

## Nachweis und Bestimmung von Ortho-, Pyro- und Metaphosphation nebeneinander\*)

Von Dr. B. WURZSCHMITT und Dr. W. SCHUHKNECHT

Mitteilung aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen

Die Anwendungsgebiete der Phosphate haben sich in den letzten Jahren außerordentlich vermehrt. Man begegnet ihnen nicht nur als Bestandteil von Kunstdüngern, sondern auch in zahlreichen Textil- und Färbereihilfsmitteln, in Seifen und Waschmitteln, bei der Wasserenthärtung, in der Gerberei, bei der Schmelzkäseherstellung, zur Verhinderung der Gerinnung von Blutplasma, bei der Seidenbeschwerung, als Bestandteil von Kontakten usw.

Da die Art der Bindung der Wassermoleküle bzw. der Alkalioxyde an das Phosphorpentoxyd, also das Vorliegen als Ortho-, Pyro- oder Metaphosphat, meist von entscheidender Bedeutung für die Eignung des betreffenden Präparates für einen bestimmten Zweck und daher oft auch in patentrechtlichen Fragen ist, erwächst dem Analytiker immer häufiger die Aufgabe, die verschiedenen Säuren des fünfwertigen Phosphors bzw. deren Salze nebeneinander nachzuweisen und auch quantitativ zu bestimmen. Die in der Literatur über dieses Gebiet bis jetzt gemachten Angaben und Vorschläge sind nicht eben zahlreich und beschränken sich meist auf Gemische aus nur je zwei verschiedenen Hydratationsstufen der Phosphorsäure oder sie sind nicht bei allen Mischungsverhältnissen der drei Säuren brauchbar. Meist sind sie zudem auch noch sehr umständlich, und zwischen den Angaben verschiedener Autoren über ihren Anwendungsbereich und ihre Genauigkeit bestehen erhebliche Widersprüche. Letzteres findet seine Erklärung einerseits in der großen Mannigfaltigkeit der Salze der einzelnen Phosphorsäuren — es sei hier nur an die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Alkalimetaphosphate erinnert —, andererseits aber auch in dem leichten Übergang von Meta- und Pyrophosphat in Orthophosphat durch Hydratation, der jede langwierige und mit kräftigeren Reagentien arbeitende Trennungsmethode von vornherein unzumutbar erscheinen läßt. Trotzdem haben wir viele in der uns zugänglichen Literatur befindliche Angaben, wenigstens qualitativ, nachgeprüft und die aussichtsreichsten unter ihnen, nämlich die von *Travers* u. *Chu*<sup>1)</sup> vorgeschlagene fraktionierte Fällung mit Zinksalz bei bestimmtem  $p_{\text{H}}$ -Wert und Gegenwart von Ammonchlorid sowie die — zunächst nur für die Bestimmung von Ortho- neben Pyrophosphat ausgearbeitete — Neutralisationstiteration mit Erdalkalisalzen nach *Stollenwerk* u. *Baurle*<sup>2)</sup> auch zu unseren Versuchen zur quantitativen Bestimmung der drei Säuren nebeneinander in dem Analytiker zunächst unbekannten Gemischen herangezogen. Gleichzeitig versuchten wir durch die Ausarbeitung bzw. weitere Ausgestaltung qualitativer Reaktionen, wie der Fällbarkeit von Pyrophosphat durch Cadmiumsalz in essigsaurer Lösung, der Leichtlöslichkeit von Bariumorthophosphat in verd. Essigsäure im Gegensatz zu Bariummeta- und pyrophosphat, ferner durch Neutralisationstiteration und potentiometrische Titeration der Gemische auf bestimmte  $p_{\text{H}}$ -Werte einen einfacheren und vor allem zuverlässigeren Weg zur Lösung der vorliegenden Aufgabe zu finden. Da hierbei sowohl die in der Literatur beschriebenen Trennungen als auch die bis jetzt erwähnten eigenen Versuche keine brauchbaren Ergebnisse lieferten — die Abweichungen der gefundenen Werte vom Soll betrugen 5, 10 und noch mehr Prozent — sehen wir von einer Wiedergabe dieses Versuchsmaterials ab und wenden uns sogleich der Schilderung der Arbeitsweise zu, die uns schließlich zum Ziele führte.

### I. Der qualitative Nachweis von Ortho-, Pyro- und Metaphosphation nebeneinander.

Für den Nachweis dieser verschiedenen Hydratationsstufen der Phosphorsäure und ihrer Salze nebeneinander werden in der Literatur die Reaktionen ihrer wäßrigen Lösungen mit Magnesium-, Barium-, Blei-, Zink- und Cadmium-

salz, die Bildung und Färbung eines Niederschlags mit Silbernitrat, das Verhalten gegen Eiweißlösung und die Fällung mit Luteokobaltchlorid vorgeschlagen. In fast allen diesen Fällen ist das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Phosphate gegenüber dem gleichen Reagens in erster Linie vom  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lösung abhängig. Der an sich einwandfreie Nachweis der Orthophosphorsäure durch die gelbe Silbernitratfällung versagt bei einem Anteil von weniger als 1–2% Orthosäure und ist selbst bei 5% noch unbefriedigend. Das gleiche gilt unter diesen Umständen auch für den Nachweis mit Ammonmolybdat in der üblichen Ausführungsform. Auch die Prüfung auf Pyrophosphorsäure mit Bariumchlorid, Magnesiummischung oder Zinksulfat wird besonders bei Anwesenheit von viel Metaphosphorsäure und wenig Pyrophosphorsäure sehr unsicher. Neben der Feststellung der Anwesenheit von Metaphosphorsäure durch ihre eiweißfällende Wirkung haben wir uns als besonders geeignet folgenden qualitativen Prüfungsgang aus an sich schon zum Teil bekannten Reaktionen ausgearbeitet:

0,2 g der Probe werden in 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser (die Eindickung dieser Konzentration ist wichtig) möglichst ohne Erwärmen gelöst und nötigenfalls filtriert. Die so erhaltene Lösung — im folgenden als Probelösung bezeichnet — dient zu den folgenden Reaktionen, die sofort nach Herstellung der Lösung auszuführen sind:

1. **Prüfung auf Orthophosphation:** Zu 5 cm<sup>3</sup> Lorenzschers Molybdatlösung, die auf etwa 0°–5° (Einstellen in Wasser-Eis-Brei) abgekühlt ist, gibt man 2 cm<sup>3</sup> (nicht mehr) der ebenfalls so gekühlten Probelösung. Bei Anwesenheit von Orthophosphation entsteht spätestens binnen 30 s (Stoppuhr) Gelbfärbung bzw. Trübung infolge der Ausscheidung des Phosphormolybdänkomplexes, während Metaphosphation erst nach etwa 90 s und Pyrophosphation noch später langsam reagieren, nachdem sie durch Hydratation z. T. in Orthophosphation übergegangen sind. Infolge der nur zeitlich graduellen Unterschiede verlangt die Beurteilung dieser Reaktion, die Mengen von 0,5% Orthophosphat im Gemisch mit den anderen Phosphaten noch deutlich erkennen läßt, etwas Erfahrung, die man am besten durch Vergleichsversuche mit reinen Testsubstanzen und ihren Gemischen erwirbt. Selbstverständlich läßt sich für besondere Fälle durch solche Vergleichsversuche die Erfassungsgrenze für das Orthophosphation noch erheblich senken.

2. **Prüfung auf Pyrophosphation:** 10 cm<sup>3</sup> der Probelösung werden mit festem Ammonjodid gesättigt und nach Zusatz einiger Tropfen wäßriger Bromphenolblaulösung (0,1 g Bromphenolblau in 1,5 cm<sup>3</sup> 10% NaOH gelöst und zu 250 cm<sup>3</sup> aufgefüllt) solange mit n-Salzsäure oder n-Lauge versetzt, bis sie eben blauen Farbton aufweisen (nach Zusatz von 1 Tropfen n-Salzsäure muß sofort Umschlag nach Gelb auftreten). Hierauf fügt man 5 cm<sup>3</sup> 10%ige Jodzinklösung (ebenfalls genau auf Bromphenolblau neutral gestellt) zu und erhitzt rasch zum Sieden. Ist Pyrophosphation vorhanden, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag (2), und zugleich muß die Farbe der Lösung nach Gelb umschlagen. Gerade dieses gemeinsame Auftreten von saurer Reaktion (1) und Fällung (2) ist charakteristisch für das Vorhandensein von Pyrophosphation, wobei (1) auch bei den kleinsten Mengen Pyrophosphation eintritt. Dagegen kann die Bildung des Zinkpyrophosphatniederschlags bei kleinen Konzentrationen an Pyrophosphation (unter 0,5%) etwas verzögert eintreten.

3. **Prüfung auf Metaphosphation:** Wir verwendeten zu den Versuchen ausschließlich Präparate, die von den Herstellern als Natriumtrimeta- und Natriumhexametaphosphat bezeichnet waren. Es ergab sich dabei ein deutlicher Unterschied im Verhalten von Trimeta- und Hexametaphosphat bei der nachfolgend angegebenen Probe: 10 cm<sup>3</sup> der Probelösung werden mit 3 Tropfen Bromphenolblaulösung, anschließend tropfenweise mit 30%iger Essigsäure bis zum deutlichen Umschlag des Farbtons nach Gelb versetzt, mit dest. Wasser auf ein Volumen von 15 cm<sup>3</sup> gebracht und nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> 10%iger Chlorbariumlösung aufgekocht. Orthophosphat- und Trimetaphosphation geben dabei keinen, Pyrophosphation in größerer Menge nur einen geringen kristallinen Niederschlag, während Hexametaphosphation eine flockige, voluminöse Fällung gibt. Zur Prüfung, ob Trimetaphosphation vorhanden ist, versetzt man in einem besonderen Versuch 10 cm<sup>3</sup>

\*) Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.

<sup>1)</sup> Z. analyt. Chem. **102**, 210 [1935]. <sup>2)</sup> Ebenda **77**, 81 [1929].

der Probefällung nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthaleinlösung (0,1%ig in Alkohol) mit  $\frac{n}{10}$  Säure (bzw. erst Lauge und dann wieder Säure), bis die Rotfärbung eben verschwunden ist. Hierauf gibt man 10%ige Bariumchloridlösung in geringem Überschuß zu, erwärmt bis zum Sieden und filtriert nach dem Erkalten von den u. U. angeschiedenen Bariumsalzen der Ortho-, Pyro- und Hexametaphosphorsäure ab. Das Filtrat enthält gegebenenfalls das Trimetaphosphat, das durch Erwärmen mit 5 cm<sup>3</sup> starker salpetersaurer Ammonmolybdatlösung hydratisiert und als gelbes Ammonphosphormolybdat gefällt wird.

Tabelle 1 zeigt die nach dieser Methode bei verschiedenen Handels- bzw. Laborprodukten erzielten Ergebnisse:

Tabelle 1.

Präparat	Molybdatreaktion auf Orthophosphat (O)	Bariumreaktion auf Metaphosphat (M)		Zinkreaktion auf Pyrophosphat (P)		Also anwesend			
		kristalliner Niederschlag	flockiger Niederschlag	Niederschlag	Gelbfärbung	O	M	Tri	P
Natriumpyrophosphat (im Labor hergestellt) ....	nach 120 s noch negativ	schwach +	—	—	—	—	—	—	+
Natriumpyrophosphat (Merck) .....	nach 120 s noch negativ	schwach +	—	—	—	—	—	—	+
Natriumpyrophosphat (Kahlbaum) .....	nach 120 s noch negativ	schwach +	—	—	—	—	—	—	+
Natriumdihydroorthophosphat (Merck) .....	nach 3 s stark positiv	—	—	—	—	+	—	—	—
Natriumphosphat, dreibasisch (Kahlbaum) .....	nach 5 s stark positiv	—	—	—	—	+	—	—	—
Calgon Nr. 1 .....	nach 70 s schwach positiv	—	—	—	—	—	+	—	—
Calgon Nr. 2 .....	nach 20 s deutlich positiv	—	—	—	—	wenig	—	—	—
Calgon Nr. 3 .....	nach 100 s schwach positiv	—	—	—	—	—	—	—	—
Natriummetaphosphat (amerik. Herkunft) .....	nach 100 s schwach positiv	—	—	—	—	—	—	—	—
Natriummetaphosphat (Merck) .....	nach 120 s schwach positiv	—	—	—	—	—	—	—	—
Natriummetaphosphat (Beckiser) .....	nach 65 s schwach positiv	—	—	—	—	?	+	—	—
Natriummetaphosphat, amorph .....	nach 35 s schwach positiv	—	—	—	—	Spur	+	—	—
Natriummetaphosphat (Merck) .....	nach 40 s schwach positiv	—	—	—	—	Spur	+	—	—
Natriumtrimetaphosphat (im Labor hergestellt) ..	nach 120 s noch negativ	—	—	—	—	—	—	+	—
Natriumtrimetaphosphat (Beckiser) .....	nach 120 s schwach positiv	—	—	—	—	—	—	+	—

## II. Die quantitative Bestimmung von Ortho-, Pyro- und Metaphosphation nebeneinander.

Für das Metaphosphation steht bis jetzt eine geeignete direkte analytische Trennungsmethode nicht zur Verfügung. Da uns zur Bestimmung des Pyrophosphats neben den anderen Phosphorsäuren die Methode von *Brizke* u. *Dragunow* verwertbar erschien, suchten wir noch nach einer Methode zur direkten Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart der anderen Phosphorsäureionen. Denn dann ließe sich das Metaphosphation nach der Formel errechnen:

Metaphosphat (ber. als  $P_2O_5$ ) = Gesamtphosphat (ber. als  $P_2O_5$ ) — Orthophosphat (ber. als  $P_2O_5$ ) — Pyrophosphat (ber. als  $P_2O_5$ ).

Eine solche Methode fanden wir in der Ausschüttelung der Orthophosphorsäure als Molybdänkomplex aus der wäßrigen Lösung der Phosphate mit organischen Lösungsmitteln.

Unser Bestimmungsverfahren für die drei Säuren gliedert sich dementsprechend in folgende analytische Operationen:

1. Die Bestimmung der gesamten in der zu untersuchenden Probe vorhandenen Phosphorsäuren als Orthophosphorsäure nach ihrer Umwandlung in diese in einem Teil der Probe.

a) Die Umwandlung von Pyro-, Hexa- und Trimetaphosphat in Orthophosphat erfolgt quantitativ durch Erwärmen der Probe mit verd. Salpetersäure. Wir haben durch Parallelversuche die zur völligen Umsetzung erforderliche Erhitzungszeit ermittelt, u. zw. wurden jeweils 10 cm<sup>3</sup> frisch bereiteter Pyro- und Metaphosphatlösungen bekannten Gehalts wie auch Gemische von beiden mit Orthophosphat mit 30 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O und 10 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>; (d = 1,2) versetzt und in mit Uhrglas bedecktem Gefäß 30 bzw. 90 min zum gelinden Sieden erhitzt. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, erhält man bei 30 und 90 min Erhitzungsdauer praktisch gleiche und mit dem Sollwert übereinstimmende Werte, so daß also 30 min Erhitzungsdauer ausreichen.

Tabelle 2.

Material	Natrium-pyrophosphat	Natrium-metaphosphat	Natriumpyro- + Ortho- + Metaphosphat
Gefunden: $P_2O_5$			
nach 30 min ..	31,98	69,50	30,87
nach 90 min ..	31,85	69,60	30,85
Sollwert .....	31,89	69,62	30,93

b) Die Abscheidung und Wägung des gebildeten bzw. vorhandenen Orthophosphats erfolgte bei diesen wie allen späteren Versuchen nach dem von *Neubauer* u. *Lücker*<sup>3)</sup> etwas modifizierten Verfahren von *Lorenz*, das wir seiner Einfachheit und Zuverlässigkeit wegen den anderen bekannten und an sich durchaus anwendbaren Methoden vorzogen. *Lorenz* fällt das Phosphat mit einer sehr konz.

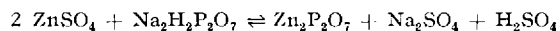
Molybdänsäurelösung mit hohem Ammonsalzgehalt und vermindert auf diesem Wege den Einfluß von Lösungsgeossen des Phosphats auf die Zusammensetzung der Fällung, was eine direkte Auswaage des mit Aceton gewaschenen Niederschlags und Umrechnung des Niederschlagsgewichts auf  $P_2O_5$  ermöglicht.

## 2. Die titrimetrische Bestimmung von Pyrophosphat in Gemischen mit Ortho- und Metaphosphat.

Wie bereits erwähnt, versuchten verschiedene Autoren, insbes. *Travers* u. *Chu*<sup>4)</sup>, die Fällbarkeit des Pyrophosphats mit Zinksalz, welche bei bestimmtem  $p_{H-}$ -Wert und, wie wir fanden, genügendem Ammonsalzgehalt der Lösung durchaus

spezifisch ist, zur gravimetrischen Bestimmung des  $P_2O_7^{4-}$  zu verwerten; daß der tatsächliche Erfolg dieser Bemühungen den Erwartungen keineswegs entspricht, liegt einerseits an der voluminösen Beschaffenheit des ausfallenden Zinkpyrophosphats, das naturgemäß nie rein ist, andererseits aber auch daran, daß die bei der Pyrophosphatfällung entstehende Säure eine quantitative Fällung verhindert. Versucht man aber die gebildete Säure durch Zugabe von Lauge unwirksam zu machen, so läßt sich eine kurzzeitige Überschreitung des zulässigen  $p_{H-}$ -Wertes nicht vermeiden, und der Zinkniederschlag ist dann mit Zink-Orthophosphat verunreinigt.

*Brizke* u. *Dragunow* umgingen diese Schwierigkeit in einfacher Weise, indem sie eben jene Säurebildung, die nach der Gleichung



erfolgt, als Grundlage ihrer Methode wählten. Sie neutralisierten die Phosphatlösung mit Säure bzw. Lauge gegen Bromphenolblau, versetzten mit Zinksalz im Überschuß und titrierten die bei der Umsetzung entstehende Säure mit Lauge.

Die Nachprüfung dieses Verfahrens mit reinem Pyrophosphat lieferte lediglich reproduzierbare Werte, jedoch entsprach weder der Verbrauch an NaOH der Theorie, noch war der Umschlag des Indicators befriedigend scharf, vielmehr trat beim Titrieren infolge von Adsorption des Bromphenolblaus an den Niederschlag eine höchst störende Graufärbung des ausgefallenen Zinkpyrophosphats auf. Wir haben deshalb versucht, das Verfahren zu verbessern und erreichten durch Anwendung eines Dimethylgelb-Methylenblau-Mischindicators bei Titration mit n-NaOH einen scharfen Umschlag der Farbe der Lösung von Blaurot über Grau ins reine Grün. Unter Anwendung dieses Indicators wurde erneut die stöchiometrische Beziehung zwischen dem Verbrauch an NaOH und der vorhandenen Menge  $P_2O_7^{4-}$  geprüft, aber wiederum festgestellt, daß je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger als die zur Neutralisation theoretisch erforderliche Menge NaOH verbraucht wird, u. zw. ist der Verbrauch zu hoch bei Abwesenheit von Ammonsalz und sinkt auf Zugabe des letzteren allmählich unter den Sollwert. Da unser Augenmerk in erster Linie darauf gerichtet war, eine brauchbare Bestimmungsmethode zu finden, haben wir diese Frage nicht weiter verfolgt und begnügten uns damit, auf Grund unserer Erfahrungen eine zuverlässige empirische Arbeitsvorschrift (Einstellung des Zinksulfats auf Lösungen bekannten Pyrophosphatgehalts unter genau festgelegten gleichen Bedingungen) aufzustellen. Wir fanden dabei folgende Abweichungen zwischen Normallaugentiter und empirischem Titer:

<sup>3)</sup> Über die von *Lorenz* Methode der Phosphorsäurebestimmung, Z. analyt. Chem. 51, 161 [1912].

Z. analyt. Chem. 102, 216 [1935].

Tabelle 3.

Angewandt mg $P_2O_5$ als Pyrophosphat	Gefunden mg $P_2O_5$ (berechnet mit dem acidimetr. Titer)	Verhältnis Sollwert:gefundener Wert
398,5	379,2	1,051
356,1	342,3	1,040
313,6	288,3	1,051
333,2	316,7	1,052
345,0	328,1	1,052

Einen kleinen Teil der von uns ausgeführten Kontrollanalysen enthält Tab. 4. Wie man sieht, ist die Reproduzierbarkeit durchaus befriedigend.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Angewandt Pyrophosphat <sup>a</sup> in cm <sup>3</sup>	Angewandt Metaphosphat <sup>a</sup> in cm <sup>3</sup>	Angewandt Orthophosphat <sup>a</sup> in cm <sup>3</sup>	Verbrauch an n-NaOH in cm <sup>3</sup> <sup>b</sup>
1	10	—	—	0,58
2	10	—	—	0,58
3	20	—	—	1,18
4	20	—	—	1,10
5	50	—	—	3,00
6	50	—	—	2,95
7	75	—	—	4,55
8	75	—	—	4,55
9	25	50	25	1,55
10	25	50	25	1,55
11	25	25	50	1,55
12	25	25	50	1,60
13	50	25	25	3,05
14	50	25	25	3,05
15	75	25	—	4,56
16	75	25	—	4,54
17	50	50	—	3,05
18	50	50	—	2,95
19	50	—	50	3,05
20	50	—	50	3,10
21	50	25	25	3,05
22	50	25	25	3,05
23	—	50	50	0,00

<sup>a</sup>) Lösungen:  $Na_2PO_4$ : 21,1500 g/l, entsprechend 4,4984 mg  $P_2O_5$ /cm<sup>3</sup>,  
Natriumpyrophosphat: 14,1064 g/l, entsprechend 4,5282 mg  $P_2O_5$ /cm<sup>3</sup>,  
Natriummetaphosphat: 6,4754 g/l, entsprechend 4,5004 mg  $P_2O_5$ /cm<sup>3</sup>.  
Die cm<sup>3</sup>-Werte der Versuche 9—23 entsprechen mithin nahezu dem prozentigen Anteil der verschiedenen Phosphate (als  $P_2O_5$  berechnet) am gesamten  $P_2O_5$ .

<sup>b</sup>) Zu den Messungen diente eine 10-cm<sup>3</sup>-Bürette.

Zur weiteren Nachprüfung benutzten wir gelegentlich als Orthophosphat nicht das zu obigen Versuchen verwendete Trinatriumphosphat, sondern Mononatriumphosphate. Überraschenderweise zeigte sich dabei, daß hier die Analyse nicht mehr in derselben Weise durchführbar war, während bei Dinatriumphosphaten die nachfolgend beschriebenen Störungen nicht auftraten.

Ein Natriumdihydroorthophosphat, dessen Gesamt- $P_2O_5$ -Gehalt zu 44,6% und dessen Orthophosphat- $P_2O_5$ -Gehalt zu 44,7% ermittelt worden war, also ein in jeder Hinsicht definiertes, pyrophosphat-freies Präparat, ergab nämlich auf Zusatz der Chlorzink-Ammonchlorid-Lösung ebenfalls Rotfärbung und verbrauchte viel Natronlauge unter Bildung eines grauen, voluminösen, schleimigen Niederschlags, der in seinem Aussehen deutlich von Zinkpyrophosphat verschieden war. Er absorbiert anscheinend aus dem Mischindikator einen Farbstoff selektiv, denn die Lösung nimmt dabei statt des zu erwartenden rein grünen Tons schließlich einen bläulichen Farbton an. Die qualitative Untersuchung ergab, daß er neben viel Zink nur Spuren Phosphat und wenig Chlorid enthielt, also im wesentlichen aus Zinkhydroxyd bestand. Wir müssen hieraus schließen, daß sich wäßrige Lösungen von primären Alkaliphosphaten, die durch Zugabe von Lauge oder Säure auf einen pH-Wert von  $\sim 3,25$  (Umschlagpunkt des angegebenen Mischindicators) eingestellt werden, grundsätzlich von den durch Zugabe von Säuren ebenfalls auf den gleichen pH-Wert gebrachten wäßrigen Lösungen von sekundären oder tertiären Phosphaten unterscheiden: erstere geben auch bei Abwesenheit von Pyrophosphaten die oben erwähnte schleimige Fällung, während letztere weder Fällung noch Indicatorumschlag veranlassen. Daß nur auf einen pH-Wert von  $\sim 3,25$  gestellte wäßrige Lösungen primärer Phosphate anscheinend eine Hydrolyse des Zinksalzes begünstigen, ist um so überraschender, als man bisher fest angenommen hat, daß die verschiedenen Salze der Orthophosphorsäure in wäßriger Lösung leicht ineinander überführbar sind, d. h. daß ihre Existenz nur vom pH-Wert der Lösung bestimmt wird. Anscheinend liegen aber hier doch verschiedene Polymere von  $P_2O_5$  vor (möglicherweise Tetraphosphorsäure oder ähnliche), denn das primäre Phosphat verliert seine von den auf den gleichen pH-Wert gestellten sekundären oder tertiären Phosphaten verschiedenen Eigenschaften selbst bei längerem Stehen bzw. Kochen mit der zur Bildung des tertiären Phosphats nötigen Menge Lauge und Wiedereinstellen auf den pH-Wert 3,25 nur langsam und teilweise. Es erscheint deshalb durchaus möglich, daß man bei der Wärmebehandlung zu verschiedenen Endprodukten gelangt, je nachdem, ob man von einem üblichen primären Phosphat oder von aus sekundären oder tertiären Phosphaten durch Zugabe der entsprechenden Säuremengen erhaltenen „primären Phosphaten“ ausgeht.

Da der Charakter der Störung durch prim. Phosphat nunmehr klargestellt war und ausschließlich in einer Begünstigung der Hydrolyse des zugefügten Zinksalzes bestand, war der Weg zu ihrer Behebung gewiesen. Wir prüften geeignete Zinkkomplexe, u. zw. Kaliumzinkrhodanid, Ammoniumzinkrhodanid und Ammoniumzinkjodid auf ihre Beständigkeit gegen primäres Phosphat bzw. Lauge und fanden, daß weder Ammoniumzinkrhodanidlösung noch Ammoniumzinkjodidlösung in störender Weise hydrolytisch gespalten werden. Auf Grund eingehender quantitativer Versuche geben wir dem Ammoniumzinkjodid den Vorzug. Durch diesen Zusatz wird unsere Pyrophosphattitration zu einer auch bei Anwesenheit von üblichem primärem Orthophosphat in einer Analysenprobe einwandfreien Bestimmungsmethode von Pyrophosphation.

### 3. Die Abtrennung des Orthophosphats aus Gemischen durch Ausschütteln mit Essigester nach Überführung in Phosphormolybdänsäure.

Die Ausschüttelung geringer Mengen Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure mit Hilfe organischer Lösungsmittel ist von K. Stoll<sup>1)</sup> sehr eingehend untersucht und zu einer eleganten Bestimmung sehr kleiner Mengen Phosphorsäure neben Kieselsäure in Wässern verwertet worden. Stoll säuert das Wasser, welches nur bis zu 100 mg  $P_2O_5$ /m<sup>3</sup> enthält, an, bis es etwa  $\frac{1}{10}$  an Schwefelsäure ist, versetzt mit 0,5 cm<sup>3</sup> 10%iger Ammonmolybdatlösung und extrahiert die entstehende Phosphormolybdänsäure mit einem Gemisch von Amylalkohol und Äther bzw. mit Essigester. Er konnte die Phosphorsäure durch dreimaliges Ausschütteln entfernen und bestimmte sie dann im Esterauszug direkt nach Reduktion zu Molybdänblau colorimetrisch, was bei den in seinen Arbeiten vorliegenden kleinen Mengen Phosphat auch angängig war. Die Möglichkeit, auf diesem Wege u. U. Orthophosphorsäure von Pyro- und Metaphosphorsäuren zu trennen, hat er aber in seiner Arbeit an keiner Stelle erwähnt.

Obwohl es auf Grund seiner Angaben sehr zweifelhaft erschien, ob sich größere Phosphatmengen — wir wollten mindestens 40—200 mg  $P_2O_5$ /l, entsprechend 40—200 g  $P_2O_5$ /m<sup>3</sup>, also die 400—2000fache Menge gegenüber Stoll anwenden — ähnlich leicht extrahieren ließen, entschlossen wir uns im Hinblick auf den von uns zunächst qualitativ beobachteten Unterschied im Verhalten der drei Phosphate gegen Molybdat doch zu eingehenden Versuchen. Zunächst prüften wir das Verhalten von Orthophosphat.

100 cm<sup>3</sup> Orthophosphatlösung, entsprechend 58,4 mg  $P_2O_5$ , wurden in einen Scheidetrichter gegeben, mit 50 cm<sup>3</sup> Ammonmolybdatlösung (10%ig) und 15 cm<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  (1:1) versetzt und viermal mit Essigester ausgeschüttelt. Die Esterauszüge, insgesamt 120 cm<sup>3</sup>, wurden vereinigt, auf dem Dampfbad zur Trockene gedampft und der Abdampfdruckstand mit  $HNO_3$  oxydiert. Hierauf wurde er in möglichst wenig  $NH_3$  gelöst und das Phosphat aus dieser Lösung nach Lorenz gefällt.

Statt eines Sollwertes von 58,4 wurden 59,0 mg  $P_2O_5$  gefunden, während in der wäßrigen Lösung kein Phosphat mehr nachweisbar war.

Nachdem die Ausschüttelung dieser verhältnismäßig großen Phosphatmenge gelungen war, haben wir das Verhalten von Pyro- und Hexametaphosphat unter gleichen Bedingungen geprüft. Wir fanden beim Pyrophosphat 2,9 mg  $P_2O_5$  im Essigester; 77,8 mg der im angewandten Pyrophosphat vorhandenen 80,2 mg Gesamt- $P_2O_5$  waren im wäßrigen Auszug geblieben. Beim Metaphosphat lagen die Verhältnisse ähnlich; auch hier waren 2,8 mg  $P_2O_5$  im Ester, dagegen 168,0 von den insgesamt angewendeten 173,8 mg  $P_2O_5$  (250 mg Metaphosphat) in der wäßrigen Lösung.

Wie wir durch viele Versuche feststellten, war der esterlösliche Anteil beim Pyro- bzw. Hexa- und Trimetaphosphat nicht ausschließlich auf kleine, zufällig anwesende Verunreinigungen mit Orthophosphat, sondern zum Teil auf eine Umwandlung des Meta- bzw. Pyrophosphats unter dem Einfluß der verd.  $H_2SO_4$  während des Ausschüttelns zurückzuführen. Das beweist schon die Beobachtung, daß sich das Orthophosphat einer wäßrigen Lösung durch dreimaliges Ausschütteln mit Ester quantitativ entziehen läßt — der vierte Auszug ist bereits nicht mehr gelb gefärbt —, während Pyro- und Metaphosphatlösungen selbst nach weit häufigerem Ausschütteln gelbliche Extrakte geben. Wir haben deshalb versucht, diese Hydratation durch Verminderung der  $H^+$ -Konzentration

<sup>1)</sup> Colorimetrische Phosphatbestimmung in trüben und kiesel-säurereichen Wässern, Z. analyt. Chem. 112, 81 [1938].

zu verringern, und den Zusatz an  $H_2SO_4$  wesentlich herabgesetzt. Diese Maßnahme hatte aber keinerlei Erfolg; wir konnten vielmehr die Angabe *Stolls*, daß die Lösung bei der Extraktion  $n/10$  an Säure sein muß, voll bestätigen. Auch die Wahl anderer Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, sowie ein Versuch, das Phosphat aus der neutralen, molybdathaltigen Lösung mit einer Lösung von

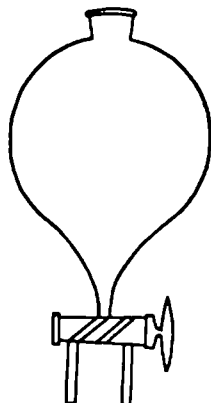


Abb. 1.

Phthalsäure in Essigester auszuschütteln, die Säure also nur an der Phasengrenzfläche einwirken zu lassen, sind mißlungen. Die Anwesenheit von Oxalsäure scheint die Ausschüttelung der Orthophosphorsäure überhaupt zu verhindern. Wir wurden durch diese Versuche jedoch auf einige Fehlerquellen aufmerksam; so beobachteten wir, daß das Ausschütteln des Phosphats nur dann quantitativ gelang, wenn sich noch kein Ammonphosphormolybdat ausgeschieden hatte (was bei den kleinen Phosphorsäuremengen *Stolls* natürlich nicht der Fall war), da sich dieses nicht mehr in Essigester löst. Ferner kann das übliche Ablassen des Extraktes durch den gleichen Glashahn, den zuvor die wäßrige Lösung passiert hat, ebenfalls erhebliche Fehler bedingen. Wir konnten erstere Fehlerquelle durch Anwendung von Na-Molybdat, das kein schwerlösliches Phosphormolybdat bildet, die zweite durch Konstruktion eines Scheidetrichters mit Zweiweghahn beheben. (s. Abb. 1).

Da eine Verminderung der Säurekonzentration nicht angängig war, wurden die weiteren Versuche — bereits unter Anwendung von Na-Molybdat und dem verbesserten Scheidetrichter — zur Verzögerung der Phosphatums wandlung bei niedriger Temperatur ausgeführt. Aus praktischen Gründen wählten wir zur Kühlung des gesamten Scheidetrichters wie auch zur Vorkühlung des Essigesters Eis und achteten streng darauf, daß die ebenfalls vorgekühlte Säure erst nach ausreichender Temperaturniedrigung zugefügt wurde. Der Erfolg entsprach bei tiefer Temperatur (die Arbeitstemperatur lag zwischen 0 und + 5°) durchaus unseren Erwartungen. Die Wasseraufnahme der Meta- und Pyrophosphate wurde fühlbar zurückgedrängt und eine zunächst störend bemerkbare Emulgierung von Ester und wäßriger Lösung konnte durch Zugabe von Natriumchlorid wirksam behoben werden.

Von besonderer analytischer Bedeutung ist auch unsere Feststellung, daß sich Arsensäure genau wie Kieselsäure verhält, d. h. daß sie unter den Versuchsbedingungen in der wäßrigen Phase verbleibt. Dadurch ist ein einfacher Weg gegeben, Orthophosphorsäure neben Arsensäure und Kieselsäure ohne die übliche vorherige Schwefelwasserstoffabscheidung des Arsens oder die Kieselsäureabscheidung rasch zu bestimmen.

In Tab. 5 u. 6 sind die Analysen der drei Phosphatgemische zusammengestellt, die zeigen, daß unsere Methode praktisch genügend genaue Ergebnisse liefert.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Angewandt % Ortho	Gefunden % Ortho	Sonst noch anwesend	
			% Meta	% Pyro
1	77,6	77,8	13,3	9,1
2	77,6	77,6	13,3	9,1
3	77,6	77,4	13,3	9,1
4	11,5	11,7	79,0	9,5
5	11,5	12,1	79,0	9,5
6	11,1	11,5	13,2	75,8
7	13,0	13,1	12,9	74,1

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Angewandt			Gefunden		
	% Ortho	% Meta	% Pyro	% Ortho	% Meta	% Pyro
1	18,00	23,18	10,56	18,26	23,40	10,47
2	18,00	23,18	10,56	18,26	23,20	10,70
3	13,50	17,38	15,85	13,80	17,40	16,05
4	5,39	7,40	19,78	5,40	6,80	20,20
5	5,39	7,40	19,78	5,42	7,33	19,65
6	27,00	27,63	3,17	26,90	27,90	8,06
7	27,00	27,59	3,17	27,02	27,84	3,24

Die Einzelheiten der von uns angewandten Arbeitsmethode gibt folgende Analysenvorschrift wieder:

1. **Bestimmung der Gesamtphosphorsäure:** Eine genau abgewogene Menge der Probe, welche nicht mehr als 30–40 mg Gesamt- $P_2O_5$  enthalten soll, wird in 40 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert<sup>9)</sup> und nach Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> Salpeter-

säure ( $d = 1,2$ ) zum Filtrat — nach Bedecken des Gefäßes mit einem Uhrglas — 30 min auf siedendem Wasserbad erhitzt. Hierauf ergänzt man das verdampfte Wasser, erhitzt die Lösung bis zum Blasenwerfen, entfernt sie vom Brenner und schwenkt einige Minuten um. Nun werden sofort 50 cm<sup>3</sup> Molybdatlösung nach *Lorenz*<sup>7)</sup> in die Mitte der Lösung gegossen; 1 min wird kräftig mit einem Glasstab umgerührt und nach etwa 30 min der entstandene Ammonphosphormolybdatniederschlag durch einen *Gooch*-Tiegel abfiltriert. Man wäscht ihn viermal mit 2%iger Ammonnitratlösung, zweimal mit Wasser sowie dreimal mit Aceton und trocknet ihn in 30 min im Vakuumexsiccator. Das Niederschlagsgewicht, multipliziert mit dem Faktor 0,03295, ergibt das Gewicht des gesamten löslichen  $P_2O_5$  in der Einwaage.

Enthält die Probe Kieselsäure oder Arsensäure, so müssen diese vorher nach den üblichen Methoden entfernt oder die Phosphorsäure nach dem Behandeln mit Salpetersäure durch Ausschütteln mit Essigester erst abgetrennt und nach 3. bestimmt werden.

2. **Bestimmung der Pyrophosphorsäure:** Eine geeignete Menge der Probe (in der Regel ~1 g) wird in 100 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gelöst<sup>8)</sup> und diese Lösung nach Zugabe von 6–10 Tropfen Mischindicator<sup>9)</sup> mit n-Säure bzw. Lauge so neutralisiert, daß sie rein grün gefärbt ist. Hierauf fügt man 25 cm<sup>3</sup> einer durch Auflösen von 100 g reinem Zinkjodid und 200 g Ammoniumjodid zum Liter hergestellten Zinklösung<sup>10)</sup>, die gegen den gleichen Mischindicator neutralisiert wurde, zu der so vorbereiteten Phosphatlösung und titriert unter kräftigem Umschütteln die bei der Umsetzung entstehende Säure mit n-NaOH, bis der nach Zugabe der Zinklösung blaurote Farbton der Lösung über grau wieder rein grün geworden ist. Die Titerstellung der Lauge erfolgt durch gleichartige Behandlung einer Pyrophosphatlösung bekannten Gehalts.

Aus den gesammelten austitrierten Lösungen wird das Jod nach bekannten Verfahren wiedergewonnen.

3. **Bestimmung der Orthophosphorsäure.** 250 mg der Probe (im Falle der Anwesenheit unlöslicher Substanzen in der Probe allquotierte filtrierte Teile der unmittelbar vor dem Versuch hergestellten Lösung; vgl. Anm. 8) werden in einen Scheidetrichter (s. Abb.) gebracht und nach Zugabe von 15 g Natriumchlorid, 50 cm<sup>3</sup> 10%iger Natriummolybdatlösung, 30 cm<sup>3</sup> Essigester und 100 cm<sup>3</sup> Wasser durch kräftiges Umschütteln in Lösung gebracht. Hierauf verschließt man den Scheidetrichter sowie seine Abflußröhren mit Gummistopfen und bringt ihn in ein mit Eis gefülltes Gefäß. Nach etwa 15–20 min werden 50 cm<sup>3</sup> eiskalte n-Salzsäure in den Trichter gegeben, dieser wird wieder verschlossen, kräftig durchgeschüttelt und erneut gekühlt. Sobald sich die Esterschicht von der wäßrigen Schicht klar getrennt hat (1–2 min), scheidet man Ester und wäßrige Lösung — unter Benutzung der zwei Abflußröhren des Trichters — voneinander; die wäßrige Lösung gibt man in den Trichter zurück und schüttelt sie noch dreimal mit je 30 cm<sup>3</sup> eiskühlem Essigester aus<sup>11)</sup>. Die vier Esterauszüge werden vereinigt, auf dem Wasserbad vorsichtig zur Trockne gedampft und mit wenig konz. Salpetersäure oxydiert. Der nach Behandlung mit Salpetersäure verbleibende Rückstand — im wesentlichen wohl ein Gemisch von Phosphorsäure und Molybdänsäure — wird mit Ammoniak gelöst und wie unter 1. beschrieben nach *Lorenz* gefällt. Das Niederschlagsgewicht, multipliziert mit dem Faktor 0,03295, ergibt das Gewicht des als lösliches Orthophosphat vorliegenden Phosphorpentoxyds.

4. Die Metaphosphorsäure ergibt sich durch Differenzrechnung.

## 5. Berechnung:

Gesamtphosphorsäure (%  $P_2O_5 = \% G$ ):

$$\% G = \frac{\text{Gewicht des Molybdatniederschlags (in g)} \times 0,03295 \times 100}{\text{Einwaage der Probe (in g)}}$$

Pyrophosphorsäure (%  $P_2O_5 = \% P$ ):

$$\% P = \frac{\text{Verbrauch an Lauge (in cm}^3\text{)} \times P_2O_5\text{-Titer der Lauge (in g/cm}^3\text{)} \times 100}{\text{Einwaage der Probe (in g)}}$$

Orthophosphorsäure (%  $P_2O_5 = \% O$ ):

$$\% O = \frac{\text{Gewicht des Molybdatniederschlags (in g)} \times 0,03295 \times 100}{\text{Einwaage der Probe (in g)}}$$

Metaphosphorsäure (%  $P_2O_5 = \% M$ ):

$$\% M = \% G - \% O - \% P.$$

<sup>7)</sup> Molybdatlösung nach *Lorenz*: In einem 1-l-Kolben versetzt man 50 g Ammonsulfat mit 450 cm<sup>3</sup>  $HNO_3$  vom spez. Gewicht 1,4 und rührt etwas um. In einer Porzellanschale werden 150 g Ammoniummolybdat in 400 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten gießt man diese Lösung unter kräftigem Schütteln in dünnem Strahl in die sulfathaltige Salpetersäure und füllt nach dem Abkühlen auf 1 l auf.

<sup>8)</sup> Wegen der Gefahr einer Hydratisierung der Pyro- und Metasäure soll die Auflösung in der Kälte möglichst ohne Anwendung von Säure unmittelbar vor der Inangriffnahme der Bestimmung erfolgen.

<sup>9)</sup> 1 Teil Dinethylgelb, gelöst in 1000 Teilen Alkohol, 1 Teil Methylenblau, gelöst in 1000 Teilen Alkohol, zu gleichen Volumenteilen mischen und in dunkler Flasche vor Licht geschützt aufbewahren.

<sup>10)</sup> Eine durch Abscheidung von freiem Jod u. U. eingetretene Färbung ist durch tropfenweise Zugabe von Thioisulfatlösung zu beseitigen.

<sup>11)</sup> Es empfiehlt sich, dabei lieber etwas von der Esterschicht mit der wäßrigen Lösung abzulassen, um eine Verschleppung der wäßrigen Phase in die Esterschicht, die stärkere Fehler bedingt, zu vermeiden.

**Zusammenfassung.**

1. Es wird ein einwandfreier qualitativer Analysengang zum Nachweis von Ortho-, Pyro-, Hexa- und Trimetaphosphat nebeneinander ausgearbeitet und die genaue Arbeitsvorschrift mitgeteilt.

2. Die titrimetrische Pyrophosphatbestimmung von *Brizke* u. *Dragunow* wird nachgeprüft und durch Anwendung eines Mischindicators sowie Änderung der Titrationsbedingungen wesentlich verbessert. Durch Ersatz der Chlorzinklösung durch eine solche von Ammoniumzinkjodid und Ammoniumjodid wird eine störende Hydrolyse der Zinklösung vermieden. In dieser Form ist die Methode zur Bestimmung von Pyrophosphat neben Ortho- und Metaphosphat vorzüglich geeignet, auch wenn das Orthophosphat als primäres Phosphat vorliegt.

3. Es wird ein grundsätzlich neues Verfahren zur Abtrennung des Orthophosphates aus Gemischen mit anderen Phosphaten ausgearbeitet. Es beruht auf der Extrahierbarkeit

der aus der Orthophosphorsäure und Molybdat entstehenden Phosphormolybdänsäure mit organischen Lösungsmitteln, wie Essigester, Äther, Amylalkohol, Cyclohexanon und Cyclohexanol. Hierbei sind Pyro- und Metaphosphorsäure genau wie Arsen- und Kieselsäure nicht extrahierbar, so daß deren Anwesenheit die Orthophosphorsäurebestimmung nicht stört.

4. Durch Kombination der titrimetrischen Pyrophosphatbestimmung und der Ausschüttelung der Orthophosphorsäure mit der Bestimmung der Gesamtposphorsäure nach *Lorenz* wurde eine zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung der drei Phosphorsäuren nebeneinander erhalten.

5. Es wird festgestellt, daß sich der Orthophosphatrest in Lösungen von käuflichen primären, sekundären und tertiären Alkaliphosphaten verschieden verhält, auch wenn die Lösungen durch Zugabe von Säuren oder Laugen auf gleichen  $p_{\text{H}}$ -Wert gestellt werden. [A. 101.]

(Eingeg. 27. November 1939.)

**Anstrichüberzüge an Stelle von Metallüberzügen**

Von Dr. H. F. SARX, Wissenschaftliches Laboratorium der Herbig-Haarhaus A.G., Köln-Bickendorf

**Innenschutzlacke für Metall.**

Die Verwendung von Metall als Verpackungsmaterial setzt voraus, daß das zu verpackende Gut nicht von dem Metall beeinflusst oder daß das Metall nicht von dem Inhalt angegriffen wird. Die Emballagenindustrie verarbeitet aus diesem Grunde überwiegend Weißblech, dessen Zinnüberzug die Rolle einer Schutzschicht übernimmt.

An Stelle des Metallüberzuges, also z. B. der Verzinnung, kann nun die Schutzlackierung treten; und ferner erlaubt die Lackierung den devisentechnisch erwünschten Austausch von Metallen; Aluminium z. B. kann an die Stelle von Eisen, Zinn oder Blei treten.

Dies ist vor allem bei **Tuben** der Fall.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß gerade Tubenfüllungen sehr aggressiv sind, z. B. Rasiercremes, Senf, Sardellenpasten oder Klebstoffe. Besonders Klebemittel bzw. Kleister greifen den Lackfilm stark an, wobei vielleicht die Parfümierungs- oder Konservierungsmittel eine Rolle spielen. Infolge der notwendigen hohen chemischen Beständigkeit haben Einbrennlacke auf Kunstharzbasis die meisten Aussichten auf Erfolg. Gleichzeitig stellt aber auch die Verwendung der Tuben sehr hohe Ansprüche an die mechanischen Eigenschaften, Elastizität und Haftfestigkeit des Schutzfilmes. Das Problem ist also besonders schwierig, da ja bei Einbrennlacken eine Steigerung der chemischen Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade auf Kosten der mechanischen geht. Wenn beim Zerdrücken der Tube Risse im Schutzfilm auftreten, ist die Schutzwirkung hinfällig. Oft führt auch der Angriff des Füllgutes an solchen Rißstellen zum Ablösen des ganzen Lackfilms.

Ausschlaggebend für die Kalkulation ist eine rationelle Verarbeitungsmöglichkeit des Schutzlackes. Die Kalkulation ist wiederum bei diesen Austauschproblemen, die in einigen Fällen größere Umstellungen beim Verarbeiter erfordern, ebenso wichtig wie die Qualität.

Für die Innenlackierung von Tuben wurden Spezialpistolen entwickelt; die Verarbeitung im Spritzverfahren dürfte die zweckmäßigste sein, besonders wenn Automaten zur Verfügung stehen.

Auch an die Lackierung von **Aluminiumfolien**, die das Stanniolpapier restlos verdrängt haben, werden hohe Anforderungen gestellt: Der Film muß knitter- und abreibfest sein, und je nach der Verwendung beständig gegen Käse, Fette oder heißes Wasser. Diesen Beanspruchungen werden die hierfür entwickelten Zapon-, d. h. Nitrolacke, gerecht, mit deren Hilfe das Problem ja bereits seit längerem gelöst ist. In der Zigarettenindustrie werden an

Stelle von Blech Schachteln mit kaschierten Aluminiumfolien verwendet; die Folien sind vielfach goldlackiert.

Die interessanteste, aber auch schwierigste Arbeit ist die Herstellung von Konservendosen aus **Schwarzblech**. Zurzeit beschreitet man den Weg, die fertige Dose zu lackieren. Die Verarbeitung erfolgt durch Ausgießen, Spritzen oder Tauchen. Dies bedeutet für die Blechindustrie eine erhebliche Umstellung, die sich aber nach dem augenblicklichen Stand der Dinge kaum vermeiden lassen wird. Unumgänglich ist eine der Lackierung möglichst unmittelbar vorausgehende Phosphatierung. Infolge der nicht genügenden Elastizität der Phosphatschicht ist Bördeln und Stanzen möglichst vor der Phosphatierung vorzunehmen. An die Lackierung selbst werden die von Konserven bekannten hohen Anforderungen gestellt. Der Film muß in erster Linie porenfrei sein. Außer der Beständigkeit gegen die betreffende Konserve muß er Kochfestigkeit aufweisen, d. h. ein zweistündiges Erhitzen im Autoklaven aushalten können. Um die Schwarzblechdose nicht mechanisch zu sehr zu beanspruchen, dürften Autoklaven angebracht sein, bei denen auch während der Abkühlung die Dose unter Druck gehalten wird. In geschmacklicher Hinsicht scheinen auch bei der Verwendung von härtbaren Phenolharzen keine Schwierigkeiten zu bestehen. Nach einem neuen maschinellen Verfahren gelötete Schwarzblechdosen dürfen nicht bei 180°, sondern nur bei 160° eingebrannt werden; die Zeit wird entsprechend verlängert.

Für kosmetische Artikel werden in großem Umfange Dosen aus **Aluminiumblech** angefertigt, im Ausland (Norwegen, USA.) werden bereits Aluminiumdosen auch für Konserven verwendet. Da diese Dosen in Spritzguß hergestellt werden, kann die Lackierung nur an der fertigen Dose vorgenommen werden. Für eine Reihe von Konserven werden auch unlackierte Dosen verwendet. In Deutschland hat das Heer versuchsweise Aluminiumdosen, die allerdings zunächst nicht lackiert werden, für Fleischkonserven bestellt. Verarbeitungstechnisch ist jedoch der Austausch von Aluminiumblech gegen Eisenblech insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die mechanischen Eigenschaften des Aluminiumbleches von denen des Eisenbleches abweichen. Beim Ziehen zeigte sich bei einem untersuchten Fall, daß bei der bekannten spitz-ovalen Dose Längendifferenzen vom 10 mm auftraten, je nachdem die Längsrichtung der Dose in oder quer zur Walzrichtung lag, während sie bei Stahl ~0,1 mm betragen. Es werden also in vielen Fällen besondere Ziehwerkzeuge notwendig sein. Lacktechnisch ist das Problem als gelöst zu betrachten. Unterschiede gegenüber der Blechlackierung können dadurch auftreten, daß die Haftung auf Aluminiumblech