

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 Lösungsmittel noch geringe Mengen organischer Substanzen und Fluorverbindungen aus dem Superphosphat herausgelöst werden. Diese Stoffe können natürlich auch gesondert bestimmt und in Berechnung gebracht werden.

Tabelle 2.

Bestimmung der freien Säure und des freien Wassers.

Nr.	Freie Phosphorsäure als % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				Freies H <sub>2</sub> O		Be- merkungen
	Super- phosphat % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Aceton- Äther	Cyclo- hexanol	alte Methode (Wasser)	pH 3.8 (Wasser)	Aceton- Äther	
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	2,35	2,89	4,95	3,70	3,87	3,50
7	18	1,66	1,67	2,50	1,80	3,11	3,24
8	18	0,26	0,37	0,00	0,00	3,34	3,13
9	18	0,84	0,94	0,00	0,00	4,66	3,91

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 pH 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:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4$ . 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

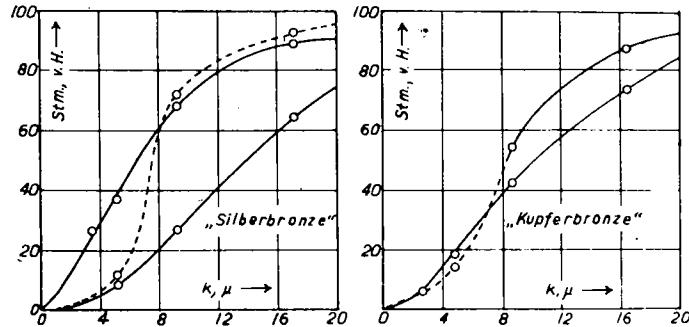
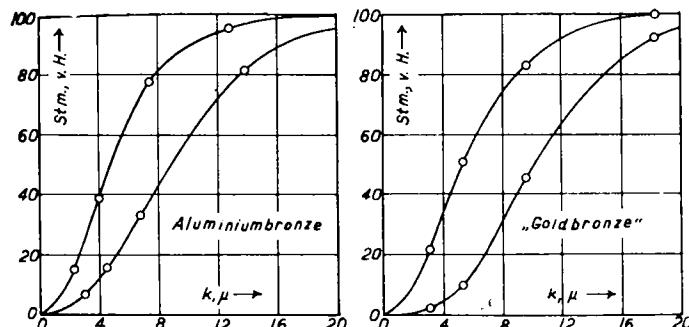
Eingey. 19. Juli 1937

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-

<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].

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;



hingegen erwies sich techn. Cyclohexanol überraschenderweise als anwendbar.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß die Pulver 5 min in *Andreasens* Pipettenapparat kräftig mit Cyclohexanol gesättigt wurden. Die herausgesaugten Proben wurden auf tarierten Jena-Glasfiltern I. G. mit 4 Ligroin verdünnt und die Flüssigkeit abgesaugt. Darauf wurde dreimal mit Ligroin und einmal mit Äther ausgewaschen, worauf das Filter mittels eines

oder bei verschiedener Fallhöhe immer mit denselben Ergebnissen erzielt. Es wurden daher Analysen mit den Stoffkonzentrationen sowohl 10 g/l als auch 30 g/l und den Fallhöhen sowohl 20 cm (ganze Höhe) als auch 10 cm (halbe Höhe) ausgeführt. Die Temperatur während der Versuche betrug  $22 \pm 1^\circ$ . Es war nicht notwendig, einen Thermostaten zu verwenden.

Die Analysen wurden ausgeführt an Proben von Aluminiumbronze (238 und F. B. 23025), Goldbronze (B. 1933 und B. 1930), Silberbronze (1933 und 1930) und Kupferbronze (N. K. 1933 und N. K. 1930). Von jedem Material lagen zwei Proben vor, eine gröbere und eine feinere. Jede Analyse wurde wiederholt; die Ergebnisse sind in den Tabellen und Kurven niedergelegt. Bei Aluminiumbronze, welche ja die größte Bedeutung für die Technik hat, verläuft die Sedimentation ohne jedes Anzeichen von Koagulation. Hingegen zeigen

Tabelle 1. Aluminiumbronze.

k, μ	238										F. B. 23025				
	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	5'	6	6'	7	7'	
	10 g/l					30 g/l					10 g/l		30 g/l		
	1/1 Höhe		1/2 Höhe		1/4 Höhe		1/8 Höhe		1/16 Höhe		k, μ	1/1 Höhe		1/2 Höhe	
34,8	100,5	100,8	100,5	101,3	100,1	99,8	99,5	100,0	104	101,6	27,5	100,0	99,3	0,0	98,5
21,5	100,2	100,8	101,0	100,1	98,4	98,1	98,3	103	101,8	13,9	81,2	81,0	77,8	78,0	
12,8	97,8	97,8	96,5	97,8	95,2	94,8	96,2	96,3	99,2	99,0	6,8	33,0	32,6	32,9	32,6
7,4	75,0	75,1	76,5	76,5	77,2	76,8	77,5	75,5	77,2	75,3	4,5	15,5	16,0	18,7	14,5
4,0	37,7	39,0	39,5	40,5	38,6	37,9	37,5	36,0	36,5	36,3	3,0	6,1	5,4	4,5	3,6
2,4	16,4	16,0	15,8	14,7	15,1	14,6	11,0	10,0	15,1	14,8					

Tabelle 2. „Goldbronze“.

k, μ	B 1933						B 1930					
	8	8'	9	9'	10	10'	11	11'	12	12'		
	10 g/l			30 g/l			10 g/l			30 g/l		
	1/1 Höhe		1/2 Höhe		1/4 Höhe		1/8 Höhe		1/16 Höhe			
32,5	102,0	100,5	99,5	98,2	100,2	99,5	97,8	100,1	102,3	101,5		
18,3	101,5	100,3	100,0	97,7	99,9	100,0	92,5	98,2		91,5		
9,7	80,5	80,0	83,2	82,5	81,6	80,3	45,3	46,3	42,8	41,0		
5,4	39,0	39,7	50,5	52,3	45,0	44,8	9,9	12,9	8,5	9,4		
3,1	14,2	15,7	21,8	21,5	15,2	17,8	2,1	1,8	0,9	1,4		

durchgesaugten Luftstromes getrocknet und mit der darauf befindlichen Probe gewogen wurde.

Bei der Berechnung wurde die auf Grund des *Stokes*schen Gesetzes aufgestellte Formel benutzt:

$$k = 141 \sqrt{\frac{h \cdot \eta}{t \cdot (\rho_1 - \rho_2)}}$$

Hierin ist die Korngröße  $k$  gleich der Kantenlänge in  $\mu$  eines Würfels, welcher dasselbe Volumen besitzt wie das betrachtete Korn,  $h$  ist die Fallhöhe in cm,  $\eta$  die Viscosität der Aufschlammungsflüssigkeit in Poise,  $t$  die Zeit in min, und  $\rho_1$  und  $\rho_2$  sind die spezifischen Gewichte des Stoffes bzw. der Aufschlammungsflüssigkeit. Es ist früher gezeigt worden, daß das *Stokes*sche Gesetz für hinreichend kleine Kugeln und eckige Körner gilt<sup>2)</sup>. Wenn man es indessen auf ausgeprägt schuppenförmige Körner anwendet, wie sie bei den Bronzepulvern vorliegen, so kann man nicht erwarten, daß die Größe  $k$ , nach der Formel berechnet, die Korngröße an sich ergibt;  $k$  wird hier vielmehr nur die Kantenlänge eines Würfels aus dem betreffenden Material bezeichnen, welcher äquivoluminar mit der Kugel ist, welche dieselbe Fallgeschwindigkeit in der benutzten Aufschlammungsflüssigkeit besitzt wie das betrachtete Korn.

Ein sicheres Kriterium dafür, daß eine Sedimentation ohne Koagulation vor sich geht, dürfte kaum bekannt sein. *Wiegner* gibt an, daß Koagulation dann ausgeschlossen sei, wenn man Analysen bei verschiedenen Stoffkonzentrationen

Tabelle 3. „Silberbronze“.

k, μ	1933						1930				
	13	13'	14	14'	15	15'	16	16'	17	17'	
	10 g/l			30 g/l			10 g/l		30 g/l		
	1/1 Höhe		1/2 Höhe		1/4 Höhe		1/8 Höhe		1/16 Höhe		
31,9	99,3	99,6	97,8	97,0	98,4	96,8	95,5	95,3	93,9	92,7	
17,1	92,0	91,3	89,1	90,4	93,1	91,8	64,4	63,3	61,9	60,0	
9,3	69,6	70,4	67,8	64,1	72,0	68,2	27,0	27,5	18,9	18,2	
5,1	31,0	29,3	37,0	34,2	11,4	15,3	8,0	6,7	4,0	3,9	
3,6	20,5	16,4	26,6		8,8						

Tabelle 4. „Kupferbronze“.

k, μ	N. K. 1933						N. K. 1930				
	18	18'	19	19'	20	20'	21	21'	22	22'	
	10 g/l			30 g/l			10 g/l		30 g/l		
	1/1 Höhe		1/2 Höhe		1/4 Höhe		1/8 Höhe		1/16 Höhe		
51,3	99,8	98,6	98,4	96,2	98,5	96,5	99,5	97,3	99,0	97,5	
28,9	99,0	97,0	97,5	96,5	96,7	96,5	96,1	94,9	95,1	93,0	
16,4	85,0	84,2	87,5	86,5	88,0		73,3	74,8	72,5	71,8	
8,6	50,1	49,6	54,4	52,8	54,2	51,5	42,4	44,6	40,5	40,4	
4,8	13,3	18,5	14,5	18,8	7,6	12,3	18,5	19,9	14,4	18,9	
2,7			5,2	7,0	2,2	5,2	6,0	9,0	3,9	7,0	

die Analysen von Goldbronze sowie von Silberbronze eine geringe Koagulation an, besonders in verhältnismäßig konzentrierten Aufschlammungen, und die Analysen bei Kupferbronze deuten darauf hin, daß sogar in dünnen Aufschlammungen Koagulation stattfindet. Die Koagulation dürfte jedoch kaum so stark sein, daß man keine brauchbaren Kennlinien erhält, sogar bei Kupferbronze, wenn man mit dünnen Aufschlammungen (nicht über 10 g/l) und geringer Fallhöhe arbeitet und u. U. von denjenigen Ergebnissen absieht, welche den untersten Teil der Kennlinie ergeben.

[A. 102.]

<sup>2)</sup> Vgl. *Andreasen*, Kolloid-Z. 48, 175 [1929].