

eine besondere Bakterienflora im Darm gegen die Krankheit resistent gemacht worden sind, es mag auch sein, daß ihr Casein wie das Casein von *MacFarlane* das Vitamin enthielt. Wir haben tatsächlich gefunden, daß Casein des Handels, das als Vitamin-A-frei bezeichnet wird, bisweilen 15 Einheiten Vitamin K pro Gramm enthalten kann, und daß das Vitamin mit Petroläther schwer entfernbar ist. Eine Nahrung mit 200—300 Einheiten pro 100 g ist wahrscheinlich ausreichend, um die Gerinnungsverzögerung monatelang fernzuhalten.

Das Studium des Vitaminbedarfes spezieller Tierarten, z. B. des Huhns, kann, wie die Arbeiten über Vitamin K gezeigt haben, zur Entdeckung bisher unbekannter Nahrungs-

faktoren führen, die u. U. auch für andere Tierarten eine Rolle spielen, selbst wenn sie von diesen anderen Tieren synthetisiert werden können, also nicht den Charakter eines Vitamins haben.

In der letzten Zeit haben *Marianne Goettsch* und *Alwin Pappenheimer* die Ansicht vertreten, daß gewisse Hirndegenerationen, die man bei künstlich ernährten Küken beobachten kann (eine Krankheit, die wir in unserem Laboratorium auch gesehen haben) von dem Mangel eines besonderen fettlöslichen und sehr labilen Faktors, des Encephalomalaziefaktors, hervorgerufen werden.

Das weitere Studium derartiger Probleme wird sicher noch zu vielen interessanten Beobachtungen führen.

[A. 101.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die Bestimmung der freien Säure und des freien Wassers im Superphosphat

Von Dr. B. MEPPEN und Dr. K. C. SCHEEL

Mitteilung aus dem Laboratorium der Chem. Studienges. Uniwapo G. m. b. H., Oranienburg

Eingeg. 9. August 1937

Bei normalen Superphosphaten werden durch Ausschütteln mit Wasser und Titrieren mit  $\frac{1}{4}$  NaOH bis zu einem  $p_H$  von 3,8<sup>1)</sup> brauchbare und untereinander vergleichbare Ergebnisse für die freie Phosphorsäure gefunden. Diese Werte liegen allerdings etwas zu niedrig, da die vollständige Neutralisation des ersten H der Phosphorsäure erst bei einem  $p_H$  von 4,4 erfolgt ist. Viel zu niedrige Werte erhält man aber bei Superphosphaten, denen basische Zuschläge beigegeben worden sind, weil beim Ausschütteln Umsetzung zwischen der noch vorhandenen freien Säure und dem überschüssigen basischen Bestandteil stattfindet, zu hohe Werte beim Ausschütteln von gedarrten Superphosphaten, weil gewisse saure Pyrophosphate, die sich durch den Trockenprozeß bereits bei 120° bilden, hydrolysiert werden. An Stelle von Wasser sind daher organische Lösungsmittel vorgeschlagen worden, wie Alkohol, Aceton, Cyclohexanol, Äther und Ameisensäureäthylester. Die Einwirkung dieser Lösungsmittel wurde an einer Anzahl von gesättigten Lösungen von Monocalciumphosphat in Wasser und Phosphorsäure verschiedener Konzentration untersucht (Tab. 1).

Tabelle 1\*).

Gesättigte Lösungen von Monocalciumphosphat in Wasser und Phosphorsäuren.

Methode	Monocalciumphosphat gelöst in				Bemerkungen
	0%iger $H_2PO_4$	10%iger $H_2PO_4$	25%iger $H_2PO_4$	50%iger $H_2PO_4$	
	Gehalt der Lösungen				
	% freie $P_2O_5$	% freie $P_2O_5$	% freie $P_2O_5$	% freie $P_2O_5$	
Wasser .....	5,26	6,14	14,68	31,90	
Aceton-Äther ...	5,23	6,38	14,84	32,30	Niederschlag $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$
Cyclohexanol ....	5,29	6,16	14,90	32,30	Niederschlag $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$
Aceton .....	5,94	7,12	15,41	32,03	Niederschlag $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ + geringe Mengen $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Alkohol .....	9,13	12,53	18,01	34,65	Niederschlag $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ + erheb. Mengen $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

\* Als der richtige Gehalt der Lösungen an freier Phosphorsäure sind die Werte angenommen, die sich durch Titration der freien Phosphorsäure in Wasser ergeben. Diese Titration läßt sich hier wegen des Fehlens der störenden Eisen- und Aluminiumsalze einwandfrei durchführen.

<sup>1)</sup> Vgl. *Lehrecke*, „Über die Bestimmung der freien Säure im Superphosphat und eine neue Extraktionsmethode“, diese Ztschr. 49, 620 [1936].

Es erwies sich, daß Äther unbrauchbar ist, weil darin nur Phosphorsäure höherer Konzentration löslich ist. Mit Ameisensäureäthylester ergaben sich mit aus reinen Substanzen hergestellten Superphosphaten richtige Werte, im Gegensatz zu technischen Superphosphaten, wenn man nach der Vorschrift von *Sanfourche*<sup>2)</sup> arbeitet. Daß mit Ameisensäureäthylester wesentlich niedrigere Werte gefunden werden als mit anderen organischen Lösungsmitteln, erklärt *Sanfourche* damit, daß der Ester in erheblich geringerem Maße auf die in der flüssigen Phase des Superphosphats gelösten Eisenphosphate zersetzend wirke. Diese Erklärung kann nicht stichhaltig sein, weil die gewöhnlich im Superphosphat enthaltene Menge an löslichen Eisenphosphaten viel zu gering ist. Ändert man die Vorschrift von *Sanfourche* in der Weise, daß man das Superphosphat mit dem Ester mehrfach innig verreibt und die Phosphorsäure in dem Extrakt gravimetrisch bestimmt, so verschwinden die Abweichungen gegenüber den mit anderen Lösungsmitteln gefundenen Werten. Damit entfällt die von *Sanfourche* für die Anwendung seines Esters gegebene Begründung.

Bei Anwendung von Alkohol werden infolge Bildung erheblicher Mengen Dicalciumphosphat viel zu hohe Werte gefunden; in geringerem Maße gilt dies auch für Aceton. Das von *Lehrecke*<sup>1)</sup> vorgeschlagene Cyclohexanol entspricht den Anforderungen; seiner allgemeinen Verwendung steht jedoch der hohe Preis entgegen. Außerdem muß das Superphosphat, um eine völlige Benetzung zu erzielen, wegen der hohen Viskosität des Lösungsmittels mit diesem verrieben werden. Hierbei kann aber, wie wir feststellten, eine weitere Umsetzung der freien Säure mit etwa vorhandenen basischen Zuschlägen oder mit noch nicht aufgeschlossenem Phosphat eintreten.

Allein das Aceton-Äther-Gemisch (1:1) weist diese Mängel nicht auf; es wurde deshalb folgende Methode ausgearbeitet:

2 g Superphosphat werden auf ein mit Aceton-Äther gewaschenes, bei 60° getrocknetes und gewogenes Papierfilter<sup>3)</sup> (11 cm) gebracht und 3mal durch Aufspritzen von Aceton-Äther-Gemisch ausgewaschen. Der Rückstand wird mit Aceton-Äther in eine Reibschale gespritzt und kräftig verrieben. Hierbei treten keine

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 53, 1582 [1933].

<sup>3)</sup> Für diese Bestimmung werden Papierfilter verwendet, weil das Abfiltrieren durch einen Glasfiltertiegel wegen der außerordentlichen Feinheit des im Superphosphat enthaltenen Calciumsulfats große Schwierigkeiten bereitet. Da die Papierfilter jedoch bei verschieden langer Trockendauer keine Konstanz zeigen, ist es notwendig, stets dieselbe Trockenzeit — 30 min — anzuwenden. Das Trocknen der Papierfilter mit und ohne Niederschlag geschieht zweckmäßig in flachen Wägegäschchen.

merklichen Umsetzungen der freien Phosphorsäure ein, da der Hauptanteil der freien Säure bereits ausgewaschen ist. Der Rückstand wird dann auf das gleiche Filter zurückgebracht und noch 3mal mit Aceton-Äther ausgewaschen. Das Filtrat soll insgesamt 100 bis 120 cm<sup>3</sup> betragen. Das Filter mit dem Rückstand wird 30 min bei 60° getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust bedeutet: freie Phosphorsäure plus freies Wasser.

Das Filtrat wird mit 10 cm<sup>3</sup> verd. Schwefelsäure (etwa 2 n) versetzt und die Hauptmenge des organischen Extraktionsmittels abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird quantitativ in ein Becherglas gespült, mit 10 cm<sup>3</sup> Citratlösung und 10 cm<sup>3</sup> verd. Ammoniak versetzt. Nach Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> Magnesiamixtur wird das sich bildende Magnesium-Ammonium-Phosphat ausgerührt und die Phosphorsäure weiter in der üblichen Weise bestimmt.

Der auf diese Weise gefundene Prozentsatz freies P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird auf H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> umgerechnet; nach Subtraktion von dem anfänglich ermittelten Gewichtsverlust des Superphosphats ergibt sich der Gehalt an freiem Wasser.

Der so ermittelte Wert ist i. allg. um einige zehntel Prozent zu hoch, weil durch die Behandlung mit dem organischen Lösemittel noch geringe Mengen organischer Substanzen und Fluorverbindungen aus dem Superphosphat herausgelöst werden. Diese Stoffe können natürlich auch gesondert bestimmt und in Anrechnung gebracht werden.

Tabelle 2.

## Bestimmung der freien Säure und des freien Wassers.

Nr.	Superphosphat % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Freie Phosphorsäure als % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				Freies H <sub>2</sub> O		Bemerkungen
		Aceton-Äther	Cyclohexanol	alte Methode (Wasser)	pH 3.8 (Wasser)	Aceton-Äther	Cyclohexanol	
1	18	2,55	2,61	2,89	2,20	7,78	7,57	
2	18	4,59	4,65	4,80	4,23	10,55	10,69	
3	18	3,25	3,06	2,84	2,11	11,98	12,40	
4	18	2,22	2,38	2,12	1,52	7,54	6,94	
5	16	2,90	3,08	2,79	2,31	11,59	11,33	
6	18	2,85	2,89	4,95	3,70	3,87	3,50	gedarrt
7	18	1,66	1,67	2,50	1,80	3,11	3,24	gedarrt
8	18	0,26	0,37	0,00	0,00	3,34	3,13	basischer Zuschlag
9	18	0,84	0,94	0,00	0,00	4,66	3,91	basischer Zuschlag

In Tabelle 2 sind für verschiedene Superphosphate die Werte für die freie Säure aufgeführt. Sowohl für den Gehalt an freier Säure als auch für das freie Wasser (Feuchtigkeit) werden bei Anwendung von Aceton-Äther und Cyclohexanol befriedigend übereinstimmende Werte erhalten.

Bei der Bestimmung durch Ausschütteln mit Wasser wurde, wie zu erwarten war, für die Superphosphate mit basischen Zuschlägen (Nr. 8 u. 9) keine freie Säure mehr festgestellt. Bei den gedarrten Superphosphaten (Nr. 6 u. 7) ergab die Bestimmung in der wäßrigen Lösung erheblich

zu hohe Zahlen. Die Titration bis zu einem p<sub>H</sub> von 3,8 zeigt Werte, die unter denen durch Extraktion erhaltenen liegen. Die Abweichung ist zum Teil erheblich größer, als von *Lehrecke* gefunden. Bei der Titration nach der bisher üblichen Methode liegen die Zahlen meistens höher, als durch Extraktion festgestellt wird.

Superphosphat ist in der Hauptsache ein Gemisch aus Calciumsulfat verschiedener Hydratationsstufen<sup>4)</sup> mit Monocalciumphosphat und einer gewissen Menge freier Phosphorsäure, die mit Monocalciumphosphat gesättigt ist.

In gesättigten Monocalciumphosphatlösungen tritt eine teilweise Zersetzung des Monocalciumphosphats ein, die zu einem Gleichgewicht führt, das auf folgende Weise formuliert werden kann:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ . Dieses Gleichgewicht hat zur Folge, daß, solange noch in dem Superphosphat eine gewisse Menge freies Wasser enthalten ist, notwendigerweise auch noch eine gewisse Menge freie Phosphorsäure vorhanden sein muß. Auch bei Anwesenheit überschüssiger basischer Zuschläge kann die freie Phosphorsäure deshalb niemals zum Verschwinden gebracht werden, es sei denn, daß so viel davon zugesetzt wird, daß sämtliches Monocalciumphosphat in Dicalciumphosphat umgewandelt wird.

Nach Tabelle 1 enthält eine reine gesättigte Lösung von Monocalciumphosphat in Wasser 5,26% freies P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die vollständige Analyse dieser wäßrigen Lösung, hergestellt bei Zimmertemperatur, ergab folgende Zusammensetzung: 7,26% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 26,16% Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 66,58% H<sub>2</sub>O.

Aus dem gefundenen Verhältnis Wasser/freie Phosphorsäure ergibt sich, daß auf jedes Prozent freies Wasser wenigstens 0,079% freies P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kommen muß. Da die handelsüblichen Superphosphate zwischen 10 und 14% freies Wasser enthalten, so müssen im günstigsten Falle noch etwa 0,8 bis 1,2% freie Phosphorsäure vorhanden sein. Auch bei den in Tabelle 2 angeführten Superphosphaten mit basischem Zuschlag wird der genannte Grenzwert in keinem Falle unterschritten. [A 99.]

<sup>4)</sup> Auf diese Verhältnisse soll in einer späteren Veröffentlichung näher eingegangen werden. Vgl. *D'Ans* u. *Höfer*, „Über das System CaSO<sub>4</sub>—H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O“, diese Ztschr. 50, 101 [1937].

## Über die Feinheitsanalyse von Bronzepulvern

Von A. D. HÖRLÜCK

Mitt. aus dem Laboratorium für Mörtel, Glas und Keramik, T. H. Kopenhagen

Eingeg. 19. Juli 1937

Auf Veranlassung von Prof. *Andreasen* wurde die Möglichkeit einer befriedigenden zahlenmäßigen Bestimmung der Feinheit von Bronzepulvern mit Hilfe der Sedimentationsanalyse nach der Pipettenmethode untersucht. Derartige Bestimmungen sind bisher, soweit aus der Literatur ersichtlich ist, nur durch Größenschätzung der Körner des betreffenden Produkts unter dem Mikroskop vorgenommen worden. Die Ausführung der Pipettenanalyse mit dem Apparat nach *Andreasen* und ihre vielfache Anwendung ist bereits ausführlich in dieser Zeitschrift beschrieben<sup>1)</sup>.

Da die bei der Sedimentationsanalyse meist angewendeten Aufschlammungsflüssigkeiten, nämlich Wasser und wässrige Lösungen, Metalle nicht benetzen, wurde zunächst versucht, die für die Metalle typischen Benetzungs-

flüssigkeiten, nämlich Erdöldestillate (Petroleum, Spindelöl, gereinigte und nicht gereinigte Paraffinöle), gegebenenfalls unter Benutzung von Mg-, Cu-, Zn-, Pb-, Al-, Co- oder Ni-Salzen der Fettsäuren oder Naphthensäuren, als Peptisatoren anzuwenden. Der Gebrauch von Peptisatoren erwies sich allgemein als notwendig; von den obengenannten Salzen zeigte Magnesiumnaphthenat (dargestellt durch Fällung einer Natriumnaphthenatlösung mit Magnesiumchlorid) bei Reagensglasversuchen die beste Wirkung, wobei man sowohl in Petroleum als auch in weißem Paraffinöl mit Konzentrationen von 0,03—0,001 Mol Peptisator im Liter arbeitete. Bei der Ausführung der Feinheitsanalysen war es indessen nicht möglich, gut reproduzierbare Werte zu bekommen, und der Verlauf der Feinheitskennlinien war der für eine Sedimentation unter gleichzeitiger Koagulation typische. Auch Aufschlammungsflüssigkeiten, wie „Adronolacetat“ oder „Palatinol A“ der I. G., sowie Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohole führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen;

<sup>1)</sup> S. *Andreasen* u. *Berg*, Beiheft zu den Zeitschriften des VDCh, Nr. 14; auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 48, 283 [1935]. Vgl. a. *Kaul*, Beiheft Nr. 17; Auszug in dieser Ztschr. 48, 397 [1935].