

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 Vorratsgefäß für die Lösungen benutzt man mit Vorteil entsprechende Meßkolben mit Schließstopfen. Zur Titration entnimmt man die Lösungen (Kaliumjodat und Natriumthiosulfat) automatischen Mikrobüretten mit einer Skalenunterteilung von 0,02 cm³.

Der Gehalt an Schwefel errechnet sich aus der der jodometrischen Titration zugrunde liegenden Reaktionsgleichung $H_2S + J_2 = 2HJ + S$. Demnach entspricht 1 cm³ n/50 Kaliumjodatlösung 0,3206 mg Schwefel. Der Prozentgehalt ergibt sich durch die einfache Rechnung: $\log \% \text{ Schwefel} = \log \text{cm}^3 \text{ n/50} / 0,3206 + (1 - \log \text{Einwaage})$.

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*¹⁾.

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 Mellandi Textilber. 21, 466, 526 [1940] bestätigt worden.

2. Demgenäß 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 niederen Temperaturen ein Mehrfaches der bei höheren Temperaturen notwendigen betrage, ohne gleichzeitig zu bemerken, daß sich dabei das Verhältnis der Wirksamkeiten umkehrt, müßte 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 Erfinder genannt ist, und in dem die Behauptung aufgestellt wird, daß das $Na_5P_6O_{18}$ 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 $Na_5P_6O_{18}$ 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 steht 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 Kalkseifentestung bewirkt und beobachtet wird, zu Zahlen führen, die von dem 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 anhydrienen 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. Mellandi 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 $Na_5P_6O_{18}$ über das $Na_5P_3O_{10}$ mit der rascheren Spaltung des $Na_5P_6O_{18}$ selbstverständlich nicht erklären; denn sonst müßte das $Na_5P_3O_{10}$ überlegen sein. Wenn die Spaltung des $Na_5P_6O_{18}$ unter den angewandten Reaktionsbedingungen tatsächlich merklich stärker sein sollte als die des $Na_5P_3O_{10}$, wäre aber die Überlegenheit des $Na_5P_6O_{18}$ noch größer, als von uns festgestellt wurde.

Schließlich sei noch bemerkt, daß wir die Auflösung von Kalkseife durch $Na_5P_6O_{18}$ und $Na_5P_3O_{10}$ nunmehr auch bei Temperaturen bis zu 95° gemessen und die eindeutige Überlegenheit des $Na_5P_6O_{18}$ bestätigt haben, worüber in einer besonderen Mitteilung berichtet werden wird.

Dr. H. Rudy.

¹⁾ Diese Ztschr. 53, 525 [1940].