zügen der folgende sein:

Startreaktionen: (1) $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$

(2) $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$

Reaktionskette: (3) $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$

(4) $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

(5) $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$

(6) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$
oder $\text{H} + \text{H} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$

Kettenabbruch: (7) Vereinigung der Kettenträger H, O und OH im Dreierstoß oder an der Wand.

Die Reaktionen (3) und (4) sind energetisch begünstigt. Die durch sie erzeugten H-Atome vermögen aber nur im Dreierstoß nach (6) oder nach der eine beträchtliche Aktivierungsenergie erfordernden Reaktion (5) weiter zu reagieren. Reaktion (5), gefolgt von (3), gibt Kettenverzweigung [aus einem nach (5) reagierenden H werden ein H und zwei OH, die neue Ketten eröffnen]⁴⁾. Sie kann also zu einem enormen Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. zur Explosion führen, wenn nicht die Kettenvernichtung nach (7) schneller erfolgt. Da die Zahl der Dreierstöße, die (bei Ausschaltung der Wandwirkung) die entstandenen Kettenträger wieder beseitigen, mit sinkendem Druck rasch abnimmt, kann also durch Druckerniedrigung die Explosion ausgelöst werden. So vermag die Theorie der „Kettenexplosion“ das Bestehen einer „oberen Explosionsgrenze“ B—C leicht zu erklären. [A. 86.]

⁴⁾ Das gleiche Gesamtergebnis erhält man auch, wenn man die Moleküle HO_2 und H_2O_2 als Zwischenstufen annimmt:

(5') $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$

(3') $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$

³⁾ Für stöchiometrische H_2 — O_2 -Gemische liegt Punkt B der Abb. 2 bei $p = 1000$ mm und $t = 585^\circ$, Punkt C bei 10 mm und 445° ; für stöchiometrische CO — O_2 -Gemische liegt Punkt C bei 6 mm und 600° .

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die Bestimmung der freien Säure im Superphosphat und eine neue Extraktionsmethode.

Von Dr. HANS LEHRECKE, Landskrona.

(Eingeg. 16. April 1936.)

Direktor der Aktiebolaget Kemiska Patenten.

Die Bestimmung der sogenannten „freien Säure“ im Superphosphat ist für seine Fabrikation von besonderer Bedeutung, denn sie bietet dem Fabrikanten eine einfache und verhältnismäßig schnell anwendbare Kontrolle über die Güte seines Produktes und die richtige Einstellung seines Aufschlußbetriebes. Eine zuverlässige Bestimmungsmethode ist daher ein unerlässliches Hilfsmittel für den Betriebsleiter.

Man versteht unter der „freien Säure“ die Acidität des Superphosphates gegenüber der des primären Calciumphosphates, ausgedrückt als freie Phosphorsäure in Prozent P_2O_5 . Diese Ausdrucksweise ist insofern berechtigt, als es sich kaum um andere Säuren als Phosphorsäure handeln kann. Man findet in einer frischen Superphosphataufschlußmasse schon nach einer Stunde keine oder nur Spuren von freier Schwefelsäure¹⁾. Freie Flußsäure ist in der flüssigen Phase des Superphosphates kaum vorhanden²⁾. Das liegt darin begründet, daß Calciumfluorid bei normalen Temperaturen gegen Phosphorsäure der im Superphosphat vorliegenden Konzentrationen beständig ist. Auch Kieselfluorwasserstoffsäure liegt im Superphosphat nur in sehr geringer Menge vor³⁾.

Die konventionelle Methode zur Bestimmung der freien Säure im Superphosphat, welche der Verein deutscher Düngstofffabrikanten empfiehlt⁴⁾, besteht bekanntlich in der Titration eines wäßrigen Auszuges von 1 g Superphosphat in 50 cm^3 Wasser, verdünnt mit Wasser auf etwa 300 cm^3 , mit $\frac{1}{2}$ Natronlauge und Methylorange als Indicator. Man

titriert bis zur Absättigung der ersten Valenz der Phosphorsäure.

Der p_{H} -Wert, bis zu welchem man titriert, ist — wegen des gestreckten Umschlaggebietes des Indicators — bei den einzelnen Laboratorien nicht ganz gleichmäßig. Der p_{H} -Wert einer $\frac{m}{100}$ Lösung von Monocalciumphosphat beträgt etwa 4,4⁵⁾. In der Praxis titriert man aber meistens bis zu einem niedrigeren Wert, nämlich 3,8–3,9. Der Grund hierfür ist in erster Linie der, daß man bei diesem p_{H} noch keine Ausfällungen der Nebenbestandteile der Superphosphatlösung — wie Eisen und Aluminium — zu befürchten hat, die den Umschlagpunkt verwischen und das Titrationsergebnis mehr oder weniger verschieben. Ferner aber ist auch die gelb-orange Färbung, die der Indicator bei diesem p_{H} -Wert zeigt, leichter nach der alkalischen Seite abzugrenzen als ein reines Gelb, das man bei höherem p_{H} erhält.

Diese Methode ist schnell und einfach durchführbar und hat sich daher aus der Praxis noch nicht verdrängen lassen, obgleich sie von sehr vielen Seiten als ungenau kritisiert worden ist⁶⁾. Um den wirklichen Wert der freien Phosphorsäure genauer zu bestimmen, ist eine ganze Reihe von anderen Methoden vorgeschlagen worden, die fast alle den Ersatz des Wassers als Phosphorsäure-Extraktionsmittel durch andere Flüssigkeiten empfehlen, welche ohne Einfluß auf die übrigen Phosphorsäureverbindungen des Superphosphates sein sollen, denn angeblich soll durch das Wasser freie Phosphorsäure abgespalten werden.

Die ältesten Vorschläge sind die Alkohol- und Ätherextraktionsmethoden nach R. Jones⁷⁾. Beide Methoden werden

¹⁾ S. A. Sanfourche u. A. Krapivine, Bull. Soc. chim. France **53**, 1576 [1933]; W. H. Roß u. K. C. Beeson, J. Ass. off. agric. Chemists **XVII**, 245 [1934]; W. L. Hill u. K. D. Jacob, ebenda **XVII**, 500 [1934].

²⁾ W. H. Roß u. K. C. Beeson, l. c. S. 239 u. 245.

³⁾ W. H. Roß u. K. C. Beeson, l. c.; A. Sanfourche, l. c. S. 1220; L. Schucht, diese Ztschr. **18**, 1021 [1905].

⁴⁾ Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, Braunschweig 1920, S. 14; A. Suchier: Die Analysenmethoden der Düngemittel, Verlag Chemie, Berlin 1931, S. 20–21; L. Schucht: Die Fabrikation des Superphosphates, 3. Aufl., Braunschweig 1909, S. 329.

⁵⁾ W. H. Roß u. K. C. Beeson, l. c. S. 241–242.

⁶⁾ L. Schucht, l. c.; Aita, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. **10**, 45 [1918]; P. M. Shuey, Ind. Engng. Chem. **17**, 269 [1925]; A. Sanfourche u. B. Focet, l. c. S. 1232 ff.; W. H. Roß u. K. C. Beeson, l. c. S. 238 ff.; W. L. Hill u. K. D. Jacob, l. c. S. 487 ff.; W. H. Roß, A. R. Merz u. K. C. Beeson, J. Ass. off. agric. Chemists **XVIII**, 211 [1935]; W. L. Hill u. K. C. Beeson, ebenda **XVIII**, 244–260 [1935].

⁷⁾ S. Loges, Landwirtsch. Versuchsstat. **43/44**, 385 [1894].

heute noch von verschiedenen Seiten empfohlen⁸⁾. Die Alkoholmethode ist — wenn sie nicht äußerst vorsichtig ausgeführt wird — ohne Zweifel unzuverlässig, da sie infolge einer Hydrolyse des Monocalciumphosphates durch das im Alkohol noch enthaltene Wasser und durch die Bildung phosphorsaurer Ester, die leicht verdampfen, falsche Werte ergibt⁹⁾. Die Äthermethode hat den Nachteil, daß Äther kein Lösungsmittel für Phosphorsäure ist, sondern diese nur aus dem Superphosphat zu verdrängen vermag, während die übrigen Verbindungen auf dem Filter zurückbleiben. *Sanfourche*¹⁰⁾ weist mit Recht darauf hin, daß man bei der Ätherextraktion nur schwer zu einem vollständigen Endpunkt der Säure-Extraktion gelangen kann. Eine Ätherextraktion von 18–20 h ergibt jedoch i. allg. Werte, die ungefähr mit den Werten der Wasserextraktion übereinstimmen. Die Werte der Äthermethode hängen jedoch von der physikalischen Beschaffenheit des Superphosphates ab (s. weiter unten).

*Schucht*¹¹⁾ hat als Extraktionsmittel Aceton vorgeschlagen und ebenfalls *Shuey*¹²⁾ empfiehlt diese Methode. Bei dieser wird der Acetonextrakt nicht durch Verdampfen vom Lösungsmittel befreit, sondern man schüttelt ihn mit Wasser aus und titriert dann direkt die wäßrige Lösung mit NaOH. Die Werte von *Schucht* stimmen mit der von ihm ebenfalls angewandten Äthermethode überein. Die Werte von *Roß* und *Beeson*¹³⁾ lagen bei den untersuchten technischen Superphosphaten durchweg erheblich niedriger als die mit anderen Lösungsmitteln (auch mit Äther) erhaltenen. Später haben *Hill* und *Beeson*¹⁴⁾ weitere vergleichende Untersuchungen über Aceton- und Ätherextraktion gemacht, auf Grund welcher sie glauben, die Acetonmethode empfehlen zu können. Auch *Roß*, *Merz* und *Beeson*¹⁵⁾ äußern diese Meinung.

Es muß bezweifelt werden, daß die Acetonmethode wirklich zuverlässige Werte gibt, schon aus dem Grunde, weil man nach Zusatz von Wasser zum Acetonextrakt titriert. Da Aceton sich in Wasser löst und hierbei die Dissoziationskonstanten verändert, muß die Titration beeinflusst werden. Weiterhin hat aber auch *Schucht*¹⁶⁾ beobachtet, daß Aceton dazu neigt, basische Eisen- und Tonerdephosphate in kolloidaler Form zu suspendieren und durch die Filter zu führen. Diese rufen Trübungen des Filtrates hervor, welche aber bei Wasserzusatzen verschwinden.

Sanfourche lehnt alle bisher vorgeschlagenen Mittel als unbrauchbar ab und schlägt als Idealflüssigkeit einen Ester, nämlich das Äthylformiat vor^{17, 18)}, das das Wasser und die Phosphorsäure des Superphosphates gut löst, ohne aber eine zersetzende Wirkung auf das Monocalciumphosphat in der flüssigen Phase des Superphosphates auszuüben, wie z. B. Alkohol und in geringem Maße auch Aceton. Dies beruht — nach seiner Meinung — darauf, daß das Äthylformiat keine Hydroxylgruppe besitzt.

Beim Nacharbeiten seiner Arbeitsweise erhält man aber nicht nur Werte, die weit niedriger liegen als bei der Wasser- und der Äthermethode, sondern die auch ganz unregelmäßige Unterschiede gegenüber diesen aufweisen. Diese Befunde sind nicht schwer zu erklären. Äthylformiat ist ein Ester, der sehr leicht — und zwar besonders unter der Einwirkung von Säuren — verseift wird. Um dieser Verseifung vorzubeugen, soll die Extraktion des Superphosphates nur 5 min dauern. Das ist aber offenbar zu kurz, um alle Phosphorsäure zu lösen, besonders bei grobkörnigem Superphosphat. Außerdem ist es nicht möglich, das Äthylformiat nach der Behandlung des Superphosphates im Luftstrom in einer einigermaßen brauchbaren Zeit völlig zu verdampfen, sondern es verbleibt ein Rest im Kolben, der sich nur schwer verflüchtigt. Wenn man diesen Rest in

Wasser aufnimmt und titriert, erhält man Säurewerte, die weit über denen der üblichen Wasserextraktionsmethode liegen. Da man, um diesen Rest zu entfernen, auf dem Wasserbad erwärmen muß, liegt die Gefahr sekundärer Umsetzungen vor, die die Titration stören. Aus diesen Gründen erscheint uns die Äthylformiatmethode unbrauchbar.

Hill und *Beeson*¹⁹⁾ haben die Äthylformiatmethode geprüft, nachdem sie die Arbeitsweise von *Sanfourche* in verschiedenen Punkten abgeändert hatten. Unter Anwendung sehr großer Vorsicht und bei einer Extraktionszeit von $\frac{1}{2}$ h kommen sie, bei Untersuchung synthetischer Superphosphatproben, mit Äthylformiat zu ganz befriedigenden Ergebnissen, aber bei technischen Superphosphaten liegen ihre Werte erheblich unter denen, die mit den übrigen von ihnen geprüften Extraktionsmitteln erhalten wurden.

Auch die indirekte Bestimmungsmethode der Dampftension von Superphosphaten, wie sie *Wichern*²⁰⁾ angibt, ist für die Bestimmung der freien Säure (und auch der Feuchtigkeit) im Superphosphat unbrauchbar. *Wichern* geht nämlich von der thermodynamisch falschen Annahme aus, daß die flüssige Phase im Superphosphat, die außer Wasser und freier Phosphorsäure noch Monocalciumphosphat sowie Eisen- und Tonerdeverbindungen enthält, den gleichen Dampfdruck besitzt wie eine Phosphorsäurelösung mit gleichem Säuregehalt. Auf die Fehlerhaftigkeit dieser Annahme hat bereits *Stevenius-Nielsen*²¹⁾ hingewiesen.

Es lag also bisher keine wirklich zuverlässige und gleichzeitig praktisch anwendbare Methode für die Bestimmung der freien Säure im Superphosphat vor, welche gestattet hätte, die angebliche Fehlerhaftigkeit der üblichen Wasserextraktionsmethode unter Beweis zu stellen. Aus diesem Grunde haben wir eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet, die diese Lücke auszufüllen in der Lage ist.

Diese Methode beruht auf der Extraktion der freien Säure des Superphosphates mit einem Alkohol der isocyclischen Reihe, nämlich dem **Cyclohexanol**: $C_6H_{11}.OH$. Dieses besitzt die für den vorliegenden Zweck vorteilhaften Eigenschaften einer niedrigen Dampftension, einer guten Stabilität und eines ausgeprägten Lösungsvermögens für die Phosphorsäure, aber nicht für die übrigen Verbindungen des Superphosphates. Wir haben festgestellt, daß Cyclohexanol ohne Einwirkung auf Monocalciumphosphat in wäßriger bzw. phosphorsaurer Lösung ist. Die benutzte phosphorsaure Lösung war mit Monocalciumphosphat gesättigt und zeigte folgende Zusammensetzung²²⁾: 11,60% freie H_3PO_4 , 19,40% Ca (H_2PO_4), 69% H_2O . Von dieser Lösung wurde etwa 1,0 g mit 25 cm³ Cyclohexanol geschüttelt. Die entstandene Fällung wurde analysiert und erwies sich als Monocalciumphosphat. Calcium, Eisen und Aluminium ließen sich in Cyclohexanolextrakten von Superphosphaten nicht nachweisen. Ihre Verbindungen bleiben unverändert in der Superphosphatprobe zurück. Man kann das Cyclohexanol leicht in reiner und vor allem wasserfreier Form erhalten. Weiterhin läßt es sich nach jeder Analyse wiedergewinnen, was im Hinblick auf seine Kosten von Vorteil ist.

Ein wichtiger Punkt ist bei den bisherigen Arbeiten offenbar ganz übersehen worden, nämlich der Einfluß der Korngröße des Superphosphates und seiner Benetzbarkeit durch das Extraktionsmittel auf das Ergebnis der Bestimmung der freien Säure. Beim Wasser sind diese Einflüsse — unter Voraussetzung normaler Korngrößen des Superphosphates — nach unseren Untersuchungen, wie folgende Tabelle zeigt, nicht erheblich, denn die flüssige Phase des Superphosphates ist eine wäßrige Lösung, so daß beim Eindringen des Wassers während des Ausschüttelns der Analysenprobe die Benetzbarkeit durch Oberflächenspannungsdifferenzen nicht merkbar beeinflusst wird.

¹⁹⁾ I. c. S. 253 u. 258.

²⁰⁾ *Wichern*, *Chemiker-Ztg.* 57, 221 [1933].

²¹⁾ *Stevenius-Nielsen*, ebenda 58, 238 [1934].

²²⁾ S. auch *Sanfourche* u. *B. Focet*, I. c. S. 1235.

⁸⁾ *Hill* u. *Jacob*, I. c. S. 499; *Roß* u. *Beeson*, I. c. S. 244; *Hill* u. *Beeson*, I. c. S. 259; Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, Braunschweig 1920, S. 14.

⁹⁾ *A. Sanfourche* u. *B. Focet*, I. c. S. 1935.

¹⁰⁾ Dieselben, I. c. S. 1233.

¹¹⁾ Diese Ztschr. 18, 1023 [1905].

¹²⁾ *Ind. Engng. Chem.* 17, 269 [1925].

¹³⁾ I. c. S. 245.

¹⁴⁾ I. c. S. 257.

¹⁵⁾ I. c. S. 216.

¹⁶⁾ S. Fußnote 11).

¹⁷⁾ *Sanfourche* u. *Focet*, I. c. S. 1236.

¹⁸⁾ I. c. S. 1582.

Tabelle 1.

Korngröße	Anteil an der Gesamtmenge	Freie Säure	
		unzerriebene Probe	zerriebene Probe
< 10 > 26 Maschen*)	28%	5,04% P_2O_5	4,83% P_2O_5
< 26 > 70 Maschen	63%	4,08% P_2O_5	4,98% P_2O_5
< 70 Maschen	9%	5,33% P_2O_5	5,18% P_2O_5

*) Maschen auf 1 Zoll linear.

Bei organischen Extraktionsmitteln dagegen stehen dem Eindringen in die Poren und der Vermischung mit der flüssigen Phase der Superphosphate in mehr oder weniger hohem Maße Oberflächenspannungen entgegen. Bei diesen Extraktionsmitteln ist der Einfluß der Korngröße des Superphosphates auf das Ergebnis der Bestimmung der freien Säure erheblich, wie folgende Versuche mit Cyclohexanol zeigen:

Tabelle 2.

Korngröße	Freie Säure in % P_2O_5
< Sieb 10*) > Sieb 26*)	2,8
< Sieb 26	5,1

*) Maschen auf 1 Zoll linear.

Beim Äther, der ein reines Verdrängungsmittel, aber kein Lösungsmittel für die freie Säure des Superphosphates ist, beeinflußt die Korngröße und Porosität des Superphosphates ebenfalls das Ergebnis der Säurebestimmung. Bei allen Extraktionsmethoden mit nicht wäßrigen, organischen Flüssigkeiten muß man also für eine genügende und gleichmäßige Zerkleinerung des Superphosphatkornes Sorge tragen. Wenn man dies nicht tut, so hat man mit schwankenden Werten der Säurebestimmung zu rechnen.

Die von uns ausgearbeitete Bestimmungsmethode der freien Säure mit Cyclohexanol wird wie folgt durchgeführt:

2 g Superphosphat werden in einem kleinen Mörser mit 50 cm³ Cyclohexanol etwa 5 min gut verrieben. Hierauf füllt man das Gemisch in 2 Gläser einer Laboratoriumszentrifuge von je 30 cm³ Inhalt und zentrifugiert etwa 15 min. Man gießt oder pipettiert von der überstehenden klaren Lösung insgesamt 25 cm³ (= 1 g Superphosphat) ab und schüttelt diese 30 min mit 250 cm³ Wasser aus. Man titriert nunmehr die wäßrige Lösung, ohne vorherige Trennung vom Cyclohexanol, mit $\frac{1}{5}$ NaOH und Methylorange als Indicator bis nahe an den Umschlagpunkt. Darauf schüttelt man nochmals gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter. Dieses läßt die wäßrige Lösung durch, hält aber das Cyclohexanol zurück, so daß man es völlig wiedergewinnen kann. Das Filtrat wird nunmehr mit $\frac{1}{5}$ NaOH fertigtitriert, und zwar bis zu einem p_H von 4,4, welches einer $\frac{1}{100}$ Lösung von Monocalciumphosphat entspricht. Man benutzt als Vergleichslösung eine geeignete Pufferlösung.

Tabelle 3 zeigt in Spalte b die mit dieser Methode erhaltenen Werte für die freie Säure in verschiedenen Superphosphatproben. Gleichzeitig wurden dieselben Proben nach der üblichen Wasserextraktion bis zu einem p_H von 3,8 auf ihre freie Säure titriert, wobei ebenfalls eine geeignete Pufferlösung als Komparator benutzt wurde (Spalte c). (Titrationmethode s. rechte Spalte unten.) Schließlich wurden die gleichen Proben noch mit Äther im Soxhletapparat 20 h extrahiert und die freie Säure im Extrakt nach Abdampfen des Äthers und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser titriert, und zwar bis zu einem p_H von 4,4 (Spalte d). In Spalte e sind dann noch die Werte aufgeführt, die wir erhielten, wenn wir die gleichen Superphosphatproben nach den Angaben von *Sanfourche* mit Äthylformiat extrahierten und bis zu einem p_H von 4,4 titrierten.

Tabelle 3.

Probe Nr.	Cyclohexanol $p_H = 4,4$	Freie P_2O_5 nach Extraktion mit		Äthylformiat $p_H = 4,4$
		Wasser $p_H = 3,8$	Äther $p_H = 4,4$	
a	b	c	d	e
1	1,97%	1,85%	1,96%	0,63%
2	3,58%	3,50%	3,48%	1,48%
3	6,78%	6,60%	6,78%	3,99%
4	8,98%	8,60%	9,18%	5,78%
5	5,86%	5,70%	5,67%	3,58%
6	3,47%	3,21%	3,73%	—
7	3,57%	3,34%	—	—

Die wäßrige Lösung, die man aus dem Cyclohexanol-extrakt erhält, ist frei von Eisen- und Tonerdeverbindungen und ergibt also bei der Titration bis zu dem theoretischen p_H -Wert für das primäre Monocalciumphosphat von 4,4 den genauen Wert für die ungebundene Phosphorsäure im Superphosphat. Ähnliches gilt bei der Ätherextraktion. Würde man nun bei der gewöhnlichen Wasserextraktionsmethode auch bis zu einem p_H von 4,4 titrieren, so fielen leicht basische Eisen- und Tonerdephosphate aus, und infolgedessen würde man einen Wert für die freie Säure finden, der zu hoch liegt, denn man würde ja diejenige Phosphorsäure mit titrieren, die im Superphosphat als primäres Eisen- und Aluminiumphosphat gebunden ist. Aus diesem Grunde ist die Titration im Wasserextrakt in der Regel nur bis zu einem p_H von etwa 3,8 ohne Störungen durchführbar.

Trotzdem aber zeigt die Gegenüberstellung der Werte für die Cyclohexanolmethode und für die übliche Wasserextraktion in Tabelle 3 befriedigende Übereinstimmung. Die Werte mit der Wasserextraktion liegen — wie zu erwarten — etwas tiefer, aber diese Abweichung ist für die Praxis ganz unbedeutend. Die Werte der Ätherextraktion zeigen gegenüber der Wassermethode stärkere maximale Abweichungen als die Cyclohexanolmethode; die Äthermethode kann also nicht als ganz zuverlässig angesehen werden und ist keinesfalls der Wasserextraktion vorzuziehen. Die Werte der Äthylformiatextraktion nach der Arbeitsweise von *Sanfourche* liegen so viel niedriger als die anderen Werte, daß man sie als unrichtig bezeichnen muß.

Die Übereinstimmung der Werte für die freie Säure, die mit der üblichen Wasserextraktion und der Cyclohexanolmethode erhalten wurden, zeigt, daß die übliche Bestimmung der freien Säure im Superphosphat durch Wasserextraktion — trotz aller ihr vorgeworfenen Fehler — als durchaus zuverlässig anzusehen ist.

Die Abweichungen von *Roß*, *Merz* und *Beeson*²³⁾ beruhen zweifellos auf Ungleichmäßigkeiten in der Titrationsweise der verschiedenen Analytiker — und vielleicht auch der physikalischen Struktur der Proben. Jedes Laboratorium, welches sich mit Superphosphatanalysen befaßt, sollte deshalb einen geeigneten Farbkomparator bei den Titrationen der freien Säure benutzen. Wir haben selbst bei allen unseren Untersuchungen eine Arbeitsmethode mit Komparator benutzt, die von *Steenius-Nielsen*, Kopenhagen, ausgearbeitet wurde, und die von sämtlichen dänischen Superphosphatfabriken (A. S. Dansk Svovlsyre- & Superphosphat-Fabrik) schon seit mehreren Jahren zur Bestimmung der freien Säure im Superphosphat ausschließlich angewandt wird. Diese Arbeitsweise verläuft wie folgt:

Man löst wie üblich 10 g Superphosphat in einem *Stohmann*-Kolben in 500 cm³ Wasser, schüttelt $\frac{1}{2}$ h, filtriert durch ein Faltenfilter und entnimmt dem Filtrat 50 cm³ = 1 g Superphosphat zwecks Titration der freien Säure. Man füllt diese Menge in einen *Erlenmeyer*-Kolben und setzt 50 cm³ Wasser sowie 5 Tropfen Methylorange (0,04%ige Lösung) zu. Hierauf wird mit $\frac{1}{5}$ Natronlauge bis zu dem Farbton der Komparatorlösung ($p_H = 3,8$) titriert.

Diese Komparatorlösung wird wie folgt bereitet: 5,105 g Kaliumbiphtalat (Merck's „Kaliumbiphtalicum nach *Clark* und *Lubs*“) werden in einem 500-cm³-Meßkolben in ungefähr 150 cm³ dest. Wasser gelöst. Hierauf setzt man 1 cm³ einer $\frac{1}{5}$ Natronlauge zu und füllt mit dest. Wasser bis auf 500 cm³ auf, worauf man gut durchschüttelt. Wenn man 100 cm³ dieser Lösung mit 5 Tropfen Methylorange (0,04%ige Lösung) versetzt, so zeigen sie denselben orangefarbenen Ton wie eine Superphosphatlösung von 1 g auf 100 cm³ Wasser, mit Methylorange und $\frac{1}{5}$ NaOH wie oben auf ein p_H von 3,8 neutralisiert.

23) I. c. S. 214.

Man erneuert diese 100 cm³ Vergleichslösung wöchentlich in einem *Erlenmeyer*-Kolben von 250 cm³, den man gut mit einem Kautschukstopfen verschließt. Die Hauptmenge wird ohne Indicatorzusatz aufbewahrt.

Die beschriebene Titrationsweise gewährleistet eine sichere Reproduktionsmöglichkeit der bei der Titration von Superphosphatlösungen erhaltenen Werte. Wir haben festgestellt, daß die Abweichungen zwischen verschiedenen Analytikern in den Werten der freien Säure bei Anwendung dieser Methode sich unter $\pm 0,07\%$ halten, was für die Praxis durchaus im Bereich der zulässigen Grenzen liegt.

Die Cyclohexanolmethode eignet sich auch für die genaue Bestimmung des freien Wassers im Superphosphat, da dessen geringe Menge durch Cyclohexanol gleichzeitig mit der Phosphorsäure aus der Probe herausgelöst wird. In diesem Falle ist allerdings die Methode etwas zu ändern. Man verfährt wie folgt:

Das Gemisch von 50 cm³ Cyclohexanol und 2 g Superphosphat wird nach dem Verreiben mit etwa 30 cm³ Äther versetzt, um die Viscosität herabzudrücken. Nunmehr kann man das ganze Gemenge durch ein Glasfilter (gefritteter Boden) absaugen und den Rückstand mit Äther und Cyclohexanol (1:2) nachspülen, zum Schluß mit reinem Äther. Aus dem Filtrat verdampft man auf dem Wasserbad den Äther und behandelt dann den verbleibenden Cyclohexanol-extrakt zur Bestimmung der freien Säure wie oben. Das Glasfilter mit dem Rückstand wird vorsichtig getrocknet und gewogen. Aus der Einwaage a, dem Gewicht des Rückstandes b und der gefundenen freien Säure c in Gramm H₃PO₄ ergibt sich für das freie Wasser w (einschl. organischer Substanz): $w = a - b - c$. Die organische Substanz kann durch Abdampfen des Cyclohexanols und Wägung des Rückstandes bestimmt werden (H₃PO₄ + organische Substanz).

Zusammenfassung.

Mit der üblichen Methode der Bestimmung der freien Säure im Wasserextrakt des Superphosphates hat der Superphosphatfabrikant ein durchaus zuverlässiges Mittel in der Hand, den Säurestand seines Superphosphates zu bestimmen. Der Vergleich mit der von uns ausgearbeiteten, theoretisch einwandfreien Cyclohexanolmethode zeigt, daß die Werte der Wasserextraktion den wirklichen Werten der freien Säure sehr nahe liegen. Ob diese Methode ganz genau den richtigen Gehalt auf Hundertstel Prozent erfaßt, ist nicht ausschlaggebend. Wichtig ist nur, daß der Betriebsleiter mit einer solchen Bestimmungsmethode sich auf Grund seiner praktischen Erfahrungen ein sicheres Urteil darüber bilden kann, ob sich in seinem Produkt die richtige Menge freier Säure vorfindet, damit es nach der Lagerzeit den Mindestgehalt bei möglichst hohem Aufschluß aufweist, ohne daß ein späterer Rückgang eintritt.

Zweifel an der Brauchbarkeit der Wasserextraktionsmethode sind demnach vollkommen unbegründet. Eine — immer wieder behauptete — Zersetzung des Monocalciumphosphates im Superphosphat durch das Extraktionswasser tritt nicht ein, und ebensowenig stören Eisen- und Tonerdeverbindungen das Ergebnis der Titration, wenn man diese auf die beschriebene Weise ausführt.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Laboratorium der A.-B. Kemiska Patenten in Landskrona (Schweden) ausgeführt, wobei die Produkte der Vereinigten Schwedischen Superphosphatfabriken zur Verfügung standen. Für einige wertvolle Hinweise bin ich Herrn Ingenieur *Steenius-Nielsen*, Kopenhagen, verbunden. [A. 59.]

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Direktor C. A. Clemm, Leiter der Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie, Berlin, feiert am 18. August seinen 50. Geburtstag. — Dr. O. Jordan, ehemals Direktor der Egestorff Salzwerke und Chemischen Fabriken, Hannover-Linden, Mitglied des V. D. Ch. seit 1890, mehrfach Vorsitzender des Bezirksvereins Hannover sowie des Verbandes technisch-wissenschaftlicher Vereine zu Hannover, um dessen Entwicklung er sich große Verdienste erworben hat, feierte am 7. August seinen 80. Geburtstag. — Prof. Dr. med. Dr. phil. h. c. F. Kutscher, Abteilungsvorsteher am Physiologischen Institut der Universität Marburg (Eiweißstoffwechsel), feierte am 13. August seinen 70. Geburtstag. — Oberreg.-Rat Dr. G. Rieß, Referent für chemische Fragen im Nahrungsmittelwesen (Fleisch, Fisch, Fette, Konservierung) im Reichsgesundheitsamt Berlin, feierte am 2. August seinen 60. Geburtstag.

Gestorben: Prof. Dr.-Ing. c. h. O. Bauer, Stellvertreter des Präsidenten, Direktor und Hauptabteilungsleiter im Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem (Metallkunde), am 2. August im Alter von 60 Jahren. — Prof. Dr. D. Dieckmann, Prof. für Baustoffkunde an der Technischen Hochschule Braunschweig, am 29. Juli im Alter von 57 Jahren. — Prof. Dr. W. Glud, Münster i. W., Geschäfts- und Gefolgschaftsführer der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. und des Bergwerksverbandes zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H., Dortmund-Elving, Leiter des Forschungsinstituts der Gesellschaft für Kohlenforschung, am 9. August im Alter von 49 Jahren. — Dr. L. Zeh, Mitarbeiter der I. G.-Farbenindustrie A.-G., Leverkusen—I. G.-Werk, am 7. August im Alter von 52 Jahren.

Ausland.

Gestorben: C. Trompeter, Chemiker auf der Maximilianshütte in Reith (Österreich) der Österreichischen Ichthyol-Gesellschaft m. b. H., Reith, langjähriges Mitglied des V. D. Ch., am 26. Juli.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Oberrhein. Sitzung vom 15. Mai 1936 im I. G.-Gesellschaftshaus, Ludwigshafen. Vorsitzender: Dr. H. Wolf. Teilnehmerzahl: über 200.

Prof. Dr. P. Karrer, Zürich: „Einfluß der Biochemie auf die Entwicklung der Methodik u. Zielsetzung der allgemeinen Chemie.“

In den Jahren 1893–1912 lehrten an der Eidg. Techn. Hochschule zwei Dozenten, *Eugen Bamberger* und *R. Willstätter*, deren Arbeitsweise für die Entwicklung der organisch-chemischen Methodik in gewissem Sinn symptomatisch wurde. Während ersterer durch seine Arbeiten die Mikrotechnik in die organische Chemie einführte, erschloß letzterer Wege, auf denen es gelingt, durch Verarbeitung großer Mengen Ausgangsmaterialien auch solche Naturstoffe zu isolieren, die sich in den natürlich vorkommenden Ausgangsmaterialien nur in sehr kleiner Menge vorfinden. Diese beiden scheinbar so verschiedenen Arbeitsweisen haben sich in der modernen Biochemie nebeneinander weiterentwickelt, ihr den Stempel aufgedrückt und miteinander die großen Fortschritte hervorgerufen, welche diese Forschungsrichtung in den letzten Jahrzehnten zu verzeichnen hatte.

In den letzten Jahren haben sich unsere Begriffe von den Mengen Ausgangsmaterialien, die zur Isolierung und Bearbeitung biochemisch interessanter, in großer Verdünnung in Naturprodukten auftretenden Verbindungen notwendig sind, immer mehr in der Richtung zunehmender Massen bewegt. Heute bestehen daher in einem Hochschulinstitut — schon aus Gründen der Platzfrage — häufig Schwierigkeiten, solche Probleme mit Erfolg in Angriff zu nehmen. In allen solchen Fällen wird es das erste Bestreben des Forschers sein, durch eine möglichst einfache Operation die gesuchten Stoffe in Form eines Konzentrats abzuscheiden, mit dem sich dann leichter arbeiten läßt. In dieser Hinsicht haben sich vor allem die Adsorptionsverfahren als sehr wertvoll erwiesen (Beispiele: Fermente, Vitamine B₁ und B₂).

Wenn dann durch solche Verfahren das gesuchte Produkt in konzentrierter Form abgeschieden ist, so wartet des Biochemikers meist eine Aufgabe, die in vieler Hinsicht das Gegen-