

und den Düngephosphaten. Im allg. verhalten sich die 3 Rohphosphate und das Knochenmehl recht gleichartig, sie weisen — mit geringen Abweichungen beim Floridaphosphat — die bekannte S-förmige Form der Phosphat-Pufferkurve auf; ihr Verlauf entspricht derjenigen von  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Die Düngephosphate zeigen ebenfalls die S-förmige Kurve, jedoch in abgeschwächter Form, außerdem nähern sie sich stärker der  $\text{CaCO}_3$ -Linie. Dies bedeutet, daß diese Phosphate eine höhere Neutralisationsfähigkeit besitzen als die Rohphosphate, was auf dem weiteren Verhältnis von  $\text{CaO}$  zu  $\text{P}_2\text{O}_5$  beruht; dies beträgt bei den Rohphosphaten im Mittel 1:0,7, beim Glühphosphat 1:0,6, bei Thomasphosphat 1:0,36. Das geringere Hervortreten der Phosphat-Kurve ist ebenfalls hierauf zurückzuführen. Außer der Phosphorsäure spielen die Ca-Silicate eine Rolle, wie dies im 1. Abschnitt des Kurvenverlaufs deutlich hervortritt. Das Glühphosphat (Rhenaniaphosphat) mit seinem hohen Gehalt an Na- und Ca-Silicaten besitzt eine höhere Neutralisationsgeschwindigkeit als Thomasphosphat mit seinem geringeren Gehalt an Ca-Silicaten, beide übertreffen aber das silicat-freie  $\text{CaCO}_3$ . Die starke Neutralisationsfähigkeit des Glühphosphates entspricht der bei der Elektrodialyse festgestellten hohen Geschwindigkeit der Basen- und  $\text{SiO}_2$ -Abgabe. Zum Vergleich wurde die Pufferkurve einer Hochofenschlacke mit sehr hohem  $\text{SiO}_2$ - und geringem P-Gehalt (40,5%  $\text{CaO}$ , 35,7%  $\text{SiO}_2$ , 0,3%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) mit angeführt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit und Neutralisationsfähigkeit dieses Calciumsilicats übertrifft also diejenige von  $\text{CaCO}_3$  ebenfalls bei weitem und zeigt damit, daß es sich bei den links von der  $\text{CaCO}_3$ -Kurve liegenden Anteilen beim Glühphosphat und Thomasphosphat um die besonders reaktionsfähigen Silicate handelt. Über die Zersetzlichkeit der Hochofenschlacke bei der Elektrodialyse liegen bereits von anderer Seite Untersuchungen vor<sup>2)</sup>.

Vergleicht man die Pufferkurven der Phosphate mit ihrem Verhalten bei der Elektrodialyse, so sieht man, daß die Ursache der leichteren Zersetzlichkeit und höheren allgemeinen Löslichkeit bei den Düngephosphaten in erster Linie auf ihrem Anteil an basischen Silicaten beruht; je mehr diese Silicate bei der Titration aus der Lösung entfernt werden, desto mehr nähert sich der  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Komplex in seinem Verhalten den Rohphosphaten. Beim Rhenania-Glühphosphat ist dies besonders deutlich und zeigt, daß bei diesem Phosphat nach Entfernen der Hauptmenge der Silicate ein  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Komplex vorliegt, in dem immer noch mehr als 3 Teile  $\text{CaO}$  auf 1  $\text{P}_2\text{O}_5$  entfallen müssen. Es handelt sich danach neben den basischen Silicaten um ein mit Kalk übersättigtes Phosphat. Bei Thomasphosphat ist der Überschuß an  $\text{CaO}$  am Ende der Titration noch erheblich größer, er bleibt also beim Thomasphosphat länger bestehen als beim Glühphosphat, das von Anfang an seinen Basenüberschuß beschleunigt abgibt. Die Ergebnisse der Elektrodialyse haben außerdem gezeigt, daß die Wirksamkeit der Thomasphosphate mit höherem Kalksilicat-Anteil größer ist als bei geringerem Gehalt an Ca-Silicaten.

Nun ist aber bekannt, daß die vegetative Wirksamkeit selbst unserer besten Düngephosphate begrenzt ist und bei weitem nicht voll ausgenutzt werden kann; die eigentliche Ursache dafür ist bisher noch ungeklärt. Die Hydrolyse des

Thomasphosphats hat nun gezeigt, daß hier nur ein Teil der Phosphorsäure in der wirksamen Form der übersättigten  $\text{CaO}$ -Verbindung  $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  vorliegt, die schnell abgebaut wird, und daß sich in wäßriger Lösung sehr bald  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  bzw. Hydroxylapatit bildet, die nur geringe vegetative Wirkung besitzen. Es liegt daher der Gedanke nahe, daß man höhere Lösungsgeschwindigkeit und bessere vegetative Wirkungen von Phosphaten dadurch erreichen müßte, daß die gesamte Phosphorsäure-Menge in die Form von übersättigten  $\text{CaO}$ - oder Alkali-Verbindungen überführt wird und als solche in Lösung geht. Tatsächlich entfallen bei Thomasphosphat und Rhenaniaphosphat zwar auf 1 Teil  $\text{P}_2\text{O}_5$  insgesamt 6,8 Teile  $\text{CaO}$ , also ein erheblicher Überschuß, aber darauf allein kommt es nicht an, vielmehr darauf, daß dieser Überschuß möglichst lange erhalten bleibt, da er die leichte Zersetzlichkeit der Phosphate bedingt. Durch die verschiedene Geschwindigkeit, mit der bei den heute bekannten Phosphaten die einzelnen  $\text{CaO}$ -Verbindungen unter dem Einfluß der hydrolytischen Zersetzung aus dem Gesamtkomplex herausgelöst werden und in Reaktion treten, verarmt der eigentlich wirksame  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestandteil an  $\text{CaO}$  und geht in eine schwerlösliche Form über. Es scheint dabei besonders zweckmäßig zu sein, die notwendige Basenzufuhr und die basische Reaktion durch Silicate zu erreichen. Die Herstellung von wirksamen Düngephosphaten aus Rohphosphat mit Hilfe von Soda und Kieselsäure (Sand) oder alkalischen Silicaten (Sodaschlacke) hat bereits in der Praxis die Richtigkeit dieses Weges erwiesen. Nicht erreicht wurde jedoch bisher die erwünschte höchste vegetative Wirksamkeit und Ausnutzung der Phosphorsäure, offenbar weil es noch nicht möglich war, die  $\text{CaO}$ - oder Na-Silicate so fest in den  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Komplex einzubauen, daß sie längere Zeit als bei den heutigen Phosphaten darin erhalten bleiben und bei der im Boden vor sich gehenden Hydrolyse die Bildung von  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  bzw. von Apatiten verhindern.

Die begrenzte vegetative Wirkung der Düngephosphate hat daher u. E. ihre eigentliche Ursache darin, daß durch Hydrolyse im Boden die ursprünglich leichtzersetzlichen und wirksamen übersättigten  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Komplexe durch einen zu schnellen Abbau der Basen in ihre ursprünglich unlösliche Form von  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  bzw. Hydroxylapatit zurückverwandelt werden. Dies entspricht auch den praktischen Erfahrungen, nach denen die Dünger-Phosphorsäure auf sauren, also  $\text{CaO}$ -armen Böden stark festgelegt wird, d. h. in eine unlösliche Form übergeht und rasch an Wirkung verliert, während sie auf Böden in gutem Kalkzustand ihre ursprüngliche gute Löslichkeit wesentlich längere Zeit beibehält. Die Wirkungsweise eines basischen Düngephosphats ist daher in erster Linie von der Dynamik seiner hydrolytischen Zersetzung in der Bodenlösung abhängig. Das Ziel der Herstellung eines hochwirksamen Düngephosphats muß also sein, ein basenübersättigtes Ca-Phosphat zu schaffen, aus dem der Basenüberschuß bei der Hydrolyse nur langsam entfernt wird und dadurch die Entstehung von  $\text{Ca}$ -armen schwerlöslichen P-Verbindungen verhindert. Dabei kommt es weniger auf die Gesamtmenge der Basen im P-Komplex an, als vielmehr auf die Art ihrer Bindung und die Geschwindigkeit, mit der sie der hydrolytischen Zersetzung im Boden unterliegen.

<sup>2)</sup> Naumann, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 15, 74 [1939].

Eingeg. 8. Sept. 1943. [86.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Auswertung kryoskopischer Messungen zur Molekulargewichtsbestimmung\*)

Von Dipl.-Chem. WALDEMAR BROSER

Institut für Zellwollforschung, Dr. H. C. Stuhlmann, Berlin-Dahlem

Zur Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode muß bei sehr geringen Konzentrationen gearbeitet werden, da die nach der gebräuchlichen Formel<sup>1)</sup> berechneten Molekulargewichte bei steigenden Kon-

zentrationen einen deutlichen Gang aufweisen. Dies trifft selbst bei solchen binären Mischungen zu, die in einem größeren Konzentrationsbereich dem Raoult'schen Gesetz folgen.

W. Prahl<sup>2)</sup> wies darauf hin, daß diese Abweichungen zum großen Teil durch die mathematischen Vereinfachungen bedingt sind, die bei der Ableitung von Gl. (1) vorgenommen wurden, und zeigte, daß bei Anwendung von Formeln, die streng aus dem Van 't Hoff'schen bzw. dem Raoult'schen Gesetz abgeleitet wurden, der sich nach Gl. (1) ergebende Gang verschwindet oder doch abgeschwächt wird.

$$M = K \cdot \frac{S}{L} \cdot \frac{1}{\Delta} \quad (1)$$

$M$  = gesuchtes Molekulargewicht  
 $K$  = Konstante des Lösungsmittels  
 $S$  = g gelöste Substanz  
 $L$  = g Lösungsmittel  
 $\Delta$  = Gefrierpunktniedrigung in Grad

<sup>\*)</sup> Mitt. Nr. 4 des Instituts für Zellwollforschung, Mitt. Nr. 3 Kolloid-Z. im Erscheinen  
<sup>1)</sup> Vgl. Küster-Thiel: Rechen tafeln 51.—55. Aufl. Berlin 1941, S. 125.

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 52, 481 [1939].

*Prahl* weist weiter darauf hin, daß bei Anwendung seiner neuen Berechnungsweise „die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktsröhrchen von ihrer bisherigen Beschränkung auf Campher als Lösungsmittel befreit und zu einer Methode ähnlich allgemeiner Anwendbarkeit erweitert wird wie die Makro-Molekulargewichtsbestimmung“ und daß die Makro-Molekulargewichtsbestimmungen nunmehr auch mit normalen Thermometern durchführbar sind. Zur Entscheidung, „ob eine der idealen genügend ähnliche Lösung vorliegt“, ist die Bestimmung bei zwei verschiedenen Konzentrationen durchzuführen, bei hinreichender Übereinstimmung dürfte das Molekulargewicht richtig sein.

Trotz dieser Vorteile steht der allgemeinen Einführung der *Prahlschen* Berechnungsweise eine Reihe von Hindernissen entgegen.

Da ist zunächst die Unhandlichkeit der in drei Gleichungen ausgedrückten Beziehung zu nennen. Weiter erfordert die numerische Auswertung eine längere Rechenoperation, die natürlich Fehlermöglichkeiten in sich schließt, und drittens ist der Anschluß an die in Tabellenwerken angeführten kryoskopischen Konstanten nicht ohne weiteres gegeben. Es nimmt daher nicht wunder, daß im *Küster-Thiel*<sup>3)</sup> auf diese „strengere, aber wesentlich verwickeltere Formel“ nur hingewiesen, von ihrer Wiedergabe aber abgesehen wird.

Im folgenden soll eine einfache Gleichung abgeleitet werden, die sich in ihrer Form an Gl. (1) anschließt, zu deren Auswertung man sich ohne größere Mühe der bisher gebräuchlichen Daten bedienen kann, und die trotzdem bei Anwendung normaler Lösungsmittel bis zu Gefrierpunkterniedrigungen von 10° und mehr sehr gute Ergebnisse liefert, vorausgesetzt, daß die Konzentration des eutektischen Gemisches nicht überschritten wird.

Den Betrachtungen sei die — auch von *Prahl* benutzte — *Schrödersche* Gleichung<sup>1)</sup> in etwas abgewandelter Form zugrunde gelegt.

$$\ln \left( 1 + \frac{SM_L}{LM} \right) = \frac{W\Delta}{RT(T-\Delta)} \quad (2)$$

$M_L$  = Molekulargewicht des Lösungsmittels

$R$  = Gaskonstante

$W$  = molare Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels

$T$  = Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels

Entlogarithmieren unter Beachtung, daß

$$K = \frac{RT^2 M_L}{W} \quad (3)$$

führt zu

$$M = K \cdot \frac{S}{L} \cdot \frac{M_L}{K(e^{TM_L\Delta/K(T-\Delta)} - 1)} \quad (4)$$

Setzt man

$$\frac{K}{M_L} (e^{TM_L\Delta/K(T-\Delta)} - 1) = \Delta' \quad (5)$$

wobei  $\Delta'$  — dem keine physikalische Bedeutung zukommt — eine Funktion der einzigen Variablen  $\Delta$  ist und die Dimension einer Temperatur besitzt, so folgt die der Gl. (1) analoge Beziehung

$$M = K \cdot \frac{S}{L} \cdot \frac{1}{\Delta'} \quad (6)$$

Eine Reihenentwicklung von Gl. (5) ergibt

$$\Delta' = \Delta \frac{T}{T-\Delta} \left[ 1 + \frac{1}{2!} \cdot \frac{M_L T \Delta}{K(T-\Delta)} + \frac{1}{3!} \left( \frac{M_L T \Delta}{K(T-\Delta)} \right)^2 + \dots \right] \quad (7)$$

Aus Gl. (6) u. (7) kann  $M$  mit beliebiger mathematischer Genauigkeit berechnet werden, für die meisten Fälle werden jedoch noch folgende Vereinfachungen an Gl. (7) zulässig sein:

1. Vor der Klammer:  $\frac{T}{T-\Delta} \approx 1 + \frac{\Delta}{T}$
2. In der Klammer:  $\frac{T}{T-\Delta} \approx 1$
3. Abbruch der Reihe nach dem ersten  $\Delta$  enthaltenden Glied
4. Beachten, daß  $(1+x)(1+y) \approx 1+x+y$  ( $x, y \ll 1$ ).

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 255.

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. **11**, 449 [1893]; vgl. H. Ulich: Lehrbuch d. physik. Chemie, 2. Aufl. 1940, § 11, Gl. (20).

Daher folgt:

$$\Delta' = \Delta \left[ 1 + \Delta \left( \frac{1}{T} + \frac{M_L}{2K} \right) \right] \quad (8)$$

und weiter, wenn

$$b = \frac{1}{T} + \frac{M_L}{2K} \quad (9)$$

$$M = K \cdot \frac{S}{L} \cdot \frac{1}{\Delta(1 + \Delta b)} \quad (10)$$

als endgültige Gleichung, deren Handhabung durch Tabelle 1 weiter vereinfacht wird.

Zur Berechnung der  $b$ -Werte nach Gl. (9) dienen die im *Küster-Thiel* angegebenen  $K$ - und  $T$ -Werte.

Tabelle 1.  
Für Gefrierpunkterniedrigung.

$t_{20}^\circ$	Lösungsmittel	Gefrierp. °C	$K$ 1000	$\lg K$	$b \cdot 10^4$
2,177	Äthylbromid .....	9,98	12,5	4,0969	111
1,220	Ameisensäure .....	8,43	2,77	3,4425	119
0,879	Benzol .....	5,4	5,10	3,7076	114
2,890	Bromoform .....	9,0	14,4	4,1584	123
—	Campher .....	178,0	40,0	4,6021	41
0,778	Cyclohexan .....	6,2	20,2	4,3054	57
1,049	Eisessig .....	16,65	8,9	3,5911	111
—	Exalton <sup>1)</sup> .....	65,6	21,3	4,3284	82
—	Naphthalin .....	80,1	6,899	3,8368	121
1,203	Nitrobenzol .....	5,67	6,89	3,8382	125
—	Phenanthren .....	100,0	12,0	4,0792	101
—	Phenol .....	41,0	7,3	3,8633	96
1,68	Phosphoroxchlorid .....	1,3	7,57	3,8791	138
0,998	Wasser .....	0,00	1,853	3,2679	85
—	Zinnbromid .....	29,9	28,0	4,4472	111

<sup>1)</sup> Cyclopentadecanon.

## Diskussion.

Für kleines  $b$ , d. h. bei großem  $K$  und  $T$  und kleinem  $M_L$  wird auch bei relativ großem  $\Delta$  das Produkt  $\Delta \cdot b$  gegen 1 vernachlässigt werden können, so daß  $\Delta' = \Delta$ . Hierauf beruht die Anwendbarkeit der bisher üblichen Gl. (1) für Campher ( $K = 40$ ,  $T = 451$ ,  $b = 0,0041$ ) und ähnlichen Lösungsmitteln.

Ist jedoch  $\Delta$  sehr klein, so kann auch bei normalen Werten für  $b$  ( $\approx 0,01$ ) der Klammerausdruck in Gl. (10) außer acht gelassen werden, daher ebenfalls  $\Delta' = \Delta$ . Gl. (1) ist deshalb als erste, Gl. (10) als zweite Näherung der mathematisch exakten Gl. (4) bzw. (6) aufzufassen.

Die Leistungsfähigkeit von Gl. (10) sei beispielsweise für Eisessig als Lösungsmittel für eine angenommene Depression von 10° gezeigt ( $K = 3900$ ,  $b = 0,0111$ ,  $M_L = 60,0$ ,  $T = 290$ ,  $\Delta = 10$ ).

Nach der exakten Gl. (7) ergibt sich:

$$\Delta' = 11,20$$

Nach der in Gl. (10) enthaltenen Gl. (8) folgt

$$\Delta' = 11,11$$

Danach beträgt der mathematische Fehler im vorliegenden, extremen Fall bei Anwendung von Gl. (1) 11 %, von Gl. (10) dagegen nur 0,8 %.

Auch die nach Messungen *Beckmanns*<sup>2)</sup> berechnete Tabelle 2 zeigt die Bewährung von Gl. (10).

Tabelle 2.  
Phenetol ( $M = 122,08$ ) in Benzol ( $K = 5100$ ,  $b = 0,0114$ )

g gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekulargewicht nach	
		Gl. (1)	Gl. (10)
0,651	0,265	125,2	124,8
2,589	1,065	124,0	122,5
7,255	2,950	125,5	121,5
10,85	4,345	127,5	121,5
16,55	6,405	130,5	121,5
23,30	8,885	133,6	120,4

Es empfiehlt sich daher, statt der bisher üblichen, mathematisch nur für sehr verdünnte Lösungen gültigen Gl. (1), die kaum verwickeltere und trotzdem auch für größere Konzentrationen sehr genaue Gl. (10) zu benutzen, zumal das Auftreten eines Ganges im Molekulargewicht bei steigender Konzentration bei Anwendung von Gl. (10) stets eine physikalisch bedingte Abweichung vom *Raoultischen* Gesetz anzeigt, während bei Benutzung von Gl. (1) nicht entschieden werden kann, ob die untersuchte Lösung dem *Raoultischen* Gesetz folgt oder nicht.

Eingeg. 22. Juli 1943. [A. 33.]

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. **2**, 715 [1888].