

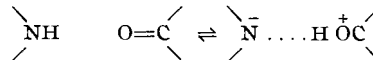
Faser	Polymerisations-grad	Ketten-glieder-zahl	Titer in den.	Trocken-reißfestigk. in g/den.	Bruch-dehnung in %	Knick-bruch-festigkeit
Baumwolle . . . .	3000	15000	1,85	3,6	13,1	16000
Viscose . . . . .	290	1450	1,4	2,35	16,0	150
Seide . . . . .			1,25	5,8	21,5	3000
Wolle . . . . .			5,5	1,5	41,4	40000
Nylon . . . . .		etwa 900	3,2	4,25	16,2	40000

Die Nylonfaser kann ohne Zersetzung bis etwa 250° erhitzt werden, bei höherer Temperatur schmilzt sie, ohne zu verbrennen. Sie ist völlig unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur von Phenol und Kresolen wird sie aufgenommen. Gegen Säuren und Laugen ist die Beständigkeit gut. Zur Naturseide hat sie eine gewisse Verwandtschaft durch die Säureamidgruppen, durch die die einzelnen Bausteine verknüpft sind. Die bekannten Farbenreaktionen auf Wolle und Seide treten aber bei der Nylonfaser nicht ein. *Millons* Reagens färbt die Faser beim Kochen schwach gelb, konz. Salpetersäure gibt nicht die Xanthoproteinreaktion, sondern führt zu völligem Zerfall und Auflösung der Faser. Diphenylamin in schwefelsaurer Lösung zeigt keine Farbänderung, und Jodlösung färbt braun bis schwarz.

Erstaunlich ist die hohe Festigkeit von Nylonseide bei relativ niedrigem Molekulargewicht im Vergleich zu Wolle und Seide. *R. Brill*<sup>(23)</sup> gibt dazu eine Erklärung auf Grund von Röntgenaufnahmen. Man findet bei verschiedenen Präparaten Identitätsperioden, die das Vorliegen gestreckter

<sup>23)</sup> Naturwiss. **29**, 220 [1941].

Zickzackketten anzeigen. Besitzen die Grundmoleküle, wie bei Nylon, die gleiche Anzahl  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Einheit, so findet man eine Halbierung der theoretisch zu erwartenden Identitätsperioden. Dies wird damit erklärt, daß sich NH- und CO-Gruppen gegenüberstehen und durch Wasserstoffverschiebung eine Bindung eintreten kann, die am besten folgendermaßen formuliert werden kann:



Diese Möglichkeit der „Zwischenkettenreaktion“ ist auch bei den Eiweißstoffen gegeben und bereits früher diskutiert worden. Das polymere adipinsäure Hexamethyldiamin ist ein wichtiges Modell, um diese Hypothese zu beweisen.

Die Verwendungsmöglichkeit der Polyamide erstreckt sich außer auf Spinnstoffe auch auf Werkstoffe, die den Charakter von Leder oder Horn haben. Das Material kann beliebig gegossen und gepreßt werden, so daß neben dem unzerreißbaren Damenstrumpf und künstlichen Borsten beliebig geformte Gegenstände fabriziert werden können. Folien, Bänder und Filme usw. sind hergestellt worden.

Faßt man die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung, die kurz geschildert wurde, zusammen, so darf man sagen, daß durch sie eine neue Gruppe von Werkstoffen erschlossen worden ist, die bereits zu schönen praktischen Erfolgen geführt hat. Darüber hinaus gibt das neu gefundene Prinzip mannigfaltige Anregungen zur Suche nach neuen Variationen und Wegen, denn wir stehen erst am Anfang einer Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren.

Eingeg. 9. Juni 1941. [A. 52.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

## Zur mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung

Von Dr. rer. nat. habil. K. BÜRGER, T. H. München, Organisch-Chemisches Institut

Von E. Wiesenberger<sup>1)</sup> ist kürzlich eine Mikromethode zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen veröffentlicht worden, die auf der hydrierenden Zerstörung der Substanz im Wasserstoffstrom beruht. Dieses Prinzip wurde erstmals von *Ter Meulen* u. *Heslinga*<sup>2)</sup> auf analytische Verfahren angewandt und auch von *W. Theilacker* u. *W. Schmid*<sup>3)</sup> zu einer Halbmikromethode verwandt. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wird anschließend jodometrisch bestimmt. Gegenüber den anderen auf oxydativer Basis beruhenden Mikroverfahren besitzt diese Methode entschiedene Vorteile; vgl. <sup>4, 5, 6, 7)</sup>.

Auf derselben Grundlage wurde in unserem Laboratorium ein Verfahren entwickelt, das bisher nur nicht veröffentlicht wurde, da es ebenso wie das Verfahren von *Wiesenberger* keine allgemein anwendbare Methode darstellt. Es wurden nämlich in zahlreichen Analysen arsen- und phosphorhaltiger organischer Verbindungen stets zu niedrige Schwefelwerte gefunden. In einer Reihe von Versuchen konnte nun als Ursache die Vergiftung der Oberfläche des Platinkontaktes festgestellt werden, die nicht nur zu einer vorübergehenden Inaktivierung, sondern zu allmählichem völligen Zerfall führt. Die Methode ist also nur anwendbar, wenn in der Substanz keine anderen Elemente als Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel vorliegen. Dies gilt gleich für feste und flüssige Verbindungen. Die Anwesenheit von Halogen im Molekül stört zwar nicht in dem Maße wie Arsen und Phosphor, doch treten nach wiederholter Analyse derartiger Verbindungen nach und nach ähnliche Vergiftungserscheinungen am Platinkontakt auf. As- und P-haltige Körper können und dürfen nach dieser Methode nicht zur Analyse kommen. Bereits eine einzige Analyse einer solchen Substanz kann das Platin ein für allemal für katalytische Zwecke unbrauchbar machen. Die Analyse von Metall-

komplexsalzen gelingt ebenfalls nicht, offenbar weil die an sich mögliche Reduzierbarkeit der Metallsulfide durch Wasserstoff bei erhöhter Temperatur unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht quantitativ zu erreichen ist. Der Kontakt muß stets nach zwei bis drei Analysen durch Kochen in Salpetersäure und Ausglühen in der Bunsenflamme reaktiviert werden. Auf ihm schlägt sich nämlich der größte Teil des Kohlenstoffs der Substanz als feiner Belag nieder, wodurch die katalytische Wirksamkeit stark beeinträchtigt wird. Aus diesem Grund verbietet sich auch die Analyse ballastreicher Naturstoffe, wie Mehl, Wolle, Eiweiß usw., da, um die in diesen Verbindungen in der Größenordnung von wenigen Promillen enthaltenen Mengen Schwefel überhaupt quantitativ erfassen zu können, die Einwaage um mindestens eine Zehnerpotenz erhöht werden muß. Dadurch wird die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff am Kontakt derart stark, daß die katalytische Wirksamkeit bereits während der Analyse in so hohem Maße beeinträchtigt wird, daß in den gasförmigen Endprodukten oft überhaupt kein Schwefel mehr nachzuweisen ist.

### Wesen der Methode.

In Anlehnung an das von *H. Ter Meulen* mitgeteilte Makroverfahren liegt das Wesen der Methode in der Zerstörung der zu analysierenden Verbindung in einem ammoniakhaltigen Wasserstoffstrom mit darauffolgender katalytischer Hydrierung der Zersetzungsprodukte über einem Platinkontakt, wobei unter anderem der Schwefel quantitativ in Schwefelwasserstoff übergeht, welcher sich mit Ammoniak zu Ammoniumsulfid umsetzt. Dieses wird in einem geeigneten Apparat aufgefangen und jodometrisch bestimmt.

In der Art der Durchführung gleicht das Verfahren völlig der bereits veröffentlichten Mikromethode zur Bestimmung der Halogene<sup>6)</sup>. Die Analyse wird in derselben Apparatur vorgenommen, nachdem man jeweils die betreffenden Kontakte — für die Halogenbestimmung wird bekanntlich Nickeldraht verwendet — einsetzt.

<sup>8)</sup> K. Bürger, Chem. Fabrik **13**, 218 [1940].

<sup>1</sup>) Mikrochem. **29**, 73 [1941].

<sup>2)</sup> Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, Leipzig 1927.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. **53**, 255 [1940].

<sup>4</sup>) A. Friedrich u. O. Watzlawek, Z. analyt. Chem. **89**, 401 [1932].

<sup>5)</sup> W. Grote u. H. Krekeler, diese Ztschr. **48**, 106 [1933].

<sup>6)</sup> A. Schöberl, ebenda **50**, 335 [1937].

<sup>7)</sup> B. Wurzschnitt u. W. Zimmermann, Z. analyt. Chem. **114**, 321 [1938].

### Apparatur.

Die apparative Anordnung ist sehr einfach. Sie besteht aus zwei Quarzrohrteilen, die mit  $\frac{7}{10}$  Normalschliffen miteinander verbunden werden. Der eine Teil dient zur Aufnahme des Kontaktes und des Schiffchens bzw. der Capillare mit der eingewogenen Substanz; Länge einschl. Normalschliff 40 cm, äußerer Durchmesser 10 mm. 3 cm vom stromwärtigen Ende entfernt ist ein seitliches Ansatzröhrchen rechtwinklig angeschmolzen, über das die Verbindung zum Blasenähler und dem Gasometer hergestellt wird. Der andere Rohrteil ist etwa 20 cm lang, zu einem Spiralarohr, ähnlich dem von Pregl beschriebenen, entwickelt, und am Ende zu einer capillaren Spitze ausgezogen. Den Platinkontakt bereitet man aus ungefähr 1 cm<sup>2</sup> großen Platinblechen von 0,1 mm Stärke, die man über einem passenden Glaspflock zu kleinen Hütchen formt und deren kantige Enden man so zusammen drückt, daß kleine Kegel entstehen. Diese werden mit Hilfe eines Glasstabes mit der Grundfläche dem stromwärtigen Ende zugekehrt so in das Rohrinne geschoben, daß ein Kegelchen in einem Abstand von 0,5 cm auf das andere folgt. Man beachte stets, daß der Querschnitt der Platinkegel so groß ist, daß sie ohne besonderen Widerstand im Rohrinne verschoben werden können; dabei sollen aber Lücken zwischen der Rohrwand und der Kegelgrundfläche möglichst vermieden werden. Man benötigt für 15 cm Kontaktlänge ungefähr 15 solcher Kegel. Auf diese Art erreicht man eine ziemlich große Kontaktoberfläche bei größtmöglicher

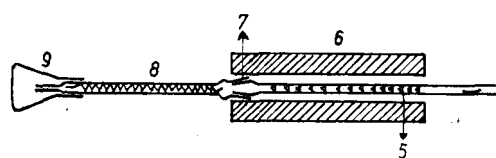


Abb. 1.

1 = Gasometer 2 = Schliffhahn 3 = Preglscher Druckregler 4 = Hydrierrohr mit Pt-Schliffchen 5 = Pt-Kontakt 6 = elektrischer Ofen  
7 = Normalschliff 8 = Spiralarohr 9 = Titrierkölbchen 10 = Blasenähler

Ersparnis an Platin und ebenso eine lange und allseitige Berührungsdauer der Gase mit dem Katalysator. Vor dem Einführen in das Rohr aktiviert man die Platinkegel durch kurzes Behandeln mit Königswasser.

Über das seitliche Ansatzrohr des Hydrierrohres führt eine Gummischlauchverbindung zu einem Blasenähler mit verd. Kalilauge und von diesem wiederum eine Schlauchverbindung zum Gasometer. Dieser besteht aus zwei übereinanderstehenden tubulierten Jenaer-Glas-Flaschen von je 10 l Inhalt; Sperrflüssigkeit 2 n-wäßrige Ammoniaklösung; durch sie erhält der Wasserstoff hinreichend den geforderten Gehalt an Ammoniak. Die Sperrflüssigkeit hält sehr lange vor und braucht höchstens einmal im Jahr erneuert zu werden. Zur Füllung dient Bombenwasserstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wird durch einen an der Gummiverbindung zwischen Hydrierrohr und Blasenähler angebrachten Preglschen Druckregler eingestellt.

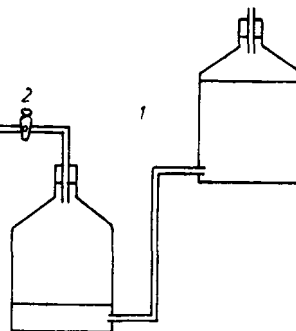
Zur Heizung des Katalysators dient ein 15 cm langer, vorne aufklappbarer elektrischer Widerstandsofen, der auf einem Schlittengestell verschiebbar ist (W. C. Heraeus, Hanau). Durch den Ofen wird der Platinkontakt auf mindestens 800° gebracht. Die Zerstörung der Substanz erfolgt durch einen Bunsenbrenner.

### Durchführung der Bestimmung.

Bevor man den Ofen anheizt, verdrängt man die Luft aus dem Hydrierrohr, indem man 5 min ammoniakhaltigen Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 10 cm<sup>3</sup>/min hindurchströmen läßt. Dann stellt man den Ofen so, daß der Normalschliffkonus des Hydrierrohres an dem einen Ofenende gerade noch herausragt, während der Kontakt in seiner gesamten Länge im Innern des Ofens verbleibt, und heizt dann an. Hat der Ofen die eingestellte Temperatur erreicht, was bereits nach einigen Minuten der Fall ist, glüht man den übrigen Rohrteil mit dem rauschenden Bunsenbrenner zweimal durch, indem man den Brenner vom stromwärtigen Ende des Rohres her langsam gegen den Ofen hin vorschiebt.

Zur Analyse wägt man die Substanz (3–5 mg) in ein Platin-schiffchen bzw. eine Hartglas-capillare ein. Nun benetzt man das Innere des Spiralarohres mit 1%ig. Kalilauge durch Aufsaugen bis zum Hals des Normalschliffes, der trocken bleiben muß. Sodann verbindet man das Spiralarohr mit dem Hydrierrohr und verschiebt die beiden vereinigten Rohrteile so weit, daß nunmehr auch die Schliffe in das Innere des elektrischen Ofens zu liegen kommen. Über das capillare Ende des Spiralarohres stülpt man ein 100 cm<sup>3</sup> fassendes Erlenmeyerkölbchen mit Schliffhals, in welchem später die Titration vorgenommen wird, und stützt das Spiralarohr mittels eines kleinen Statives. Sodann führt man das Platinschiffchen mit der auf 0,001 mg genau eingewogenen Substanz mit Hilfe eines Glasstabes bis auf 4 cm vor den Ofen in das Hydrierrohr und verschließt dessen Ende mit einem Gummistopfen. Dann stellt man die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs auf 5 cm<sup>3</sup>/min ein, was einer Blasen-

geschwindigkeit von 3 Blasen in 2 sec im Blasenähler entspricht. Bevor man mit der Zerstörung der Substanz beginnt, prüft man noch einmal, ob die das Spiralarohr verbindenden Schliffe fest sitzen und dreht sie gegebenenfalls wieder fest ineinander, ohne sie jedoch außerhalb des Ofens zu bringen. Diese Vorsichtsmaßnahme ist auf jeden Fall vorzunehmen, denn es ergibt sich in den meisten Fällen, daß sich die Schliffteile infolge der Erwärmung lockern. Hierauf stellt man den vollends geöffneten, rauschenden Bunsenbrenner 2 cm vor dem Schiffchen unter das Hydrierrohr und schiebt ihn langsam gegen den Ofen hin vor. Man bemerkt alsbald die Zersetzung der Substanz in vielen Fällen an der darauf erfolgenden Kohlenstoffabscheidung an der Innenwand des Rohres in der Nähe des Schiffchens, immer jedoch an der Bildung von Ammoniumsulfid, welches sich an den noch kälteren Stellen des Rohres zwischen Ofen und Schiffchen als weißer Belag niederschlägt, der mit der Vorwärtsbewegung des Brenners langsam in den im Ofen befindlichen Teil des Rohres weiterwandert. Dabei beobachtet man in beinahe allen Fällen auch das Auftauchen eines Ammoniumsulfidniederschlags in dem hinter dem Brenner liegenden Rohrteil. Dieselbe Erscheinung wurde auch,



wie bereits beschrieben, bei der Halogenbestimmung nach der Hydrierungsmethode, wobei Ammoniumhalogenid entsteht, beobachtet. Sie ist auf die Sublimierbarkeit dieser Verbindungen zurückzuführen. Es mag anfänglich den Anschein haben, daß dadurch die Genauigkeit der Methode wesentlich beeinflußt würde; wie sogleich erörtert werden wird, ist sie jedoch von keinerlei weiterem Belang. Mittlerweile bemerkt man auch eine

Niederschlagsbildung von Ammoniumsulfid an den kalten Stellen des Spiralarohres. Hat man den Brenner bis an den elektrischen Ofen herangeschoben und damit das erste Durchheizen beendet, versetzt man den Brenner 5 cm hinter den Kondensationsring von Ammoniumsulfid, welcher sich bei der Zerstörung der Substanz hinter dem Brenner entwickelte, und erhöht die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs um das Dreifache. Nunmehr schiebt man den Brenner ebenso langsam wie das erstemal gegen den Kondensationsring vor und treibt diesen gegen den Ofen hin vor. Infolge der hohen Gaseschwindigkeit ist jetzt ein Zurückschmelzen des Ammoniumsulfids ausgeschlossen. Es gelingt vielmehr auf diese Art, das Reaktionsendprodukt quantitativ in das Spiralarohr hineinzutreiben. Hat man mit dem Brenner zum zweitenmal den Ofen erreicht, so ist der Aufschlußprozeß beendet. Man dreht den Brenner ab, normalisiert die Strömungsgeschwindigkeit wieder auf drei Blasen in 2 s und läßt noch 3 min Wasserstoff durch die Apparatur strömen. Dann verschiebt man das Hydrierrohr mitsamt dem Spiralarohr so weit, daß die Normalschliffe außerhalb des Ofens zu liegen kommen und läßt diese dort erkalten. Mittlerweile nimmt man das Erlenmeyerkölbchen ab, gibt aus der Bürette 8 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{50}$  Kaliumjodat-lösung und 5 cm<sup>3</sup> 50%ige Schwefelsäure hinein. Man dreht die Schliffe auseinander und spült das Ammoniumsulfid mit doppelt dest. Wasser aus dem Spiralarohr in das Erlenmeyerkölbchen. Man geht dabei am besten so vor, daß man die leicht bewegliche capillare Spitze der Spritzflasche im oberen Drittel des Normalschliffes ansetzt und unter Drehen des Spiralarohres das Ammoniumsulfid in das Kölbchen spült. Nach zweimaligem Spülen spritzt man noch das capillare Ende des Spiralarohres ab. Die gesamte Flüssigkeitsmenge soll 50 cm<sup>3</sup> nicht überschreiten. Zur quantitativen Umsetzung von Kaliumjodat und Schwefelwasserstoff läßt man das Kölbchen 2 min unter Verschuß stehen, fügt 2 cm<sup>3</sup> 10%ig. Kaliumjodidlösung hinzu und nimmt hierauf die Titration vor.

### Die Titration.

Nach mehrmaligem vorsichtigen Umschwenken öffnet man das Kölbchen, spült den Schliffstopfen und die Innenwand sauber mit dest. Wasser ab und läßt aus der Bürette  $\frac{n}{50}$  Natriumthiosulfat-lösung bis zum Hellgelbwerden des Kolbeninhalts zufließen. Man fügt dann aus einer Tropfflasche 5 Tropfen 1%ig. wäßrige Stärkelösung hinzu und titriert in rascher Tropfenfolge bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

Die  $\frac{n}{50}$  Kaliumjodatlösung bereitet man durch möglichst genaue Einwaage der stöchiometrischen Menge des analysereinen Salzes (Kaliumjodat z. A., Merck), die  $\frac{n}{50}$  Natriumthiosulfat-lösung durch Verdünnen der käuflichen  $\frac{n}{10}$  Lösung (Merck); zur Stabilisierung fügt man je 1 l  $\frac{n}{50}$  Lösung 6 cm<sup>3</sup> Amylalkohol bei, u. zw. so, daß die Gesamtmenge an Lösungsmittel und Amylalkohol 1000 cm<sup>3</sup> beträgt.

Ferner benötigt man eine aus dem analysenreinen Salz bereitete 10%ige Kaliumjodidlösung, eine 50%ige Schwefelsäure und eine 1%ige wäßrige Stärkelösung, die man nach den Angaben von *Pregl-Roth* aus der wasserlöslichen Stärke z. A. nach *Zulkowski* (Merck) herstellt und in einer Tropfflasche aufbewahrt. Als Vorratsgefäße für die Lösungen benutzt man mit Vorteil entsprechende Meßkolben mit Schliffstopfen. Zur Titration entnimmt man die Lösungen (Kaliumjodat und Natriumthiosulfat) automatischen Mikrobüretten mit einer Skalenunterteilung von 0,02 cm<sup>3</sup>.

Der Gehalt an Schwefel errechnet sich aus der der jodometrischen Titration zugrunde liegenden Reaktionsgleichung  $H_2S + J_2 = 2HJ + S$ . Demnach entspricht 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{50}$  Kaliumjodatlösung 0,3206 mg Schwefel. Der Prozentgehalt ergibt sich durch die einfache Rechnung:  $\log \% \text{ Schwefel} = \log \text{cm}^3 \frac{1}{50} \text{ Kaliumjodat} + \log 0,3206 + (1 - \log \text{Einwaage})$ .

Die Schwefelwerte stimmen mit den theoretisch errechneten Werten innerhalb der Fehlergrenze von 0,3 % gut überein. Dadurch, daß die 10%ige Kaliumjodidlösung erst nach erfolgter Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch die Kaliumjodatlösung und nur zu dem Zweck der Ermittlung der unverbrauchten Menge Kaliumjodat hinzugefügt wird, werden die bei der jodometrischen Titration mit derart verdünnten Lösungen manchmal auftretenden Fehler weitgehend vermieden.

Die Dauer einer Analyse beträgt insgesamt 40 min. Im chemischen Laboratorium der T. H. München wird das Verfahren seit 2 Jahren mit Erfolg durchgeführt, und es hat sich in Hunderten von Analysen als zuverlässig erwiesen.

Nichtsdestoweniger bleibt das Bedürfnis nach einem allgemein anwendbaren, nicht katalytischen Mikroverfahren zur Bestimmung des Schwefels bestehen. Über ein derartiges soll in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift berichtet werden.

Eingeg. 2. Juli 1941. [A. 55.]

## ZUSCHRIFTEN

### Bemerkung zu dem Beitrag

### Calciumkomplexe und Natriumhexameta- und -tripolyphosphat von Rudy, Schloesser und Watzel<sup>1)</sup>.

*Rudy* u. Mitarb. haben meine Angaben in dieser Ztschr. 50, 323 [1937] über das Kalkseifenlösevermögen von  $Na_5P_3O_{10}$  und  $(NaPO_3)_6$  bei 85° bezweifelt. Ich habe diese Angaben seinerzeit mit der ausdrücklichen Bemerkung (a. a. O. S. 326, Sp. 1, Abs. 2) gemacht, daß sie kein Maß für die technische Verwertbarkeit der Natriumphosphatschmelzprodukte sein sollen. Insbesondere wird in meiner Arbeit nirgend eine Überlegenheit von  $Na_5P_3O_{10}$  gegenüber  $(NaPO_3)_6$  bei einer Temperatur von 70° behauptet. Da nun *Rudy* u. Mitarb. meine Angaben in dieser Zeitschrift unter Verquickung mit der Patentliteratur angreifen, erkläre ich:

1. Meine sämtlichen Angaben in dieser Zeitschrift bezüglich des Kalkseifenlösevermögens von  $Na_5P_3O_{10}$  sind von *A. Chwala* und *A. Martina* in *Melliand Textilber.* 21, 466, 526 [1940] bestätigt worden.

2. Demgemäß ist  $Na_5P_3O_{10}$  bei den Temperaturen der Weißwäsche, die 85° und darüber betragen, dem  $(NaPO_3)_6$  mindestens gleichwertig, hinsichtlich des  $P_2O_5$ -Gehaltes überlegen.

*Dr. Hans Huber, Wiesbaden-Biebrich.*

### Erwiderung.

Zu den Ausführungen von *H. Huber* bemerken wir folgendes: Unsere Kritik an den Angaben von *H. Huber* bezog sich auf seine Veröffentlichung in dieser Ztschr. 50, 323 [1937] und das *Franz. Pat.* 818116 sowie das *Amer. Pat.* 2174614. In seiner Veröffentlichung spricht *H. Huber* zwar nur von 85°. Da er aber in der gleichen Mitteilung ganz generell behauptet (S. 324, 1. Spalte, letzter Abschnitt Mitte), daß von den von ihm untersuchten Produkten das Tripolyphosphat einen Höchstwert an Komplexbildung aufweise, und auf derselben Seite (2. Spalte, 1. Abschnitt Mitte) betont, daß die zum Auflösen von Kalkseife notwendige Mindestmenge bei niedrigen Temperaturen ein Mehrfaches der bei höheren Temperaturen notwendigen betrage, ohne gleichzeitig zu bemerken, daß sich dabei das Verhältnis der Wirksamkeiten umkehrt, mußte man daraus eindeutig folgern, daß das Tripolyphosphat dem Hexametaphosphat im gesamten Temperaturbereich überlegen sei. Daß *H. Huber* mindestens zeitweise dieser Auffassung war, ergibt sich aus den Angaben des angezogenen *Amer. Pat.* 2174614, bei dem *H. Huber* als Mitfinder genannt ist, und in dem die Behauptung aufgestellt wird, daß das  $Na_5P_3O_{10}$  dem  $Na_5P_3O_{10}$  zum Auflösen von Kalkseife bei 70° unterlegen sei. Wir waren bei Abfassung unserer Veröffentlichung also wohl berechtigt, den Temperaturbereich von 70–85° zusammenzufassen, gerade weil wir die in Frage kommenden Literaturstellen in ein und derselben Fußnote angezogen haben.

Die Bemerkung von *H. Huber*, daß seine Angaben kein Maß für die „technische Verwertbarkeit von Natriumphosphatschmelzen

sein sollten“, ist uns unverständlich; denn wir haben seinerzeit technische Schmelzprodukte vollkommen außer Betracht gelassen und lediglich die von *H. Huber* an reinem  $Na_5P_3O_{10}$  und  $Na_5P_3O_{10}$  erhaltenen Ergebnisse einer Kritik unterzogen.

*H. Huber* beanstandet weiterhin eine „Verquickung der Patentliteratur“ mit seiner Veröffentlichung in dieser Zeitschrift. Dazu ist zu sagen, daß die Angaben eines Patentes in wissenschaftlicher Hinsicht mit einer Veröffentlichung gleichzusetzen sind, so daß wir also durchaus keinen Anlaß haben, zwischen beiden Arten der Bekanntmachung wissenschaftlicher Ergebnisse zu unterscheiden.

Zu Erklärung 1 von *H. Huber* ist zu sagen, daß die Übereinstimmung nicht überrascht, da beide Arbeitskreise nach derselben — wie wir demnächst ausführlicher zeigen werden — unzulänglichen Methode gearbeitet haben.

Zu Erklärung 2 von *H. Huber* ist festzustellen, daß wir in unserer seinerzeitigen Veröffentlichung mit Absicht nur die Bildung bzw. Beständigkeit der Ca-Komplexe, wozu auch das Kalkseifenlösevermögen gehört, behandelt haben, weil wir uns auf wissenschaftlich übersichtliche Fragen beschränken wollten. Die Weißwäsche stellt also hier nicht zur Diskussion. *Dr. H. Rudy.*

### Erwiderung.

Die von mir angewandte, von *H. Rudy* u. Mitarb. neuerdings als unzulänglich bezeichnete Methode zur Bestimmung der Löslichkeit von Kalkseife in Lösungen der Schmelzprodukte von Natriummeta-pyro- und -poly-phosphaten liefert gerade bei Temperaturen von mindestens 85° Werte, die im Gegensatz zu den Angaben von *H. Rudy* mit Fehlern von höchstens 1/2% reproduzierbar sind. Das einfache Erhitzen eines Reaktionsgemisches von Phosphat, Seife und hartem Wasser auf dem Wasserbad bis gerade zur völlig wasserklaren Aufhellung der milchigen Kalkseifenlösung liefert mit derselben Genauigkeit diese Kalkseifenlösewerte, die auch weitgehend vom pH-Wert der Lösungen unabhängig sind.

Es ist aber aus den Zahlen von *H. Rudy* einzusehen, daß Änderungen der Methode auch Änderungen der Kalkseifenlösewerte zur Folge haben. Insbesondere wird die Zeitdauer, in der durch Phosphatzusatz eine wasserklare Aufhellung der Kalkseifenlösung bewirkt und beobachtet wird, zu Zahlen führen, die von den meinigen abweichen.

Auf diese von *H. Rudy* eingeschlagene Weise gelingt es vielleicht, die eine Fehlerquelle auszuschalten, nämlich die Erscheinung der evtl. Übersättigung der Polyphosphatlösung an gelöster Kalkseife. Diese Erscheinung ist hervorgerufen

1. durch den großen Temperaturkoeffizienten des Kalkseifenlösewertes, 2. durch die mit steigender Härte des Wassers und damit parallel ansteigender Polyphosphatkonzentration zunehmende Neigung des Polyphosphats zur Bildung wasserlöslicher Komplexe.

Aber *Rudy* führt auf diese Weise nur eine neue Fehlerquelle ein, nämlich die hydrolytische Aufspaltung der anhydrierten Phosphate zu Pyro- und Orthophosphat. Eine 3 min dauernde Durchführung und Beobachtung der Kalkseifenauflösung ist vollkommen willkürlich und hat bei Temperaturen von über 80° eine beachtliche Zersetzung zur Folge, die bei  $(NaPO_3)_6$  merklich größer ist als bei  $Na_5P_3O_{10}$ , das dadurch ein höheres Kalkseifenlösevermögen behält (vgl. *Melliand Textilber.* 21, 467 [1940]; ferner Patente und Anmeldungen der Chem. Fabrik Benckiser bzw. aus dem Labor. von *Rudy* u. Mitarb., z. B. die tschechische Anmeldung P. 2584—38, worin dies bestätigt wird).

Zusammenfassend muß ich selbst bei Anerkennung der Kalkseifenlösewerte von *H. Rudy* u. Mitarb. wiederholen, daß das Tripolyphosphat-Ion bei Temperaturen von über 80° auch gegenüber Hexametaphosphat-Ion einen Höchstwert an Komplexbildung aufweist.

Einen Literaturnachweis über das allenthalben und mir zur Zeit meiner Veröffentlichung in dieser Zeitschrift wohlbekannte Kalkseifenlösevermögen des Hexametaphosphates bei niedrigen Temperaturen brauche ich hier wohl nicht zu bringen, auf die übrigen Bemerkungen von *H. Rudy* nicht einzugehen. *Dr. H. Huber.*

### Schlußwort.

Wir wollen nicht bezweifeln, daß *H. Huber* seine Versuchsergebnisse reproduzieren kann. Ob seine Methode aber richtig ist oder nicht, wird wohl am besten durch weitere experimentelle Untersuchungen festgestellt werden. Einstweilen sei nur betont, daß die Einhaltung gleicher pH-Werte gerade im schwach alkalischen Gebiet, in dem *H. Huber* gearbeitet hat, von besonderer Wichtigkeit ist.

Was die nunmehr in die Diskussion geworfene hydrolytische Aufspaltung der polymeren Phosphate betrifft, so kann diese unter unseren Arbeitsbedingungen bei den sonstigen Fehlerquellen vernachlässigt werden. Im übrigen läßt sich die von uns festgestellte Überlegenheit des  $Na_5P_3O_{10}$  über das  $Na_5P_3O_{10}$  mit der rascheren Spaltung des  $Na_5P_3O_{10}$  selbstverständlich nicht erklären; denn sonst müßte das  $Na_5P_3O_{10}$  überlegen sein. Wenn die Spaltung des  $Na_5P_3O_{10}$  unter den angewandten Reaktionsbedingungen tatsächlich merklich stärker sein sollte als die des  $Na_5P_3O_{10}$ , wäre aber die Überlegenheit des  $Na_5P_3O_{10}$  noch größer, als von uns festgestellt wurde.

Schließlich sei noch bemerkt, daß wir die Auflösung von Kalkseife durch  $Na_5P_3O_{10}$  und  $Na_5P_3O_{10}$  nunmehr auch bei Temperaturen bis zu 95° gemessen und die eindeutige Überlegenheit des  $Na_5P_3O_{10}$  bestätigt haben, worüber in einer besonderen Mitteilung berichtet werden wird. *Dr. H. Rudy.*

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 53, 525 [1940].