

Fa - 559 (9)

**INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE UND STAHLBETONBAU  
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE BRAUNSCHWEIG**

Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen  
Prof. Dr.-Ing. K. Kordina

# **Untersuchungen an dämmschichtbildenden Feuerschutzmitteln**

von

**AXEL LÄMMKE**



40 70 117

**HEFT 9 · BRAUNSCHWEIG · NOVEMBER 1967**

## Inhalt

	Seite
1. Einleitung . . . . .	1
2. Das Brandverhalten des Holzes . . . . .	4
3. Die Wirkungsweise dämmschichtbildender Flammschutzmittel . . . . .	8
4. Analytische Methoden zur Bestimmung von Inhaltstoffen dämmschichtbildender Flammschutzmittel . . . . .	13
4.1.1 Gesamtstickstoffbestimmung . . . . .	13
4.1.2 Arbeitsvorschrift . . . . .	15
4.1.3 Ergebnisse . . . . .	16
4.2.1 Bestimmung des Ammoniumgehaltes . . . . .	18
4.2.2 Arbeitsvorschrift . . . . .	19
4.2.3 Ergebnisse . . . . .	21
4.3.1 Titanbestimmung . . . . .	22
4.3.2 Arbeitsvorschrift . . . . .	23
4.3.3 Ergebnisse . . . . .	25
5. Phosphatbestimmung . . . . .	26
5.1 Aufschlußverfahren zur Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln und behandelten Holzproben . . . . .	27
5.1.1 Aufschluß durch Veraschen . . . . .	27
5.1.2 Aufschluß durch Extraktion mit Wasser . . . . .	31
5.1.3 Aufschluß mit Natriumperoxid . . . . .	34
5.1.4 Aufschluß mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid . . . . .	35
5.1.5 Aufschluß mit Schwefelsäure-Salpetersäure . . . . .	37
5.2 Verfahren zur Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln . . . . .	41
5.2.1 Kolorimetrische Bestimmung nach der Molybdänblaumethode . . . . .	42
5.2.2 Titrimetrische Bestimmung mit Titriplex <sup>R</sup> nach Fällung als Magnesiumammoniumphosphat . . . . .	49
5.2.3 Titrimetrische Bestimmung mit Natronlauge nach Fällung als Ammoniummolybdatophosphat . . . . .	54
5.2.4 Kolorimetrische Bestimmung mit Vanadat-Molybdät-Reagenz . . . . .	64

	Seite
5.3 Ergebnisse . . . . .	94
6. Anwendungsmöglichkeiten . . . . .	96
6.1 Die Gütekontrolle von dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln . . . . .	96
6.2 Die Gütekontrolle von Holzschutzarbeiten mit dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln . . . . .	98
6.2.1 Nachträgliche Bestimmung der Aufbringmenge dämmschichtbildender Flammschutzmittel über den Stickstoffgehalt . . . . .	101
6.2.2 Nachträgliche Bestimmung der Aufbringmen- ge dämmschichtbildender Flammschutzmittel über den Phosphatgehalt . . . . .	102
6.2.3 Zusammenfassende Beurteilung der Untersu- chungsergebnisse . . . . .	106
7. Zusammenfassung . . . . .	108
8. Schrifttum . . . . .	110
9. Tabellenanhang . . . . .	114

## 1. Einleitung

Die Verwendung des Holzes als Baumaterial reicht in frühgeschichtliche Zeiten zurück, und bis in unsere Zeit hat das Holz als Konstruktionselement einen festen Platz im Bauwesen inne. Wir wissen durch wohlerhaltene Holzbauwerke aus der Vergangenheit, wie etwa den norwegischen Stabkirchen aus dem 12. Jahrhundert oder den Kirchen von Preobashensk auf den Inseln des Onega-Sees vom Anfang des 18. Jahrhunderts, um die hohe natürliche Dauerhaftigkeit des Baustoffes Holz.

Ebenso kennen wir die Feinde des Holzes: Insekten, pflanzliche Organismen und das Feuer. Schon frühzeitig wurden Maßnahmen zum Schutze des Holzes ergriffen. Wir haben Berichte aus dem klassischen Altertum und dem Mittelalter über Holzschutzbehandlungen mit Ölen und Quecksilberverbindungen, die geeignet waren, Schäden durch tierische und pflanzliche Holzschädlinge vorzubeugen. Die Feuerschutzmaßnahmen für das Bauholz beschränken sich lange auf bauliche Maßnahmen und auf eine Vervollkommnung der Löschtechnik. Die ersten Versuche zur Erzielung eines vorbeugenden Feuerschutzes wurden von Gay-Lussac unternommen, gewannen jedoch in ihrer Zeit keine Bedeutung. Gezielte Untersuchungen und Anwendungen chemischer Feuerschutzbehandlungen für Bauhölzer werden erst seit ca. 30 Jahren betrieben. Gefördert wurde diese Entwicklung durch die Notwendigkeit des baulichen Luftschutzes im 2. Weltkrieg. Als erste umfassende Darstellung der Probleme des chemischen Flammenschutzes sind die Arbeiten von L. METZ<sup>1) 2)</sup> und R. SCHLEGEL<sup>3)</sup> zu nennen.

Die Entwicklung der Flammenschutzmittel begann mit schutzschichtbildenden unbrennbaren Überzügen auf der Basis von Wasserglasanstrichen. Die vorgesehene Wirkungsweise derartiger Anstriche war überwiegend physikalischer Natur. Sie sollten eine Wärmeisolierung des Holzes herbeiführen und den Zutritt des Luftsauerstoffes verhindern. Schutzmittel dieser Art zeigten nicht die angestrebte Wirkung, da ihr wärmedämmender und luftabschließender Effekt nur gering ist, sie außerdem sehr spröde sind, so daß sie leicht durch Abblättern unwirksam werden. Die weitere Entwicklung führte zu den salzartigen wasserlöslichen Schutzmitteln auf der Basis von Ammoniumphosphaten. Diese Salze haben einen doppelten Wirkungseffekt. Beim Erhitzen werden sie in gasförmiges Ammoniak, Wasserdampf und

Phosphorsäure gespalten. Ammoniak und Wasserdampf sind unbrennbar und verdünnen die vom Holz beim Erhitzen abgegebenen brennbaren Gase. Die Phosphorsäure wirkt durch ihre wasserentziehende Wirkung verkohlend auf die Holzoberfläche ein. Da die Wärmeleitfähigkeit der Holzkohle nur ein Bruchteil der des Holzes beträgt, wird das Holzinneere damit wirksam vor thermischer Zersetzung geschützt. Zusätzlich übt die Phosphorsäure noch eine physikalische Schutzwirkung aus, die mit den Wasserglasanstrichen vergleichbar ist. Die aus den Ammoniumphosphaten bei Einwirkung von Wärme unter Ammoniak- und Wasserdampfabgabe gebildete Metaphosphorsäure bildet eine glasige feste Masse, die das Holzkohlegerüst verstärkt und einen Luftabschluß des Holzes bewirkt. Die salzartigen Flammenschutzmittel auf Phosphatbasis waren bis zum 1. 1. 1966 die am häufigsten angewandten Schutzmittel zur Erzielung der Schwerentflammbarkeit des Bauholzes.

Die Entwicklung einer neuartigen, wesentlich wirksameren Schutzmittelklasse, der dämmschichtbildenden Flammenschutzmittel (intumescent paints), hat dazu geführt, daß der Prüfausschuß für Holzschutzmittel beim Ländersachverständigen-Ausschuß für neue Baustoffe und Bauarten die Zulassungen der salzartigen Flammenschutzmittel zum genannten Zeitpunkt nicht erneuert hat. Eine amtliche Zulassung besteht zur Zeit nur für dämmschichtbildende Flammenschutzmittel<sup>4)</sup>.

Bei diesen Schutzmitteln handelt es sich um Dispersionen vorwiegend organischer Natur, die Dispersionsfarben vergleichbar auf die Holzoberfläche aufgetragen werden. Beim Erhitzen entwickelt sich aus dem Anstrichfilm ein zäher wärmeisolierender Schaum, eine größere Menge Ammoniak, Wasserdampf und Phosphorsäure. Diese Schutzmittel vereinigen also in sich die bei den Wasserglasanstrichen beabsichtigte mit der bei den Phosphorsalzen erzielten Schutzwirkung. Sie sind daher den bisher verwendeten Mitteln überlegen.

Die ständig zunehmende Anwendung dämmschichtbildender Flammenschutzmittel zur Erzielung der Schwerentflammbarkeit des Bauholzes und der Holzwerkstoffe im Bauwesen macht es erforderlich, Prüfverfahren zur Beurteilung der Schutzmittel und des mit ihnen erzielten Schutzzumfanges zu entwickeln. Dabei ist grundsätzlich zu unterscheiden zwischen Eignungsprüfungen und Kontrollprüfungen. Für die Eignungsprüfung, die eine Voraussetzung für die amtliche Zulassung

des Schutzmittels bildet, bestehen gesicherte Prüfverfahren. In Deutschland erfolgt diese Prüfung im Plattenbrandschacht mit Zwangsluftführung nach DIN 4102 Bl. 3<sup>5)</sup>. Dabei werden Gewichtsverlust, Rauchgastemperatur und Verhalten des Prüfkörpers bei genormter Erhitzung registriert. In den Vereinigten Staaten werden entsprechende Eignungsprüfungen im Flammentunnel-Test nach AStM E 84 durchgeführt. Dabei wird die zu prüfende Oberfläche einer normierten Flammeneinwirkung ausgesetzt. Die oberflächliche Flammenausbreitung wird gemessen. Es ergeben sich Flammenausbreitungskennzahlen von 0 - 500. Als Eichproben dienen Asbest, Flammenausbreitung 0 und Roteiche, Flammenausbreitung 100.

Verfahren für Kontrollprüfungen zur Beurteilung von Holzschutzmaßnahmen, die mit dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln ausgeführt wurden, bestehen bisher nicht. Die entscheidende Prüfmaßnahme bei der Gütekontrolle von Flammschutzarbeiten ist die nachträgliche Bestimmung der Aufbringmenge, da die Aufbringmenge den direkten Zusammenhang zur Eignungs- und Zulassungsprüfung des Materials herstellt. Die Entwicklung von Laborverfahren zur Beurteilung von Flammschutzmaßnahmen ist insofern besonders wichtig, da allgemein Holzschutzarbeiten nicht wie andere Bauleistungen vom Fachmann durch Augenschein beurteilt werden können. Dem tragen auch die bisher als Entwurf erschienenen Normblätter der DIN 52 161<sup>6)</sup> Rechnung, die Prüfverfahren zur Bestimmung der Aufbringmenge fungizider und insektizider Holzschutzmittel beinhalten.

Die vorliegende Arbeit macht es sich zur Aufgabe, analytische Verfahren zur Bestimmung feuerschutztechnisch wirksamer Bestandteile in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln zu entwickeln, um daraus die Wirkungsweise dieser Schutzmittel näher zu beschreiben, um Rückschlüsse auf die Alterungsbeständigkeit zu ziehen und insbesondere um Kontrollverfahren zur nachträglichen Bestimmung der Aufbringmenge auszuarbeiten.

## 2. Das Brandverhalten des Holzes

Zur Beurteilung der Wirkungsweise dämmschichtbildender Flammschutzmittel ist eine kurze Charakterisierung des Brandverhaltens des Holzes erforderlich. Holz und die daraus hergestellten Holzwerkstoffe bestehen aus Zellulose und Lignin, die ihrerseits aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut sind. An feuerbeständigen Bestandteilen ist nur der geringe Aschegehalt des Holzes, der bei den Bauhölzern 0,3 % nicht überschreitet, zu nennen.

Eine Schutzwirkung gegen Entflammen bietet ebenfalls der Feuchtigkeitsgehalt des Holzes. Mit dem Austrocknen des Bauholzes geht diese Schutzwirkung weitgehend verloren, da die Ausgleichsfeuchtigkeit des Holzes kaum merkliche Schutzwirkung besitzt. Ebenso ist zu berücksichtigen, daß im Ingenieurholzbau die Feuchtigkeit des verwendeten Holzes durch Trocknen auf einen Wert unter 10 % abgesenkt wird. Der vorübergehende Schutz durch die Eigenfeuchtigkeit entfällt hier.

Infolge des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes ist Holz brennbar. Dieser Tatbestand ist nicht zu ändern. Vorbeugende chemische Brandschutzmaßnahmen können lediglich darauf ausgerichtet sein, die Widerstandsfähigkeit gegen Entflammung zu erhöhen sowie die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Feuers und die Flammendurchdringung herabzusetzen.

Der Brandverlauf beim Holz ist dadurch gekennzeichnet, daß bei Erwärmung eine chemische Zersetzung der Holzsubstanz unter Abspaltung brennbarer Gase, insbesondere Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen vom Typus  $C_nH_m$  erfolgt. Die Temperaturgrenze, bei der die thermische Zersetzung des Holzes beginnt, ist nicht eindeutig bekannt. Entgegen der allgemein vorherrschenden Ansicht, daß Temperaturen bis 100°C Holz nicht verändern, stellte McLEAN<sup>7)</sup> fest, daß schon bei 94° an Holzproben nach mehrwöchiger Lagerung ein merklicher Gewichtsverlust auftrat, der nicht auf Wasserabgabe zurückgeführt werden konnte, sondern durch chemische Umwandlungen der Holzsubstanz erklärt werden mußte. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umwandlung ist jedoch so gering, daß ihr für den Ablauf des Brandgeschehens praktisch keinerlei Bedeutung zukommt.

Nach Angaben von KLASON<sup>8)</sup> und Mitarbeitern beginnt die Entwicklung größerer Mengen flüchtiger Substanzen bei 200°C. Ab 270°C wird die

Reaktion exotherm, gleichzeitig erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum. Mit dem Beginn der exothermen Zersetzung ist das gefährlichste Stadium für die Entstehung eines Brandes erreicht. Ohne Zufuhr weiterer thermischer Energie werden aus dem Holz brennbare Gase frei, die sich an einer Zündflamme entzünden können. Die exakte Festlegung der Temperatur, bei der die Zersetzung des Holzes exotherm zu werden beginnt, ist daher für die Beurteilung des Brandverhaltens von entscheidender Bedeutung. Es sind im Anschluß an die Arbeiten von KLASON<sup>8) 9)</sup> in größerem Umfang Untersuchungen zur Festlegung dieser Temperaturgrenze durchgeführt worden. Die teilweise sehr unterschiedlichen Ergebnisse verschiedener Autoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Untere Temperaturgrenze der exothermen Zersetzung des Holzes.  
Übersicht über Ergebnisse verschiedener Autoren

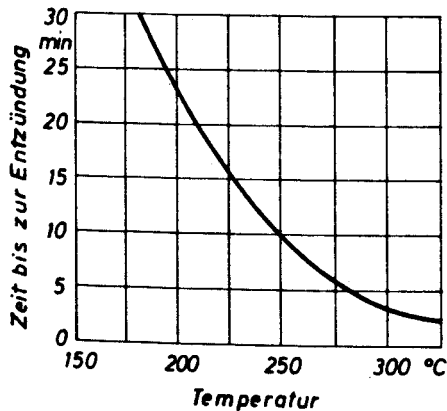
Untere Temperaturgrenze der exothermen Zersetzung des Holzes in °C	Herkunft der Werte	Jahr
270	P. KLASON <sup>8) 9)</sup>	1909 - 1914
180 - 190	H. WINTER <sup>10)</sup>	1926
235 - 240	A. van KLEEK <sup>11)</sup>	1936
150	BRITISH FIRE <sup>12)</sup> RESEARCH BOARD	1948
259	W. N. SERGEJEWA <sup>13)</sup> A. J. WAIWAD	1954
150 - 160	F. KOLLMANN <sup>14)</sup>	1960
330	R. KEYLWERTH <sup>15)</sup> N. CHRISTOPH	1960
270	R. DOMANSKY <sup>16)</sup> F. RENDOS	1962



Eine Erklärung für die auffallenden Unterschiede der Untersuchungsergebnisse gibt F. KOLLMANN<sup>14)</sup>. Demnach spielt sich bei 150 - 160° eine exotherme physikalisch-chemische Umlagerung der Holzsubstanz ab. Eine exotherme Zersetzungsreaktion unter Abgabe brennbarer Gase wird je nach Sauerstoffgehalt des umgebenden Gasgemisches erst bei Temperaturen zwischen 216 und 280°C beobachtet. Unter Berücksichtigung dieser Deutung kann aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Daten gefolgert werden, daß für den Beginn der exothermen Zersetzung des Holzes an der Luft der Temperaturbereich von 250 - 270°C anzusetzen ist.

Für die Beurteilung des Brandverhaltens des Holzes ist weiterhin die Kenntnis der Entzündungstemperatur von Bedeutung. Die Entzündungstemperatur ist von der Erwärmungsdauer abhängig. Spontane Entzündung kleiner Holzproben setzt nach Angaben von F. KOLLMANN<sup>17)</sup> erst bei Temperaturen oberhalb 340°C ein. Genügend lange Erwärmung vorausgesetzt, lassen sich Holzproben aber schon bei erheblich niedrigeren Temperaturen zur Entzündung bringen. Die Zusammenhänge sind in Abb. 1 nach Angaben der NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION U.S.A. zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß Holz bereits bei 30-minütigem Erwärmen auf 180°C zur Entzündung gebracht werden kann.

Abb. 1: Zusammenhang zwischen Erwärmungsdauer und Entzündungstemperatur des Holzes.



Die in Abb. 1 mitgeteilten Befunde stehen in Einklang mit Untersuchungen von KAUFMANN<sup>18)</sup>, der experimentell feststellte, daß Fichtenholz unter besonders guter Wärmedämmung bei 166°C vollständig verbrannt werden kann.

Abgesehen von diesen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten unterliegt das Brandverhalten des Holzes verschiedenen Einflüssen, die auf die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Holzarten zurückzuführen sind. Eine besondere Rolle spielt die Wärmeleitfähigkeit des Holzes, die ihrerseits vom Porengehalt des Holzes abhängt und somit in direkter Beziehung zum Raumgewicht des Holzes steht. Eine geringe Wärmeleitfähigkeit führt infolge örtlicher Überhitzung zu rascher Entzündung, während schwere, dichte Hölzer hohen Raumgewichtes auf Grund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit schwerer zur Entzündung gebracht werden können.

Ebenso wirkt sich der anatomische Aufbau des Holzes stark auf das Brandverhalten aus. Bei den für das Bauwesen wichtigen Nadelhölzern sind die Markstrahlen durch Tüpfel verschlossen. Zersetzungsgase können daher aus dem erhitzten Holz nur schwierig entweichen. Anders verhält es sich bei den Laubhölzern mit offenen Markstrahlen. Hier steht den entweichenden Gasen ein geringerer Widerstand entgegen. Wie Versuche von METZ<sup>1)</sup> gezeigt haben, beträgt der Abbrand bei gleicher Feuerbeanspruchung ausgedrückt als Gewichtsverlust in % bei Fichte 28 %, Kiefer 34 %, Eiche 33 % und Buche 100 %. Das ungünstige Brandverhalten des Buchenholzes gegenüber dem Eichenholz ist darauf zurückzuführen, daß Eichenholz ringporig, Buchenholz dagegen zerstreutporig ist. Während beim Eichenholz brennbare Gase nur zum Hirnholzschnitt transportiert werden, ist beim Buchenholz eine erleichterte Gasabgabe in allen Richtungen möglich.

Weitere entscheidende Bedeutung für das Brandverhalten haben Gestalt, Oberflächenbeschaffenheit und Abmessungen von Holzbauteilen. Die Entflammbarkeit hängt vom Verhältnis Oberfläche : Volumen ab. Je größer dieses Verhältnis ist, desto leichter lassen sich Holzteile entzünden. Strebt das Verhältnis zum maximalen Grenzwert, wird diese Gesetzmäßigkeit besonders augenfällig und bleibt nicht auf Holz beschränkt. Verteilungen von Holzstaub in Luft sind ebenso wie Metallstaub-Luftgemische explosiv.

Aus den geschilderten Tatsachen ergeben sich für den vorbeugenden baulichen Brandschutz folgende Gesichtspunkte: Als vorbeugende

bauliche Brandschutzmaßnahme ist die Wahl möglichst großer Holzquerschnitte anzusehen. Diese Forderung läßt sich in der Praxis aus wirtschaftlichen Gründen in der Mehrzahl der Fälle nicht einhalten. Insbesondere die Konstruktionselemente des modernen Ingenieurholzbaus und vorgefertigte Bauelemente aus Holz, wie Dreieckstrebenbinder, Kämpf- und Wellstegträger, besitzen ein brandschutztechnisch ungünstiges Verhältnis von Oberfläche: Volumen. Aus diesen Umständen ergibt sich die Notwendigkeit eines vorbeugenden chemischen Flammsschutzes, dem auch unter dem Blickpunkt des baulichen Luftschutzes gesteigerte Bedeutung zukommt. Aus der Kenntnis des Brandverhaltens des Holzes lassen sich die erforderlichen Eigenschaften eines Flammsschutzmittels ableiten. Das Flammsschutzmittel soll in der Lage sein, bei thermischer Beanspruchung eine Erwärmung des zu schützenden Holzes zu verlangsamen. Im Idealfall ist anzustreben, daß die Grenztemperatur der exothermen Zersetzung des Holzes über einen längeren Zeitraum im Holzinne nicht erreicht wird. Das Flammsschutzmittel muß seine Wirksamkeit zumindest teilweise unterhalb 200°C entwickeln, da bereits unterhalb 200°C eine Entzündung des Holzes möglich ist. Diese hohen Anforderungen lassen sich nur von Schutzmitteln mit mehrfacher Wirkungsweise, wie den dämmschichtbildenden Flammsschutzmitteln, erfüllen.

### 3. Die Wirkungsweise dämmschichtbildender Flammsschutzmittel

Die Wirkungsweise dämmschichtbildender Flammsschutzmittel beruht auf drei Ursachen:

1. der Entwicklung eines wärmedämmenden Schaumes,
2. der Abgabe unbrennbarer Gase, insbesondere Ammoniak und Wasserdampf,
3. der Freisetzung verkohlungsfördernder Phosphorsäure.

Der isolierende Schaum besteht aus duroplastischem Kunststoff. In der Regel werden Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, daneben auch Kasein- und Melaminharze verwendet. Nach einem Patent der I.G.-FARBEN<sup>19)</sup> besteht ein Flammsschutzanstrich aus Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat und Diammoniumphosphat. Die zur Anwendung gelangenden Harze sind im Verarbeitungszustand ähnlich wie die vergleichbar zusammengesetzten Holzleime unvollständig kondensiert. Die

vollständige Aushärtung erfolgt bei Erhitzung oder unter Säureeinwirkung. Die für die Aushärtung erforderlichen Temperaturen ergeben sich im Brandfall. Im Falle der säurehärtenden Harze muß das Schutzmittel einen Zusatz enthalten, der beim Erhitzen Säure bildet. Die Zersetzungstemperatur des säurebildenden Zusatzmittels muß niedriger als die des Harzes sein.

Zur Verbesserung der Wärmedämmung werden in diese Harze leicht verkohlende organische Stoffe, Kohlehydrate oder polyfunktionelle Alkohole, wie Stärke, Pentaerythrit, Di- oder Tripentaerythrit eingearbeitet. Um wirksam zu sein, müssen diese Zusätze einen hohen Anteil veresterbarer Hydroxylgruppen und hohen Kohlenstoffgehalt besitzen. Ihre Wirksamkeit besteht darin, daß aus ihnen unter dem Einfluß eines wasserentziehenden Mittels Wasser abgespalten wird. Dabei bleibt fein verteilter Kohlenstoff zurück, der auf Grund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit die Gesamtwärmedämmung der Schutzschicht in günstigem Sinne beeinflusst.

Zur Ausbildung der Schaumschicht ist ferner ein Gasbildungsmittel erforderlich, das während der Aushärtung des duroplastischen Harzes eine ausreichende Menge unbrennbaren Gases entwickelt. Für diesen Zweck wird in der Regel Ammoniakgas verwendet, da es sich leicht aus anorganischen Ammoniumverbindungen und organischen Stickstoffverbindungen beim Erhitzen bildet. Mit der Anwendung von Ammoniakgas als Treibmittel erzielt man außerdem einen zusätzlichen Schutzerfolg. Nach Angaben von L. SCHEICHL<sup>20)</sup> und unveröffentlichten Untersuchungen von K. DAIMLER erhöht Ammoniakgas die Entzündungstemperatur der brennbaren, gasförmigen Zersetzungsprodukte des Holzes erheblich. Der Vorgang ist nicht durch einen Verdünnungseffekt gekennzeichnet, da schon Spuren von Ammoniak diese Wirkung hervorrufen. Vielmehr muß ein antikatalytischer Effekt angenommen werden. Die Zersetzungstemperatur des gasbildenden Mittels soll etwa der des kohlenstoffbildenden Zusatzes entsprechen. Häufig werden zwei Gasbildungsmittel mit leicht differierenden Zersetzungstemperaturen verwendet, um die Gasentwicklung zu verlängern und dickere Schaumschichten zu erzeugen. Als anorganische Gasbildungsmittel werden in erster Linie Ammoniumphosphate benutzt, daneben können auch Ammoniumsulfat sowie Ammoniumchlorid und -bromid verwendet werden. Alle diese Stoffe zersetzen sich unterhalb 300°C vollständig. Als organische Ammoniaklieferanten kommen Harn-

stoff, Guanidin, Thioharnstoff, Dicyandiamid in Frage, die ebenfalls unterhalb 300°C zersetzlich sind.

Die entscheidende Bedeutung im Wirkungsmechanismus der dämmschichtbildenden Flammschutzmittel hat die Phosphorsäure als Härter der Formaldehydharzkomponente und infolge ihrer wasserentziehenden Wirkung auf das kohlebildende Mittel. Für die Aufgabe kommt im vorliegenden Fall ausschließlich Phosphorsäure in Frage, da sie als einzige Säure, die gleichzeitig wasserentziehende Wirkung besitzt, bei Temperaturen unterhalb 300°C durch Zersetzung ihrer Ammoniumsalze gebildet wird. Als Ausgangsproduktedienen fast ausschließlich Mono- und Diammoniumphosphat. Auch Ammoniumsalze kurzkettiger Alkylphosphorsäuren können verwendet werden. Diese Verbindungen werden beim Erwärmen in Ammoniak, das gasförmig entweicht, und Phosphorsäure zerlegt. Sie besitzen einen doppelten Effekt, da sie außer der erforderlichen Säure gleichzeitig das unbrennbare Treibgas erzeugen.

Da die Bildung der Phosphorsäure der entscheidende Schritt für die Entwicklung des Schutzschaumes ist, ist gleichmäßige Verteilung und Wirksamkeit der zugesetzten Phosphate die entscheidende Voraussetzung für die Gesamtwirkung des Schutzanstriches. Der Phosphatgehalt der dämmschichtbildenden Flammschutzmittel nimmt also im Hinblick auf den Schutzerfolg eine Schlüsselstellung ein.

Die heute weitgehend verbreitete Verwendung von Ammoniumphosphaten als Phosphorsäurebildnern bietet gewisse Nachteile. Infolge ihrer hohen Wasserlöslichkeit können Ammoniumphosphate aus dem Anstrich leicht durch Wasser ausgewaschen werden. Durch ein Auswaschen des Phosphatanteils würde der Schutzanstrich wirkungslos, da die für die Startreaktion erforderliche Phosphorsäure fehlt. Die bisher verwendeten Schutzmittel sind daher nur für gedeckt verbautes Holz geeignet.

Die Wasserlöslichkeit der Ammoniumphosphate ist auch für die Haltbarkeit und Lagerungsbeständigkeit der unverarbeiteten Schutzmittel von Nachteil. In der folgenden Tabelle 2 sind nach Angaben der MONTSANTO COMPANY<sup>21)</sup> die Löslichkeitsverhältnisse in einem typischen dämmschichtbildenden Flammschutzmittel angegeben:

Tabelle 2

Löslichkeitsverhältnisse in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln

Bestandteil	Gesamtgehalt %	bei 25°C gelöster Anteil %
Monoammoniumphosphat	41,5	22,8
Melamin-Formaldehyd-Harz	3,9	2,4
Dicyandiamid	4,4	0,7
Dipentaerythrit	7,9	4,8

Aus den Daten in Tabelle 2 ergibt sich, daß infolge der Löslichkeitsbeeinflussung durch andere lösliche Bestandteile der Anteil an Monoammoniumphosphat bei 25°C nur zu ca. 55 % gelöst ist. Es liegt eine übersättigte Lösung von Monoammoniumphosphat vor, deren Nachteil darin besteht, daß temperaturabhängige Lösungs- und Kristallisationserscheinungen ablaufen können, die zu einer Teilchenvergrößerung und inhomogenen Verteilung des Phosphats führen. Die geringe Lagerbeständigkeit der Schutzmittel und ihre Empfindlichkeit gegen tiefe Temperaturen sind eine weitere nachteilige Auswirkung dieser Erscheinung in der Praxis.

Die Lagerbeständigkeit kann durch Verwendung von Ammoniumsalzen kurzkettiger Alkylphosphorsäuren verbessert werden. Die Beständigkeit gegen Wasser läßt sich dadurch nicht erhöhen. Eine Verbesserung der Eigenschaften der heute verwendeten dämmschichtbildenden Flammschutzmittel wäre nur durch Verwendung einer weitgehend wasserunlöslichen Phosphorsäureverbindung mit hinreichend niedrigem Zersetzungspunkt möglich. Es ist hier in erster Linie an die Verwendung von polymeren Ammoniummetaphosphaten, Analoga zu den bekannten polymeren Natriumphosphaten Grahamsches, Maddrelisches und Kurrolsches Salz zu denken. Während das monomere Ammoniummetaphosphat noch weitgehend in Wasser löslich ist, nimmt die Löslichkeit bei den hochpolymeren Ammoniummetaphosphaten stark ab. Von der MONT SANTO COMPANY<sup>21)</sup> wird ein Ammoniumpolymetaphosphat in technischem Maßstab hergestellt, das in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zu 90 % aus wasserunlöslichen Bestandteilen besteht. Die Zersetzungstemperatur beträgt 375 - 400°C und liegt damit höher als bei den üblichen Phosphorsäurebildnern. Im Hinblick auf die zu er-

wartende Wasserbeständigkeit der mit Ammoniumpolymetaphosphat hergestellten Flammschutzanstriche sollte der Unterschied in der Zersetzungstemperatur gegenüber den bisher verwendeten Ammoniumphosphaten nicht überbewertet werden. Versuche in dieser Richtung dürften erfolversprechend sein.

Außer den bisher erwähnten Inhaltsstoffen dämmschichtbildender Flammschutzmittel, die von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit sind, enthalten diese Schutzmittel aus anwendungstechnischen Gründen eine Anzahl anderer Bestandteile. Zur Verbesserung der anstrichtechnischen Eigenschaften werden häufig kolloide Kieselsäure oder Magnesiumsilikat als Füllstoffe beigegeben. Diese Zusätze wirken sich auch feuerschutztechnisch günstig aus, da sie infolge ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit die Holzsubstanz auch in der Entstehungsphase eines Brandes schützen können, wenn die Schaumschicht noch nicht voll ausgebildet ist.

Weiterhin müssen zur Erzielung eines glatten Anstrichfilmes Antischaummittel beigegeben werden. Silikonpräparate haben sich bewährt. Als Konservierungsmittel wird den Schutzmitteln häufig Phenylquecksilberacetat zugefügt. Da die dämmschichtbildenden Flammschutzmittel den vorbeugenden Schutzeffekt mit dekorativer Wirkung verbinden sollen, können sie mit verschiedenen Pigmenten eingefärbt werden. In erster Linie kommt die Pigmentierung mit Titanweiß in Frage, da helle Anstriche feuerschutztechnisch günstig sind. Das verwendete Titandioxid kann zum Teil mit Bariumsulfat gestreckt sein. Zur Abtönung in Pastellfarben kommen weiterhin verschiedene Eisenoxide, Chromoxid und Ruß zur Anwendung. Abgesehen von den verschiedenen anorganischen Zusätzen schwankender Zusammensetzung kann das Titandioxid als einzige definierte feuerbeständige Verbindung in weiß pigmentierten dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln zur Untersuchung von Schutzleistungen auch nach Brandfällen unter Umständen Bedeutung gewinnen.

Die chemische Analyse zur Bestimmung charakteristischer Inhaltsstoffe von Feuerschutzanstrichen steht also vor der Aufgabe, den Phosphorgehalt, den Gesamtstickstoff und den Ammoniumgehalt und den Gehalt an feuerbeständigem Titandioxid zu bestimmen. Diese Aufgabe wird immer mit der Ausarbeitung geeigneter Aufschlußverfahren zur Zerstörung oder Abtrennung der störenden Begleitstoffe verbunden sein.

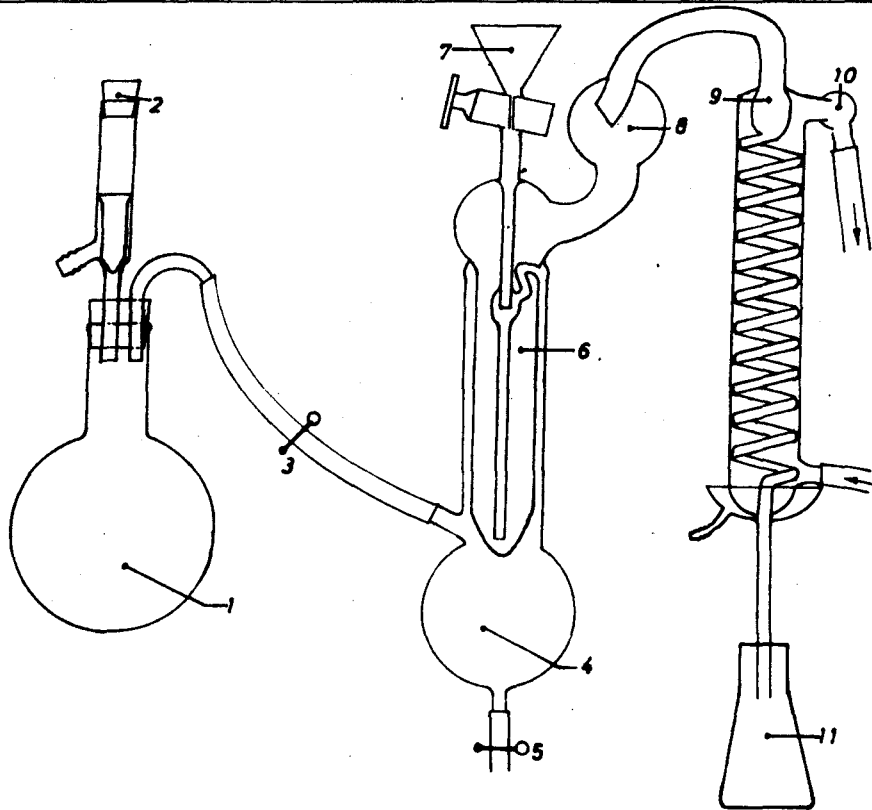
#### 4. Analytische Methoden zur Bestimmung von Inhaltstoffen dämmschichtbildender Flammenschutzmittel

##### 4.1.1 Gesamtstickstoffbestimmung

Für die Gesamtstickstoffbestimmung in dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln kann das Kjeldahl-Verfahren mit Erfolg angewendet werden, wenn es der vorliegenden Aufgabe entsprechend angepaßt wird. Besonders geeignet ist die Ausführung im Mikro- oder Halbmikromaßstab. Eine zusammenfassende Darstellung der Arbeitsweise mit weiteren Literaturhinweisen findet sich bei H. LIEB und W. SCHÖNINGER<sup>22) 23)</sup>. Das Prinzip der Analyse, die Überführung der Stickstoffverbindungen in Ammoniumsalze, die Destillation des Ammoniaks aus alkalischem Medium mit Wasserdampf und Absorption in vorgelegter Säure wird in den verschiedenen Ausführungsformen beibehalten. Variationsmöglichkeiten bestehen hinsichtlich der Durchführung des Aufschlusses und der Wasserdampfdestillation. Wird der Aufschluß, insbesondere von Substanzen mit geringem Stickstoff- und hohem Kohlenstoffgehalt, allein mit Schwefelsäure durchgeführt, nimmt er oft unerwünscht lange Zeit in Anspruch. Eine Abwandlung durch Verwendung einer rauchenden Schwefelsäure mit 20 %  $\text{SO}_3$ - und 15 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt brachte nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen hat sich im vorliegenden Fall die Anwendung des Selenreaktionsgemisches nach WIENINGER<sup>24)</sup> als vorteilhaft erwiesen. Die Aufschlußdauer konnte damit gegenüber dem Aufschluß mit reiner Schwefelsäure um mehr als 50 % verkürzt werden.

Für die Durchführung der Wasserdampfdestillation werden von verschiedenen Firmen Geräte angeboten. Nach unseren Erfahrungen ist ein von W. SCHÖNINGER und A. HAACK<sup>25)</sup> beschriebenes Gerät besonders geeignet (Abb. 2). Das Gerät besteht aus einem Dampfentwicklungskolben mit Überdruckventil, der über einen Hahn mit einer Schlauchverbindung an das eigentliche Destillationsgerät anschließt. Das Destillationsgefäß ist von einem Dampfmantel umgeben. Auf diese Weise wird das Destillationsgut vorgewärmt und eine unnötige Volumenvergrößerung durch kondensierenden Wasserdampf im Probenraum vermieden. Das Mantelgefäß hat einen Ablauf, der durch einen Schlauch mit Quetschhahn verschlossen werden kann. Das Destillationsgefäß im Inneren des Dampfmantels kann durch ei-





- 1 = Dampfentwicklung
- 2 = Überdruckventill
- 3 = Dampfzuleitungshahn
- 4 = Heizmantel
- 5 = Spülwasserablauf mit Quetschhahn
- 6 = Probenraum
- 7 = Eintülltrichter mit Hahn
- 8 = Tropfenfänger
- 9 = Schlangenkühler
- 10 = Kühlwasserschauglas
- 11 = Vorlage

**Apparatur zur Stickstoffbestimmung  
mit normalem Wasserdampf**

**Abb. 2**

nen Trichter mit Hahn gefüllt werden. Das Trichterrohr ist gleichzeitig als Dampfleitungsrohr ausgebildet. Über einen Tropfenfänger ist die Verbindung zu einem Schlangenkühler mit Schauglas für den Kühlwasserfluß hergestellt. Der Vorteil des Gerätes besteht in der kompakten Bauweise und einfachen Bedienung.

Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte nach dem von BRECHER<sup>27)</sup> 28) angegebenen Verfahren durch Aufnahme in Borsäure und Titration des Ammoniumborates mit Schwefelsäure. Als Indikator diente ein Bromkresolgrün-Methylrot-Mischindikator nach Mortimer.

#### 4.1.2 Arbeitsvorschrift

Für die Gesamtstickstoffbestimmung in dämmschichtbildenden Flamm-  
schutzmitteln hat sich folgende Arbeitsvorschrift bewährt:

Die zu untersuchende Schutzmittelprobe wird zunächst durch ein elektrisches Rührwerk 10 Minuten lang durchgemischt. Eine völlige Homogenisierung ist besonders wegen der Gefahr von Kristallisationserscheinungen der übersättigten Lösung erforderlich. Die Einwage von 200 - 500 mg wird mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  mg in Wägeschiffen aus stickstofffreiem Pergament (Hersteller Fa. Schleicher & Schüll, Dassel) vorgenommen. Die Probe wird in einen 100 ml-Kjeldahlkolben überführt, mit 3 g Selenreaktionsgemisch nach WIENINGER<sup>24)</sup> und 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt und erhitzt, bis die Lösung klar geworden ist. Die Lösung ist vom Reaktionsgemisch herrührend schwach grün gefärbt, häufig scheidet sich am Kolbenhals etwas graues Selen aus. Die Lösung wird in einen 100 ml Meßkolben überführt. Jeweils 10 ml werden zur Einzelbestimmung benutzt.

Bei Verwendung der Destillationsapparatur nach SCHÖNINGER-HAACK<sup>25)</sup> wird wie folgt vorgegangen:

Der Dampfentwicklungskolben wird mit dest. Wasser beschickt und erhitzt. Vor Beginn einer Analysenserie wird die Apparatur mindestens 30 Minuten ausgedämpft. Dann wird die Dampfzufuhr durch Schließen des Hahns 3 unterbrochen, worauf der Dampf aus dem Überdruckventil entweicht. Das im Dampfmantel gesammelte Kondenswasser wird durch Öffnen des Quetschhahns entfernt. Durch den Trichter werden 10 ml Probelösung eingefüllt und mit wenig dest. Wasser quantitativ in den Probenraum gespült. Unter den Kühler wird ein

mit ca. 10 ml ca. 4 %iger Borsäurelösung beschicktes Vorlagekölbchen so gestellt, daß das Ablaufrohr eintaucht. Die Wasserkühlung wird angestellt. Durch den Einfülltrichter werden 15 - 20 ml 30 %iger Natronlauge gegeben und der Hahn geschlossen. Die Dampfzufuhr wird geöffnet und das Heizmantelgefäß verschlossen.

Der einströmende Dampf erwärmt das Destillationsgut, nach kurzer Zeit beginnt die Destillation, die nach 5 - 6 Minuten beendet ist. Man stellt das Vorlagkölbchen tiefer und destilliert noch 30 Sekunden, um den Kühlerablauf innen auszuspülen. Nachdem man auch dessen Außenseite etwas abgespült hat, wird die Vorlage entfernt. Die Dampfzufuhr wird unterbrochen. Der im Heizmantel befindliche Wasserdampf erzeugt durch seine Kondensation ein Vakuum, das ausreicht, den Probenraum zu entleeren. Durch den Trichter wird dreimal mit dest. Wasser nachgespült, das nach Schließen des Hahnes ebenfalls abgesaugt wird. Nach Öffnen des Quetschhahns am Heizmantel und Ablauf der gesammelten Flüssigkeit ist die Apparatur für eine weitere Destillation bereit. Das Destillat wird mit 3 Tropfen Mischindikator versetzt und mit 0,1 n -  $H_2SO_4$  bis zum Umschlag von türkis nach rotviolett titriert.

Für die Titration wurde eine automatische Bürette 10 ml 1/50 ml Ringteilung, amtlich geeicht, verwendet.

Berechnung: 1 ml verbrauchte 0,1 n-Schwefelsäure entspricht  
1,4008 mg N

Reagenzien: Schwefelsäure, konz.p. A.

Selenreaktionsgemisch nach WIENINGER<sup>24)</sup>

Natronlauge 33 %ig

Borsäurelösung, 40 g krist. Borsäure p. A. werden in 1 l ammoniakfreiem Wasser gelöst. Zur Herstellung ammoniakfreien Wassers wird 1 l dest. Wasser mit 1 ml konz. Schwefelsäure versetzt und destilliert.

Mischindikator: 0,1 g Bromkresolgrün und 0,02 g Methylrot werden in 100 ml Methanol gelöst.

Maßlösung: 0,1 n-Schwefelsäure

#### 4.1.3 Ergebnisse

Nach dem beschriebenen Verfahren wurde der Gesamtstickstoffgehalt von 11 handelsüblichen dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln festgestellt. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Die Analysendaten sind in den Tabellen I - XI des

Anhangs angegeben.

Tabelle 3

Gesamtstickstoffgehalt dämmschichtbildender Flammschutzmittel

Bezeichnung des Schutzmittels	Art	Gesamtstickstoffgehalt Gew.-% N
D 1	weiß, lösungsmittelhaltig	14,28 ± 0,05
D 2	weiß	10,45 ± 0,01
D 3	weiß	14,31 ± 0,01
D 4	weiß	13,73 ± 0,06
D 5	weiß	14,04 ± 0,03
D 6	weiß	10,66 ± 0,04
D 7	weiß	15,81 ± 0,03
D 8	farblos	15,35 ± 0,01
D 9	weiß	13,10 ± 0,04
D 10	farblos	15,11 ± 0,01
D 11	farblos	18,60 ± 0,04

Die in Tabelle 3 mitgeteilten Ergebnisse stellen Mittelwerte aus 9 Einzelmessungen dar. Der mittlere Fehler des Ergebnisses wurde nach den Gaußschen Regeln der Fehlerrechnung nach folgendem Ansatz berechnet:

Der mittlere Fehler  $\Delta X$  des Ergebnisses X ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$\Delta X = \frac{\bar{v}}{\sqrt{n}} = \pm \sqrt{\frac{[v \ v]}{n(n-1)}}$$

X = arithmetisches Mittel der Einzelergebnisse

$\Delta X$  = mittlerer Fehler des Ergebnisses

$\bar{v}$  = mittlerer Fehler der Einzelmessung =  $\pm \frac{[v \ v]}{n-1}$

n = Anzahl der Messungen

[v v] = Summe der Fehlerquadrate =  $v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2$

Die Ergebnisse zeigen, daß die untersuchten Schutzmittel einen auffällig hohen Stickstoffgehalt besitzen. Maßgebend dafür ist nicht nur die Absicht, eine ausreichende Menge Treibgas für die Ausbildung

des Schuttschaumes zur Verfügung zu stellen, sondern außerdem die antikatalytische Wirkung des Ammoniaks auf die Entzündung der brennbaren Holzzersetzungsprodukte auszunutzen.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt weiterhin, daß von drei Schutzmitteln mit 10,66, 10,45 und 18,60 % N abgesehen, die übrigen Schutzmittel innerhalb enger Grenzen gleichen Stickstoffgehalt aufweisen.

#### 4.2.1 Bestimmung des Ammoniumgehaltes

Zur Beurteilung der dämmschichtbildenden Flammenschutzmittel ist die Kenntnis ihres anorganischen, in Form von Ammoniumverbindungen gebundenen Stickstoffanteils am Gesamtstickstoff interessant. Eine analytische Auftrennung des Gesamtstickstoffgehaltes in Ammonium und organisch gebundenen Stickstoff läßt sich auf der Tatsache aufbauen, daß aus Ammoniumverbindungen bereits durch schwache Basen Ammoniak abgespalten wird, während organische Stickstoffverbindungen wie Harnstoff, Dicyandiamid, Guanidin und ihre Abkömmlinge erst durch starke Laugen und auch nur langsam unter Ammoniakabspaltung zerlegt werden. Schnelle Überführung in Ammoniumsalze erfolgt dagegen durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure in der Siedehitze. Zur Bestimmung des Ammoniumgehaltes verwendet man daher eine wäßrige Suspension des Schutzmittels, die ohne vorangegangenen Aufschluß der Wasserdampfdestillation unterworfen wird, wobei an Stelle der Natronlauge eine wäßrige Suspension von Magnesiumoxid als Destillationsmittel verwendet wird. Die Basizität dieser Suspension reicht aus, um die Ammoniumverbindungen quantitativ als Ammoniak abzudestillieren. Die organischen Stickstoffverbindungen werden nicht angegriffen. Für die Destillation von Ammoniumverbindungen werden häufig auch Pufferlösungen vorgeschlagen, die im vorliegenden Fall jedoch weniger geeignet sind, da sie ein unerwünscht großes Volumen an Destillationsgut ergeben.

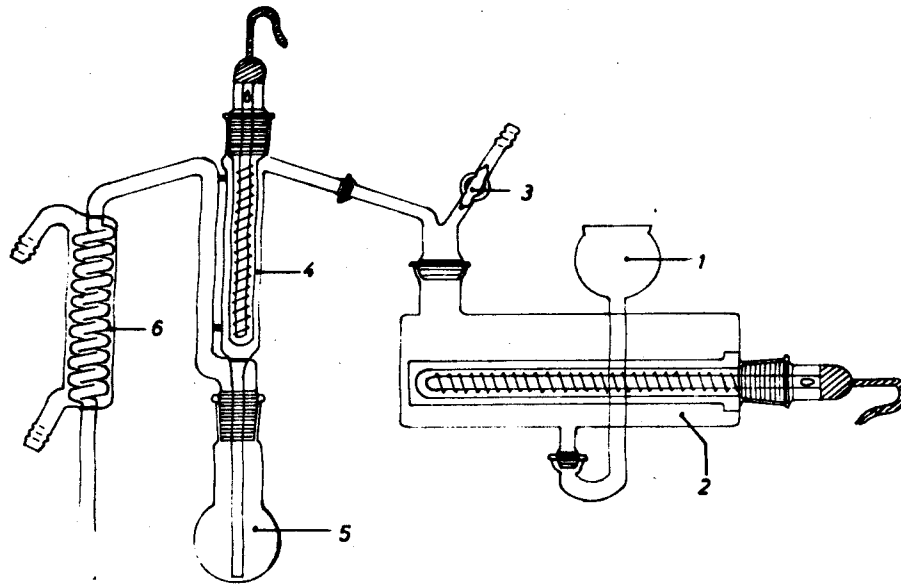
Da die Bestimmung des Ammoniumgehaltes direkt an den Anstrichmittelproben vorgenommen wurde, konnte die Apparatur nach SCHÖNINGER-HAACK<sup>25)</sup> nicht verwendet werden, weil das pastenförmige Probematerial nicht in das Destillationsgefäß eingeführt werden konnte. Für diesen Zweck ist vielmehr eine Apparatur mit abnehmbarem Destillationskolben nach Art der ursprünglichen Kjeldahl-Apparatur erforderlich. Da bei dieser Arbeitsweise der Destillationskolben von der

umgebenden Luft abgekühlt wird, kondensiert eine erhebliche Menge Wasserdampf. Es wird notwendig, den Kolben zu erhitzen. Das Erhitzen des Destillationskolbens ist jedoch sehr unbequem, da die alkalische Lösung zum Stoßen neigt. Diese Schwierigkeiten lassen sich vermeiden, wenn man die Destillation nicht mit normalem, sondern mit überhitztem Wasserdampf vornimmt. Das Volumen im Probekolben bleibt konstant, die Lösung zeigt keine Siedeverzüge. Eine Apparatur zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf wurde von F. SEEL<sup>28)</sup> zur analytischen Abtrennung des Fluors als  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  verwendet. Nach einigen Abänderungen läßt sich eine entsprechende Apparatur auch für die Destillation von Ammoniak verwenden.

Die Apparatur (Abb. 3) besteht aus einem Verdampfergefäß mit Einfülltrichter, der gleichzeitig als Druckregler wirkt. Der Wasserdampf wird durch einen Quarzheizstab erzeugt. Durch einen zweiten Heizstab wird der Dampf auf ca.  $250^\circ\text{C}$  überhitzt und tritt in das Probekölbchen. Eine als Tropfenfänger wirksame Überleitung verbindet mit dem Schlangenkühler. Die Apparatur besitzt Kugelschliffverbindungen und kann sehr raumsparend an einem Stativ aufgebaut sein. Durch die Verwendung überhitzten Wasserdampfes ist die Destillation innerhalb weniger Minuten auszuführen. Der abnehmbare Probekolben kann bequem mit pastenförmigem Material und mit festen Proben gefüllt werden. Nachteile der Apparatur bestehen darin, daß eine kontinuierliche Arbeitsweise durch die Notwendigkeit, den Probekolben zu wechseln, nicht möglich ist. Außerdem besteht die Gefahr, daß Ammoniakverluste bei der Zugabe von Alkalien eintreten, bevor der Destillationskolben an die Apparatur angeschlossen wird. Durch eine geeignete Arbeitsweise läßt sich dieser Fehler jedoch vermeiden. Die in Abb. 3 angegebene Apparatur ist nicht als Ersatz für die üblichen Geräte zur Destillation von Ammoniak aus Lösungen anzusehen, sie ist vielmehr für die spezielle Aufgabe gedacht, Ammoniak aus pastenförmigen oder festen Proben ohne vorherigen Aufschluß abzudestillieren

#### 4.2.2 Arbeitsvorschrift

Nach gründlicher Durchmischung des zu analysierenden Schutzmittels werden 250 - 500 mg in das Probekölbchen der Apparatur nach Abb. 3 eingewogen. Unter den Schlangenkühler der Destillationsapparatur wird die Vorlage mit ca. 10 ml ca. 4 %iger Borsäurelösung so ge-



- 1 = Einfülltrichter
- 2 = Dampfentwickler
- 3 = Dampfableitung
- 4 = Dampfüberhitzer
- 5 = Probekolben
- 6 = Kühler

Apparatur zur Ammoniumbestimmung  
mit überhitztem Wasserdampf

Abb. 3

stellt, daß das Ablaufrohr eintaucht, zugleich wird das Kühlwasser angestellt. Die Probe wird mit 2 - 3 g festem Magnesiumoxid versetzt und sofort an die Apparatur angeschlossen. In dem mit dest. Wasser gefüllten Dampfentwickler wird durch elektrische Beheizung des Tauchstabes Wasserdampf erzeugt. Durch Eiskühlung werden etwa 20 ml Wasser im Probekölbchen kondensiert, bevor die Dampfüberhitzung eingeschaltet wird. Bei dieser Arbeitstechnik ist ein Ammoniakverlust mit Sicherheit ausgeschlossen.

Der überhitzte Dampf erwärmt die Probe und treibt das Ammoniak über. Nach 4 Minuten ist die Destillation beendet. Die Vorlage wird abgesenkt und das Ablaufrohr innen und außen gespült. Nach Öffnen des Hahns am Dampfentwickler und Abschalten der Heizung wird das Probekölbchen entfernt. Nach Abspülen des Dampfleitungsrohrs kann die nächste Probe destilliert werden.

Die Titration erfolgt in der unter 4.1.2 angegebenen Weise.

Berechnung: 1 ml 0,1 n -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspricht 1,8040 mg  $\text{NH}_4^+$ .

#### 4.2.3 Ergebnisse

Der Ammoniumgehalt von 11 handelsüblichen dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln wurde bestimmt. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt. Die Analysendaten sind in den Tabellen XII - XXII des Anhangs angegeben.

Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, daß der Ammoniumgehalt der dämmschichtbildenden Flammenschutzmittel nur einen Bruchteil des Gesamtstickstoffgehaltes ausmacht. Daraus folgt, daß für die Gasentwicklung im Schutzmittel in erster Linie die organischen Stickstoffverbindungen maßgebend sind. Weiterhin fällt auf, daß die Ammoniumgehalte gegenüber den Gesamtstickstoffgehalten der verschiedenen Schutzmittel relativ wesentlich größere Schwankungen zeigen. Es muß geschlossen werden, daß die Ammoniumverbindungen als Phosphate vorliegen und somit in erster Linie für die Entstehung der zur Schaumbildung erforderlichen Phosphorsäure gebraucht werden. Da für die Bildung der Phosphorsäure verschiedene Phosphate mit stark unterschiedlichem Ammoniumgehalt verwendet werden können, sind die festgestellten Schwankungen erklärlich.



Tabelle 4  
Ammoniumgehalt dämmschichtbildender Flammschutzmittel

Bezeichnung des Schutzmittels	Art	Ammoniumgehalt Gew.-% $\text{NH}_4^+$
D 1	weiß, Lösungsmittelhaltig	$2,10 \pm 0,01$
D 2	weiß	$3,17 \pm 0,004$
D 3	weiß	$1,63 \pm 0,001$
D 4	weiß	$1,05 \pm 0,002$
D 5	weiß	$2,95 \pm 0,003$
D 6	weiß	$2,70 \pm 0,000$
D 7	weiß	$1,70 \pm 0,007$
D 8	farblos	$2,28 \pm 0,005$
D 9	weiß	$1,85 \pm 0,008$
D 10	farblos	$1,68 \pm 0,004$
D 11	farblos	$1,40 \pm 0,02$

#### 4.3.1 Titanbestimmung

Der Titangehalt dämmschichtbildender Flammschutzmittel ist an der Gesamtschutzwirkung nicht beteiligt, er spielt nur als Farbpigment eine Rolle. Da das Titandioxid aber der einzige feuerbeständige Inhaltstoff ist, kann die Kenntnis des Titangehaltes der Schutzmittel unter Umständen bei der Aufklärung von Brandursachen an schutzbehandelten Konstruktionen wertvolle Hinweise über den Schutzwirkungsbereich geben.

Die Titanbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln gestaltet sich schwierig, da eine Anzahl von Stoffen zugegen ist, die die Bestimmung ungünstig beeinflussen. Versuche zur Ausarbeitung eines kolorimetrischen Bestimmungsverfahrens als Peroxytitanylverbindung ergaben keine brauchbaren Ergebnisse.

Das Hauptproblem bildet die Trennung des Titans von der Phosphorsäure. Für diesen Zweck hat sich das Cupferron als geeignet erwiesen. Dieses von BAUDISCH<sup>29)</sup> zuerst empfohlene Reagenz, das Ammoni-

umsalz des Nitrosophenylhydroxylamins, bildet mit einer Reihe von Metallen in Wasser schwerlösliche Innerkomplexsalze und ist daher für Trennungen geeignet. Als Wägeform kommen diese Komplexe allerdings nicht in Frage, da sie nicht stöchiometrisch zusammengesetzt sind. Sie müssen zur Wägung zu den entsprechenden Metalloxiden verglüht werden.

Titan läßt sich mit Cupferron leicht abtrennen, da es auch in stark saurer Lösung quantitativ gefällt wird. Nach Angaben von THORNTON<sup>30)</sup> kann Titan mit Cupferron aus 14 n-Schwefelsäure und 6 n-Salzsäure quantitativ abgeschieden werden. Eine allgemeine Arbeitsvorschrift zur Titanbestimmung wird von SCHWARZ VON BERG-KAMPP<sup>31)</sup> angegeben. Bei der Titanbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln ist zu berücksichtigen, daß die organischen Begleitstoffe abgetrennt oder zerstört werden müssen. Dafür ist der Aufschluß mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid nach SCHULEK<sup>32)</sup> geeignet. Bei diesem Verfahren wird ein Teil des Titandioxids bereits durch Schwefelsäure gelöst. Die Hauptmenge bleibt jedoch ungelöst zurück. Der Rückstand enthält weiterhin Bariumsulfat, das zum Verschnitt des Titandioxids verwendet wurde und Kieselsäure, die zur Konsistenzverbesserung in kolloider Form beigegeben wird. Es ist daher erforderlich, die geringe gelöste Titanmenge abzuscheiden und mit der Hauptmenge des Niederschlags zu vereinigen. Die Gesamtmenge an Titan muß dann durch ein geeignetes Aufschlußverfahren von den Begleitern abgetrennt werden. Dafür eignet sich besonders der Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat, der das Titandioxid in lösliches Titanylsulfat überführt, dabei Kieselsäure und Bariumsulfat nicht angreift. Das Titanylsulfat kann durch Filtration abgetrennt werden. Wegen des Phosphatgehaltes der Analysenlösung muß darauf geachtet werden, daß die Titanylsulfatlösung stets stark schwefelsauer gehalten wird, um Ausfällungen von Titanylhydrogenphosphat zu vermeiden. In der stark schwefelsauren Lösung kann das Titan durch wäßrige Cupferronlösung rein gefällt werden. Der Niederschlag wird zu Titandioxid verglüht und ausgewogen.

#### 4.3.2 Arbeitsvorschrift

Von der gründlich durchmischten Probe werden 2 - 3 g auf 0,1 mg genau in ein kleines Wägegglas eingewogen und mit dem Glas in ein bedecktes 600 ml Becherglas, hohe Form, überführt. Man fügt 10 ml

konz. Schwefelsäure zu und versetzt portionsweise mit 30 %igen Wasserstoffperoxid. Unter Erwärmung erfolgt heftige Reaktion, die organische Substanz wird zerstört. Insgesamt sind dafür etwa 10 ml Wasserstoffperoxid erforderlich. Die Lösung wird anschließend mit ca. 25 ml Wasser unter Eiskühlung vorsichtig verdünnt und mit einigen Tropfen Methylorange versetzt. Unter weiterer Kühlung wird bis zum Umschlag nach gelb 30 %ige Natronlauge zugesetzt. Dadurch wird das während des Aufschlusses gebildete Titanylsulfat in unlösliches Titanoxidhydrat überführt. Die Lösung wird zur Zerstörung überschüssigen Peroxide kurz aufgeköcht. Dabei ballt sich der Niederschlag zusammen. Man filtriert heiß durch Weißbandfilter und wäscht mit Wasser neutral. Das Filter mit Rückstand wird im Platintiegel bei 700°C verglüht. Die Asche wird mit einigen Spatelspitzen Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Dabei steigert man die Aufschlußtemperatur langsam, um unnötiges Entweichen von  $\text{SO}_3$  zu vermeiden. Erst nach ca. 15 Minuten erhitzt man bis zur dunklen Rotglut. In der Mehrzahl der Fälle ist ein klarer Schmelzfluß nicht zu erreichen, da Barium und Kieselsäure anwesend sind. Der Aufschluß wird beendet, nachdem die Probe 5 Minuten auf Rotglut erhitzt war.

Man läßt die Schmelze unter Umschwenken des Tiegels an der Tiegelwand erstarren. Der abgekühlte Tiegel wird in einem 100 ml Becherglas mit 30 ml konz. Schwefelsäure erhitzt, bis der Schmelzkuchen zerfallen ist. Die abgekühlte Lösung wird in 250 ml eisgekühltes Wasser eingegossen, Tiegel und Becherglas mit Wasser quantitativ ausgespült. In der Aufschlußlösung ist jetzt das Titan gelöst als Titanylsulfat enthalten. Weiterhin ist in der Regel ein unlöslicher Rückstand vorhanden. Die Lösung muß daher filtriert werden. Das Filtrat, das ca. 400 ml umfassen soll, wird mit 20 ml konz. Schwefelsäure versetzt, in Eis gekühlt und mit einer frischbereiteten Lösung von 0,5 g Cupferron in 15 ml Wasser gefällt. Infolge des hohen Gehaltes der Lösung an Alkalisalzen ballt sich der gelbgrüne Niederschlag schnell zusammen. Man überzeugt sich von der Vollständigkeit der Fällung, indem man in die überstehende Flüssigkeit etwas Fällungslösung einfließen läßt. Eine Abscheidung von weißem Cupferron zeigt die Vollständigkeit der Fällung an. Der Niederschlag wird durch Weißbandfilter filtriert und 20 mal mit ca. 1 n-Salzsäure gewaschen. Filter und Inhalt werden getrocknet, verascht und bei 1000°C verglüht zu  $\text{TiO}_2$ , das ausgewogen wird.

Reagenzien:

- Schwefelsäure, konz.
- Wasserstoffperoxid, 30 %
- Natronlauge, 30 %
- Methylorange, 1 %, wäßrige Lösung
- Kaliumpyrosulfat
- Nitrosophenylhydroxylamin Ammoniumsalz (Cupferron)
- ca. 1 n-Salzsäure

4.3.3 Ergebnisse

Der Titangehalt von 10 handelsüblichen, weiß pigmentierten, dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln wurde nach dem angegebenen Verfahren bestimmt. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Analysendaten sind in den Tabellen XXIII - XXXII des Anhangs mitgeteilt.

Tabelle 5

Titangehalt dämmschichtbildender Flammschutzmittel

Bezeichnung des Schutzmittels	Titandioxidgehalt Gew.% TiO <sub>2</sub>
D 1	2,90 ± 0,02
D 2	2,71 ± 0,12
D 3	2,73 ± 0,10
D 4	2,82 ± 0,10
D 5	2,75 ± 0,14
D 6	2,69 ± 0,10
D 7	2,75 ± 0,07
D 9	2,78 ± 0,08
D 12	2,72 ± 0,05
D 13	2,81 ± 0,09

Die in Tabelle 5 mitgeteilten Titangehalte zeigen bei den untersuchten 10 Schutzmitteln weitgehende Übereinstimmung. Dieser Umstand erklärt sich daraus, daß das Titanoxid nicht an der Schutzwirkung beteiligt ist, sondern ausschließlich als Farbpigment dient. Zur Herstellung eines deckenden Farbanstriches ist ein

Minimum an Pigment erforderlich, das im vorliegenden Fall offensichtlich zwischen 2,7 und 2,9 Gew.-% liegt und aus wirtschaftlichen Gründen von allen Herstellern sehr genau eingehalten wird.

### 5. Phosphatbestimmung

Der Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln kommt gegenüber der Stickstoff-, Ammonium- und Titanbestimmung eine weitaus höhere Bedeutung zu, da die Startreaktion zur Schutzschichtbildung durch Phosphate verursacht wird. Ein unzureichender Phosphatgehalt verursacht völlige Unwirksamkeit des Schutzanstriches, während der Titangehalt ohne Einwirkung auf den Schutzeroberfolg ist und auch Schwankungen im Stickstoff- und Ammoniumgehalt nicht völlige Unwirksamkeit hervorrufen können.

Weiterhin bildet auch analytisch die Phosphatbestimmung ein wesentlich größeres Problem als die Stickstoffbestimmung, für die das modifizierte Kjeldahl-Verfahren allgemeine Anwendbarkeit besitzt. Zur Analytik des Phosphors gibt es kein Standardverfahren, im Gegenteil, die einschlägige Literatur ist nahezu unübersehbar geworden. Es bestehen zahlreiche Möglichkeiten zur Phosphatbestimmung, die jeweils auf einen speziellen Anwendungszweck ausgerichtet sind. Für die im Rahmen dieser Arbeit gestellte Aufgabe besteht kein geeignetes Verfahren, das insbesondere auch die verschiedenen Störmöglichkeiten berücksichtigt. Es sollen daher vier Verfahren zur Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln untersucht werden und zwar:

1. das kolorimetrische Verfahren nach der Molybdänblaumethode
2. das titrimetrische Verfahren mit Aethyldiamintetraessigsäure (Titriplex<sup>R</sup>) nach Fällung als Magnesiumammoniumphosphat
3. das titrimetrische Verfahren mit Natronlauge nach Fällung als Ammoniummolybdatophosphat
4. die kolorimetrische Auswertung der Phosphovanadatomolybdänsäurefärbung.

Der Prüfung und Anwendung dieser vier Analysenmöglichkeiten hat die Ausarbeitung geeigneter Aufschlußverfahren zur Gewinnung phosphathaltiger Analysenlösungen aus den dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln vorauszugehen. An den Aufschluß für dämmschicht-

bildende Flammenschutzmittel sind folgende Forderungen zu stellen: Zerstörung oder Abtrennung störender organischer Stoffe mit Ausnahme organischer Phosphate, Überführung organischer Phosphorverbindungen in ortho-Phosphate, quantitative Zerstörung organischer Phosphate ohne Verflüchtigung. Weiterhin sollen durch das Aufschlußmittel keine störenden Bestandteile in der Analysenlösung verbleiben, die die Anwendbarkeit eines der vier Analysenverfahren in Frage stellen.

Für die Durchführung der kolorimetrischen Bestimmung dürfen die Aufschlüsse keine stark gefärbten Lösungen ergeben. Der Aufschluß muß geeignet sein, auch größere Mengen organischer Stoffe, wie sie bei der Untersuchung von Holzproben aus schutzbehandelten Konstruktionshölzern anfallen, zu zerstören oder abzutrennen. Unter Berücksichtigung dieser Forderungen wurden folgende Aufschlußverfahren untersucht:

1. Aufschlußverfahren durch Veraschen
2. Aufschluß durch Extraktion mit Wasser
3. Aufschluß mit Natriumperoxid
4. Aufschluß mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid
5. Aufschluß mit Schwefelsäure und Salpetersäure

#### 5.1 Aufschlußverfahren zur Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln und behandelten Holzproben

##### 5.1.1 Der Aufschluß durch Veraschen

Der Aufschluß durch Veraschen wurde bei der Untersuchung von Holzproben, die mit salzartigen Flammenschutzmitteln imprägniert waren, von SCHUCH<sup>33)</sup> und BUCHMANN<sup>34)</sup> angewandt. Dabei wird die zerkleinerte Holzprobe mit 8 %iger Magnesiumacetatlösung eingetrocknet und anschließend auf freier Flamme verascht. Für gewöhnlich läßt sich auf freier Flamme eine völlige Veraschung nicht erzielen. Restliche Kohleteilchen werden durch Abrauchen mit 2 %iger Ammoniumnitratlösung oxydiert. Die Asche wird mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, mit konzentrierter Salpetersäure aufgenommen, verdünnt, filtriert und analysiert.

Bei dieser Operation können folgende Fehler auftreten:

Durch den Zusatz von Magnesiumacetat, das zur Fixierung des Phosphats dient, erhält man eine sehr leichte Asche aus Magnesiumoxid.

Im Sog der Bunsenbrennerflamme oder auch allein der Wärmekonvektion folgend, wird diese Asche leicht verstäubt. Das Glühen im bedeckten Tiegel oder auch im elektrischen Ofen verbietet sich, weil auf diese Weise eine reduzierende Atmosphäre geschaffen wird, in der Phosphate durch den Kohlenstoff des Holzes zu Phosphor reduziert und verflüchtigt werden können. Eine weitere Schwierigkeit bei der Veraschung besteht darin, daß die zu zerstörenden Holzproben mit Flammenschutzmitteln imprägniert sind und der Veraschung einen gewissen Widerstand entgegensetzen. Auch starke Schaumbildung bei dämmschichtbildenden Schutzmitteln kann für die analytische Praxis unbequem werden.

Durch den Aufschluß werden o-Phosphate in Pyrophosphate überführt. Von den vier nachfolgend beschriebenen Analysenverfahren werden Pyrophosphate nur von der titrimetrischen Bestimmung mit Titriplex<sup>R</sup> nach Fällung als Magnesiumammoniumphosphat oder Magnesiumpyrophosphat erfaßt. Bei den drei anderen Verfahren müssen die Pyrophosphate erst in ortho-Phosphate zurückverwandelt werden. Diese Umwandlung läßt sich durch Kochen mit Säuren herbeiführen, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit mit steigender Säurekonzentration zunimmt. Nach Angaben von HILLEBRAND und LUNDELL<sup>35)</sup> ist zur quantitativen Umwandlung von Pyro- in ortho-Phosphat in 10 %iger Schwefelsäure zweistündiges Kochen erforderlich. Bei Anwendung von Salpetersäure verläuft diese Umwandlung rascher.

Weiterhin besteht besonders bei der Verwendung von Quarztiegeln die Gefahr der Verschlackung der Asche durch Reaktion mit dem Tiegelmateriale. Bekanntlich greifen Pyrophosphate Quarzglas stark an.

Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die in dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln verwendeten organischen Phosphate teilweise unzersetzt flüchtig sind.

Bei Beleganalysen an Holzproben, die mit Phosphatstandardlösung getränkt waren, wurden stets zu niedrige Werte erhalten.

#### Beleganalysen

Holzproben von 0,1 oder 1 g wurden im Quarztiegel mit 1,5 ml Phosphatstandardlösung entsprechend 0,03 mg  $P_2O_5$  versetzt und eingetrocknet. Die Proben wurden nach SCHUCH<sup>33)</sup> aufgearbeitet und der Phosphatgehalt der Analysenlösung kolorimetrisch nach der Molyb-

dänblaumethode bestimmt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 6

Bestimmung des Phosphatgehaltes von Holzproben nach Aufschluß durch Veraschen, 0,1 g Holz, 0,03 mg  $P_2O_5$  gegeben

Extinktion 5 cm Schicht	mg $P_2O_5$ gefunden	Fehler %
0,226	0,0192	- 36
0,161	0,0137	- 54
0,182	0,0154	- 49
0,185	0,0157	- 48
0,315	0,0267	- 11
0,235	0,0199	- 34
0,199	0,0169	- 44
0,320	0,0271	- 10
0,203	0,0172	- 43
0,237	0,0201	- 33
0,160	0,0136	- 55
0,226	0,0192	- 36
0,256	0,0217	- 28
0,283	0,0239	- 20
0,308	0,0261	- 13
0,199	0,0169	- 44
0,315	0,0267	- 11
0,271	0,0229	- 24
0,246	0,0209	- 30
0,236	0,0200	- 33
0,171	0,0145	- 52
0,160	0,0136	- 55
0,234	0,0198	- 34
0,211	0,0179	- 40
0,197	0,0167	- 44

Wegen der starken Fehler der Einzelmessung wurde auf eine Mittelwertbildung verzichtet. Für die Beleganalysen wurde absichtlich eine Grenzkonzentration von  $P_2O_5$  gewählt, da sich Fehlermöglichkeiten auf diese Weise am stärksten auswirken und am sichersten



erkannt werden können. Wie spätere Untersuchungen ergeben, ist auch das Bestimmungsverfahren mit Fehlermöglichkeiten behaftet, die sich hier mit den Aufschlußfehlern addiert haben können.

Tabelle 7

Bestimmung des Phosphatgehaltes von Holzproben nach Aufschluß durch Veraschen, 1 g Holz, 0,03 mg  $P_2O_5$  gegeben

Extinktion 5 cm Schicht	mg $P_2O_5$ gefunden	Fehler %
0,234	0,0198	- 34
0,227	0,0192	- 36
0,226	0,0192	- 36
0,154	0,0131	- 56
0,159	0,0135	- 55
0,175	0,0148	- 51
0,184	0,0156	- 48
0,154	0,0131	- 56
0,314	0,0266	- 11
0,196	0,0166	- 45
0,331	0,0281	- 6
0,235	0,0199	- 34
0,235	0,0199	- 34
0,160	0,0136	- 55
0,227	0,0192	- 36
0,240	0,0204	- 32
0,197	0,0167	- 44
0,194	0,0165	- 45
0,228	0,0193	- 36
0,154	0,0131	- 56
0,177	0,0150	- 50
0,179	0,0152	- 49
0,184	0,0156	- 48
0,314	0,0266	- 11
0,202	0,0171	- 43

BUCHMANN<sup>34)</sup> wendet das Verfahren zum Aufschluß von Holzproben mit einem Gehalt von 7,5 - 100 mg  $P_2O_5$  an. Es ist sicher, daß hierbei ein wesentlich geringerer Fehler zu erwarten ist. Die Arbeit von

BUCHMANN<sup>34)</sup> gibt eine Fehlergrenze von  $\pm 5\%$  an. Da die gravimetrische Phosphatbestimmung erheblich höhere Genauigkeit besitzt, scheint der Verdacht berechtigt, daß im wesentlichen der Aufschluß für die Ungenauigkeit verantwortlich ist. Die Suche nach einem anderen, besonders auch schnelleren Aufschlußverfahren erscheint berechtigt.

### 5.1.2 Der Aufschluß durch Extraktion mit Wasser

In dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln liegen außer den leicht löslichen Ammoniumphosphaten organische Phosphorverbindungen vor.

In Tabelle 8 sind einige Eigenschaften von Alkylphosphorsäuren, die bevorzugt als Härter und Beschleuniger in Harnstoff- und Melaminharzen eingesetzt werden, zusammengestellt.

Tabelle 8

Eigenschaften einiger Alkylphosphorsäuren

Stoff	Verseifungszeit d. 5%igen wäßrigen Lösung b. 100°C	Mischbarkeit mit Wasser
Äthylphosphorsäure	25 - 30 Tage	mischbar
Chloräthylphosphorsäure	20 - 30 Tage	mischbar
Propylphosphorsäure	25 - 30 Tage	Mischungslücke 14,7-22,5 % Ester
Isopropylphosphorsäure	10 - 25 Tage	Mischungslücke 5 - 27 % Ester
n-Butylphosphorsäure	25 Tage	Mischungslücke 2 - 47 % Ester

Die Mischbarkeit dieser Ester mit Wasser läßt erwarten, daß sie bei einer intensiven Extraktion mit Wasser quantitativ ausgewaschen werden. Aus der Tatsache, daß ihre Verseifung bereits mit Wasser bei 100°C in 10 - 30 Tagen vollständig verläuft, ist zu erwarten, daß beim Behandeln mit konzentrierten Säuren vollständige Verseifung in kurzer Zeit erfolgt.

Diese Überlegungen führen zu folgender Arbeitsvorschrift:

Die auf 1 mm Dicke zerkleinerten Holzproben werden in einen kleinen Soxhlet-Extraktor von ca. 100 ml Inhalt gebracht. Die Verwendung von Extraktionshülsen erübrigt sich besonders bei Reihen-

untersuchungen. Stattdessen wird der Ablauf des Extraktionsmittelstückes mit Filtrierpapier oder Watte abgedichtet. Das als Extraktionsflüssigkeit dienende Wasser wird zu lebhaftem Sieden erhitzt. Bei unseren Versuchen betrug die Extraktionsgeschwindigkeit 4 - 5 Minuten für einen Durchlauf. Nach erschöpfender Extraktion enthält der Extrakt außer den löslichen Phosphaten auch andere teilweise störende Bestandteile der Holzschutzmittel, wie Fluorverbindungen, Zitronensäure, Netzmittel und organische Stoffe. Daneben werden auch Holzinhaltsstoffe extrahiert. Zur Gewinnung einer reinen Analysenlösung wird der Extrakt mit 10 ml konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten der ersten  $\text{SO}_3$ -Nebel eingedampft. Bei dieser Operation werden störende Silikofluoride verflüchtigt, Phosphorsäureester verseift, Zitronensäure und andere organische Stoffe durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure verkohlt. Nach Verdünnung kann die Lösung durch ein hartes Filter (Schleicher & Schüll 602 h) meist farblos filtriert, aufgefüllt und das Phosphat nach einer der angegebenen Methoden in aliquoten Teilen bestimmt werden.

Für die sichere Ausführung des Verfahrens ist die Kenntnis der notwendigen Zeitdauer bis zur vollständigen Extraktion von Wichtigkeit. Der zeitliche Verlauf der Auslaugung wurde daher verfolgt. Aus 3 Holzproben, die mit verschiedenartigen Flammenschutzmitteln behandelt worden waren, wurden mit dem Zapfenfräser 10 Bohrkern von 8 mm Durchmesser entnommen, zerkleinert und 2 Stunden mit Wasser extrahiert. Während der Extraktion wurde der Extrakt jeweils nach 30 Minuten gewechselt und durch siedendes destilliertes Wasser ersetzt. Auf diese Weise wurden 4 Fraktionen erhalten, deren Phosphatgehalt bestimmt wurde. Der verbleibende Holzurückstand wurde mit anhaftender Watte oder Filterbrei getrocknet, mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid abgeschlossen und als 5. Fraktion in die Untersuchung einbezogen.

Die Phosphatbestimmung erfolgte kolorimetrisch mit Vanadat-Molybdat-Reagenz. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

Extraktionsverlauf wasserlöslicher Phosphate aus schutzbehandelten Holzproben

Nr.	Bezeichnung des Schutzmittels	Phosphatgehalt/Fraktion mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					Gesamtphosphatgehalt mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im Mittel
		1	2	3	4	5	
1	S 2 salzartig F III	1,320	0,000	0,000	0,000	0,000	1,313
		1,306					
2	D 5 dämmschichtbildend	2,000	0,000	0,000	0,000	0,0098	2,011
		2,004					
3	D 9 dämmschichtbildend	2,130	0,000	0,000	0,000	0,000	2,129
		2,128					

Aus Tabelle 9 geht hervor, daß der Phosphatanteil sowohl salzartiger als auch dämmschichtbildender Flammenschutzmittel unter den gewählten Versuchsbedingungen durch halbstündige Extraktion mit Wasser quantitativ gewonnen werden kann. Eine Ausnahme bildet Probe D 5. Ca. 0,5 % des Gesamtphosphats konnten hier nicht durch Extraktion gewonnen werden. Bei dieser Probe war in den Fraktionen 2 - 4 kein Phosphat enthalten. Daraus folgt, daß etwa 0,5 % des Gesamtphosphatgehaltes in diesem Mittel als unlösliches Phosphat vorliegt.

Für die beschriebenen Untersuchungen wurden Holzproben gleicher Herkunft zur Untersuchung herangezogen. Da nach dem Aufschluß der Holzsubstanz mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid nur in einer Probe Phosphat nachgewiesen werden konnte, kann geschlossen werden, daß der natürliche Phosphatgehalt des Holzes die Ergebnisse nicht beeinflusst hat. Der Phosphatgehalt der untersuchten Holzproben muß unter der Nachweisgrenze des Verfahrens gelegen haben.

Die Extraktion mit Wasser kann als geeignetes Aufschlußverfahren zur Phosphatbestimmung in Flammenschutzmitteln und damit behandeltem Holz dienen. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ist eine quantitative Extraktion mit Sicherheit in 60 Minuten möglich.

### 5.1.3 Der Aufschluß mit Natriumperoxid

Der Aufschluß mit Natriumperoxid nach WURTZSCHMITT<sup>36)</sup> ist verschiedentlich für die Analyse von imprägniertem Holz verwendet worden<sup>37) 38)</sup> und hat als Standardverfahren Eingang in entsprechende Lehrbücher<sup>39)</sup> und in das Normenwesen<sup>6)</sup> gefunden. Die Vorteile des Verfahrens liegen in der schnellen, vollständigen und verlustfreien Zerstörung des Holzes. Nachteile sind dadurch gegeben, daß die aufzuschließende Holzprobe nur ca. 200 mg beträgt. Das entspricht etwa einem Bohrkern von 8 mm Durchmesser und 10 mm Länge. Weiterhin macht sich die große Menge an Fremdionen, die durch das Aufschlußmittel eingeschleppt werden, bei zahlreichen Bestimmungen störend bemerkbar.

Für nachfolgende Phosphatbestimmungen erscheint dieses Aufschlußverfahren nicht gut geeignet. Wegen ungleichmäßiger Schutzmittelaufnahme durch das Holz darf nicht nur ein Bohrkern zur Analyse herangezogen werden. Zweckmäßigerweise werden jeweils 10 Bohrkern zu einem Durchschnittsmuster vereinigt. Wollte man nach dem WURTZSCHMITT'schen Verfahren arbeiten, würden sich dadurch der Arbeitsaufwand und der Fremdionenanteil verzehnfachen. Auch die vier hier beschriebenen Analysenverfahren sind für eine Untersuchung im Anschluß an Zerstörung mit Natriumperoxid nicht geeignet. Das ist einleuchtend, da die Fremdsalze im Verhältnis zum Phosphat annähernd in 10.000-fachem Überschuß vorliegen.

Im Rahmen einer Versuchsreihe wurde versucht, Bohrkern von 8 mm Durchmesser und 10 mm Länge mit einem Gehalt von ca. 1,5 mg  $P_2O_5$  nach WURTZSCHMITT<sup>36)</sup> aufzuschließen und ihren Phosphatgehalt titrimetrisch mit Natronlauge und kolorimetrisch mit Vanadat-Molybdat zu bestimmen. In eine Wurtzschmitt-Bombe wurden 2 Tropfen Äthylenglykol, 3 g Natriumperoxid, die auf 1 mm Dicke zerkleinerte Holzprobe und weitere 5 g Natriumperoxid eingefüllt. Die Bombe wurde in der üblichen Weise gezündet, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure neutralisiert, zur Vertreibung der Kohlensäure aufgeköcht, bis auf ein Volumen von ca. 50 ml eingengt und nach der angegebenen Vorschrift mit Ammoniummolybdat gefällt oder mit Vanadat-Molybdat-Reagenz versetzt.

Dabei wurde festgestellt, daß das Phosphat durch Ammoniummolybdat nicht mehr einwandfrei gefällt werden konnte. Häufig trat nur noch

eine Gelbfärbung der Lösung auf, eine Fällung blieb aus. Bei anderen Proben wurde nach längerem Stehen eine weißliche Abscheidung beobachtet, bei der es sich wahrscheinlich um Molybdäntrioxid handelt. Eine titrimetrische Bestimmung konnte an diesen Niederschlägen nicht vorgenommen werden.

Bei der kolorimetrischen Bestimmung mit Vanadat-Molybdat trat in jedem Falle eine Trübung der Lösung auf, die eine weitere Untersuchung unmöglich machte.

Die einzige Möglichkeit, eine Phosphatbestimmung nach dem angegebenen Verfahren im Anschluß an den Aufschluß nach WURTZSCHMITT<sup>36)</sup> durchzuführen, besteht darin, das Aufschlußmittel abzutrennen.

Für diese Trennung kommt die Anwendung eines Ionenaustauschers in Frage. Bringt man die gelöste Schmelze des Wurtzschmitt-Aufschlusses auf eine stark saure Kationenaustauschersäule, werden sämtliche in der Lösung enthaltenen Metallionen durch  $H^+$ -Ionen ersetzt. Auf diese Weise wird die Lösung entsalzen, gleichzeitig wird die stark alkalische Lösung neutralisiert. Nachteilig wirkt sich bei dieser Reaktion aus, daß aus den Natriumkarbonaten des Aufschlusses beim Ionenaustausch Kohlensäure gebildet wird, die unter  $CO_2$ -Abgabe zerfällt. Es findet in der Austauschsäule eine Gasentwicklung statt. Durch Verwendung hinreichend weiter Säulen muß dafür gesorgt werden, daß das Gas entweichen kann. Um einem Ionenschlupf vorzubeugen, führt man zweckmäßig den Austausch in zwei Säulen durch. Nach Passieren einer großen Austauschsäule läßt man das Eluat durch eine zweite kleinere Austauschsäule treten, wo mit Sicherheit die letzten störenden Fremdsalze entfernt werden.

Das Verfahren versagt bei Gegenwart von Metallionen, die in alkalischer Lösung unlösliche Phosphate bilden können.

#### 5.1.4 Der Aufschluß mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid

Die zerstörende Wirkung konzentrierter Schwefelsäure auf organisches Material wird häufig insbesondere für die nachfolgende Stickstoffbestimmung angewandt. Ein Nachteil besteht darin, daß diese Umsetzung relativ langsam verläuft und mehrstündiges Erhitzen sowie die Verwendung von Reaktionsbeschleunigern, wie Kupfer-, Quecksilber- oder Selenverbindungen, notwendig macht.

Durch den Zusatz von Oxydationsmitteln läßt sich die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure wesentlich steigern. Die Anwendung eines Oxydationsgemisches aus konzentrierter Schwefelsäure und 30 %igem Wasserstoffperoxid zur Zerstörung organischen Materials für nachfolgende Metallbestimmungen wurde von SCHULEK und Mitarbeitern<sup>32) 40) 41)</sup> beschrieben. Über die Eignung des Verfahrens für nachfolgende Phosphatbestimmungen ist noch nichts bekannt. Für die Ausführung des Aufschlusses wurde folgende Arbeitsweise erprobt:

Die zu untersuchenden Schutzmittel werden in Pergamenttäschen (Schleicher u. Schüll) eingewogen, aus behandelten Hölzern werden Bohrkerne nach DIN 52 161 Bl. 1<sup>6)</sup> von 10 mm Länge und 8 mm Durchmesser entnommen. Die Proben werden in einen 250 ml Kjeldahl-Kolben eingebracht und mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der Kolben wird mit einem als Rückflußkühler wirkenden Trichter mit langem Ablauf versehen, schräg eingespannt und erhitzt. Innerhalb weniger Minuten tritt durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure Schwarzfärbung ein. Man fügt portionsweise analysenreines Wasserstoffperoxid hinzu. Unter heftigem Schäumen erfolgt die oxydative Zerstörung der organischen Substanz. Sofern auf weiteren Zusatz von Wasserstoffperoxid keine heftige Reaktion erfolgt, ist der Kolbeninhalt zu sehr verdünnt. Man verdampft einen Teil des zugefügten Wassers und setzt die Zerstörung fort. Auf diese Weise lassen sich Dämmschichtbildner in Mengen bis zu 1 g innerhalb weniger Minuten unter Anwendung von ca. 10 ml Wasserstoffperoxid völlig oxydieren. Für die Zerstörung von 10 Bohrkernen 10 mm Länge und 8 mm Durchmesser ist eine Aufschlußdauer von 15 - 20 Minuten und je nach Holzart und -beschaffenheit eine Wasserstoffperoxidmenge von 20 - 40 ml erforderlich. Nach Beendigung der Oxydation wird der Aufschluß zur Zerstörung überschüssigen Wasserstoffperoxids bis zum Auftreten der ersten SO<sub>3</sub>-Nebel eingeengt. Unter Eiskühlung des Kolbeninhalts werden Trichter und Kolbenhals gespült und der Inhalt dann nochmals bis zum Auftreten von SO<sub>3</sub>-Nebeln eingedampft. Der Aufschluß wird verdünnt und je nach Phosphatgehalt auf 250 oder 500 ml aufgefüllt. In aliquoten Teilen, in der Regel in 25 ml, kann die Phosphatbestimmung erfolgen.

Zur Überprüfung des Verfahrens wurden 2 g Holzspäne in einen 250 ml Kjeldahlkolben eingebracht und mit 15 ml einer KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Standardlösung,

entsprechend 15 mg  $P_2O_5$ , versetzt und im Trockenschrank bei 110°C eingetrocknet. Die Probe wurde dann in der beschriebenen Weise aufgeschlossen und der Phosphatgehalt eines aliquoten Teils der Lösung titrimetrisch mit Natronlauge und kolorimetrisch mit Vanadat-Molybdat-Reagenz bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in Tabelle 10.

Aus Tabelle 10 ergibt sich, daß der Aufschluß mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid für eine nachfolgende Phosphatbestimmung unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gut geeignet ist.

Störungen können bei diesem Verfahren dadurch auftreten, daß überschüssiges Wasserstoffperoxid nicht vollständig zerstört wurde. Dadurch wird die kolorimetrische Bestimmung mit Vanadat-Molybdat-Reagenz unmöglich. Wird jedoch die beschriebene Arbeitsweise genau eingehalten, ist die Störmöglichkeit mit Sicherheit ausgeschaltet. Weitere Störungen sind bei der Untersuchung von dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln und damit behandelten Holzproben dann möglich, wenn es sich um mit Titanweiß pigmentierte Schutzmittel handelt. Die natürlichen Titanoxide sind in siedender konzentrierter Schwefelsäure nahezu unlöslich und können nur durch Schmelzen mit Pyrosulfat aufgeschlossen werden. Die synthetisch hergestellten Titandioxidpigmente sind dagegen so feinteilig und reaktionsfähig, daß sie sich teilweise in warmer Schwefelsäure glatt auflösen.

Da die titrimetrische Bestimmung des Phosphats mit Natronlauge durch Titanverbindungen gestört wird, muß dieser Sachverhalt entsprechend berücksichtigt werden.

#### 5.1.5 Der Aufschluß mit Schwefelsäure-Salpetersäure

Eine andere Möglichkeit, die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure zu steigern, besteht darin, daß man ihr rauchende Salpetersäure ( $d = 1,52$ ) zusetzt. Dieser Aufschluß eignet sich besonders für titandioxidhaltige Dämmschichtbildner und damit behandeltes Holz. Ähnlich wie bei Zinnverbindungen erfolgt auch beim Titan durch Behandeln mit Salpetersäure eine Umwandlung in  $\beta$ -Titansäure, die im Gegensatz zur  $\alpha$ -Titansäure sehr reaktionsträge und in Säuren unlöslich ist. Die in dieser Weise erhaltenen Aufschlußlösungen enthalten kein Titan, ihr Phosphatgehalt kann titrimetrisch mit Natronlauge nach Fällung als Ammoniummolybdatophosphat bestimmt werden.



Tabelle 10

Phosphatbestimmung in behandelten Holzproben nach Aufschluß mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	ml 0,05 n-NaOH verbraucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden in 1/10 d. Lösung	relativer Fehler %	Extinktion in 1 cm Schicht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden in 1/10 d.Lösung	relativer Fehler %
15	11,98	1,522	+ 1,47	0,246	1,50	± 0,00
15	11,80	1,499	- 0,07	0,251	1,52	+ 1,30
15	11,81	1,500	± 0,00	0,247	1,50	± 0,00
15	11,83	1,503	+ 0,20	0,241	1,48	- 1,30
15	11,77	1,495	- 0,33	0,244	1,50	± 0,00
15	11,80	1,499	- 0,07	0,243	1,49	- 0,67
15	11,83	1,503	+ 0,20	0,250	1,52	+ 1,30
15	11,88	1,511	+ 0,73	0,252	1,54	+ 2,67
15	11,76	1,494	- 0,40	0,248	1,50	± 0,00
15	11,80	1,499	- 0,07	0,244	1,50	± 0,00
	Mittel	1,503		Mittel	1,505	

Der Aufschluß wird folgendermaßen ausgeführt: Die Probe mit einem Phosphatgehalt von 10 - 50 mg  $P_2O_5$  wird in einen Kjeldahlkolben von 250 ml eingebracht. Holzbohrkerne werden nicht vorzerkleinert. Man übergießt mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und 10 ml konzentrierter Salpetersäure ( $d = 1,52$ ). Da die Mischung stark schäumt, wird anfangs nur gering und vorsichtig erwärmt. Die Temperatur wird langsam gesteigert, bis die starke Entwicklung an nitrosen Gasen aufhört. In der Regel wird das nach 20-minütigem Erwärmen der Fall sein. Man läßt die Lösung abkühlen und fügt vorsichtig Wasser zur Zerstörung der gebildeten Nitrosylschwefelsäure zu. Es setzt lebhaftere Entwicklung von nitrosen Gasen ein. Zur Entfernung der Hauptmenge der Salpetersäure wird erneut eingedampft. Dabei ist darauf zu achten, daß nicht bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure gekocht wird, da sonst durch die verbleibende siedende konzentrierte Schwefelsäure Titan in die Lösung gelangt. Der Aufschluß enthält ungelöstes Titandioxid und einige farblose Holzfasern. Die Holzstruktur selbst ist völlig zerstört. Nach Verdünnung mit 50 ml Wasser filtriert man in einen Meßkolben. Wegen der Feinteiligkeit des Titanoxidpigmentes ist die Verwendung eines harten Filters (Schleicher u. Schüll 602<sup>h</sup>) erforderlich. In aliquoten Teilen des Filtrates kann die Phosphatbestimmung erfolgen.

Beleganalysen wurden analog dem vorhergehenden Abschnitt 5.1.4 durchgeführt (Tabelle 10). Die Analysenergebnisse nach Aufschluß mit Schwefelsäure-Salpetersäure sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Die Ergebnisse in Tabelle 11 zeigen, daß auch der Aufschluß mit Schwefelsäure-Salpetersäure gut zur Zerstörung von dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln und damit behandelten Holzproben für eine nachfolgende Phosphatbestimmung geeignet ist. Störungen treten bei Einhaltung der angegebenen Arbeitsweise nicht auf.

Die Überführung des Titans in unlösliche  $\beta$ -Titansäure wird unmöglich bei Gegenwart von Fluoriden. Die beim Aufschluß verwendeten starken Säuren setzen aus Fluoriden sofort Flußsäure in Freiheit, die auch  $\beta$ -Titansäure unter Bildung von Fluorotitanaten des Typs  $(Ti F_6)^{--}$  leicht löst. In diesem Fall ist die nachfolgende Anwendung des Titrationsverfahrens mit Natronlauge nicht möglich.

Tabelle 11

Phosphatbestimmung in behandelten Holzproben nach Aufschluß mit Schwefelsäure-Salpetersäure

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	ml 0,05 n-NaOH verbraucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden in 1/10 d. Lösung	relativer Fehler %	Extinktion in 1 cm Schicht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden in 1/10 d. Lösung	relativer Fehler %
15	11,80	1,499	- 0,07	0,250	1,52	+ 1,3
15	11,72	1,489	- 0,73	0,249	1,52	+ 1,3
15	11,78	1,496	- 0,27	0,244	1,50	± 0,0
15	11,82	1,510	+ 0,67	0,247	1,50	± 0,0
15	11,76	1,494	- 0,40	0,251	1,52	+ 1,3
15	11,83	1,503	+ 0,20	0,245	1,49	- 0,07
15	11,83	1,503	+ 0,20	0,248	1,50	± 0,0
15	11,77	1,495	- 0,33	0,253	1,52	+ 1,3
15	11,75	1,493	- 0,47	0,243	1,49	- 0,07
15	11,82	1,510	+ 0,67	0,246	1,50	± 0,0
	Mittel	1,4992			1,506	

## 5.2 Verfahren zur Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln

### 5.2.1 Kolorimetrische Bestimmung nach der Molybdänblaumethode

Behandelt man Molybdate in saurer Lösung mit Reduktionsmitteln, bildet sich ein Gemisch wasserhaltiger Oxide von blauer Farbe, die meist in Form einer kolloiden Lösung vorliegen. Eine Anzahl von Reduktionsmitteln, darunter Zinn-II-Chlorid, Natriumpyrosulfit, Metol vermögen Molybdate nicht in reiner Form, sondern nur als Heteropolysäuren in Verbindung mit Phosphat, Arsenat und Silikat zu reduzieren. Die auf diese Weise erzielte Molybdänblaufärbung ist direkt abhängig vom Phosphatgehalt der zu untersuchenden Lösung. Sie wurde kolorimetrisch ausgewertet von FISKE und SUBBAROW<sup>42)</sup> zur Phosphatbestimmung in biologischem Material. Seither ist dieses Verfahren für verschiedene Bereiche der technischen Analyse eingesetzt worden und durch M. ZIMMERMANN<sup>43)</sup> als Standardverfahren in die Wasseranalyse eingeführt worden. Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit aus. Direkt erfassbar sind Mengen von 0,02 - 10 mg  $P_2O_5$ /l. Nachteilig wirkt sich die Störanfälligkeit aus. Da es sich um eine Reduktionsreaktion handelt, sind Störungen durch Oxydationsmittel und Reduktionsmittel möglich. Weiterhin stören Kieselsäure und Arsenate, die eine analoge Reaktion ergeben. Geringe Mengen Kieselsäure können durch Zusatz von Zitronensäure unschädlich gemacht werden. Überschreitet jedoch das Verhältnis  $P_2O_5 : SiO_2$  den Wert 1 : 20, so ist mit einem positiven Fehler von 10 % zu rechnen. Außerdem ist die ausgewertete Farbtiefe im Konzentrationsbereich  $> 10$  mg  $P_2O_5$ /l nicht mehr im Sinne des Lambert-Beerschen-Gesetzes konzentrationsabhängig.

Ein weiterer entscheidender Nachteil des Verfahrens ist, daß die analytisch ausgewertete Farbtiefe sich langsam entwickelt und Geschwindigkeit der Farbentwicklung von Fremdionen - insbesondere  $H^+$ -Ionen - beeinflußt wird. Ebenso läßt sich eine konstante Farbtiefe in vielen Fällen erst nach sehr langer Zeit beobachten. Es kommt bei der Durchführung der Phosphatbestimmung darauf an, bei Eichung und Messung hinsichtlich der Konzentration an Fremdionen und des Zeitpunktes der Messung exakt übereinstimmende Bedingungen zu schaffen. Unter dieser Voraussetzung liefert das Ver -

fahren exakte Werte. Die etwas umständliche Handhabung wird man in Kauf nehmen, wenn man den Vorteil der hohen Empfindlichkeit ausnutzen will.

Folgende Analysenvorschrift hat sich bewährt:

Reagenzien:

1. Zitronensäure 2 %ig (begrenzt haltbar)
2. Reduktionsgemisch  
2 g Metol und 10 g Natriumpyrosulfit werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst (begrenzt haltbar)
3. Ammoniummolybdatlösung  
5 g gepulvertes Ammoniumheptamolybdat werden in einem Gemisch aus 90 ml Wasser und 5 ml konz. Schwefelsäure gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
4. Phosphatstandardlösung  
Kaliumdihydrogenphosphat wird 2 Stunden bei 100°C getrocknet und im Vakuumexsikkator aufbewahrt. 1,9173 g gelöst in 1000 ml ergeben eine Standardlösung, die 1 mg  $P_2O_5$ /ml enthält und die je nach Anforderung verdünnt werden kann.

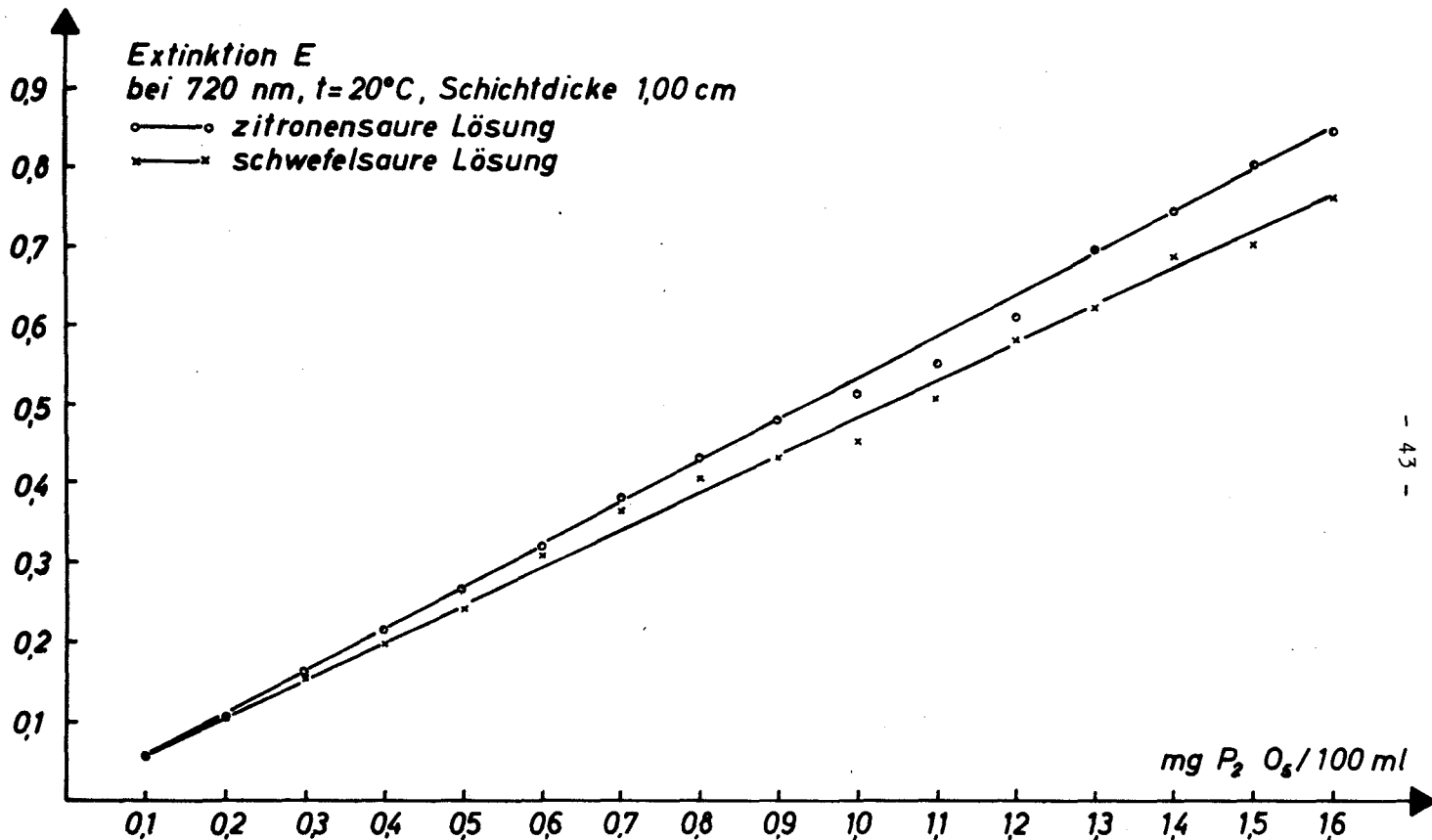
Ausführung:

Die neutrale Probelösung wird in einem 100 ml Meßkolben nacheinander mit 5 ml Zitronensäurelösung, 5 ml Reduktionsgemisch und 5 ml Ammoniummolybdatlösung versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Als Blindwert verwendet man Wasser mit den gleichen Reagenzien. Bei geringeren Phosphatkonzentrationen arbeitet man in 25 ml Meßkolben und verwendet jeweils 1 ml der angegebenen Reagenzien.

Nach genau 10 Minuten wird die Extinktion der Probe im Spektral-Photometer bei 720 nm gemessen. Als Empfänger wird eine Photozelle verwendet.

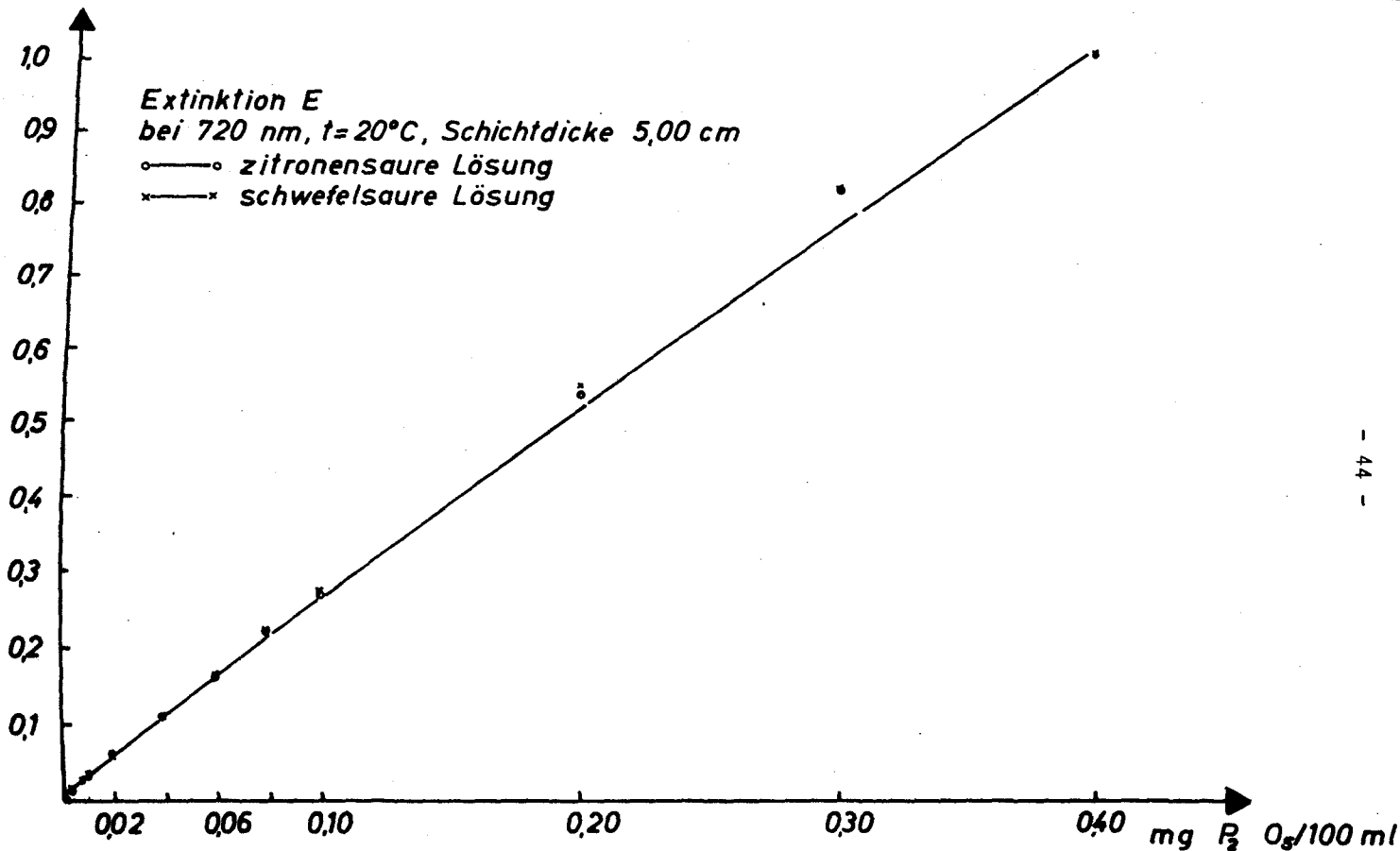
Auswertung:

Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die auf gleiche Weise mit Hilfe von Phosphatstandardlösungen steigenden Gehaltes aufgenommen wurde. Um gleichzeitig den Einfluß steigender Säurekonzentration zu verfolgen, wurde bei der Aufstellung der Eichkurven für 1 und 5 cm Schichtdicke jeweils eine Meßreihe mit einem Schwefelsäuregehalt von 1 ml konz.  $H_2SO_4$ /100 ml durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 12 und 13 angegeben und in den Abbildungen 4 und 5 graphisch dargestellt. Dabei zeigt sich, daß innerhalb der gewählten Konzentrationsbereiche eine weitgehend lineare Abhängigkeit zwischen Extinktion und Phosphatkonzentration besteht. Ebenso wird - besonders bei hohen Phos-



*Phosphatbestimmung nach der Molybdänblaumethode  
 Extinktion in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration  
 Zeiss Spektralphotometer*

Abb. 4



Phosphatbestimmung nach der Molybdänblaumethode  
 Extinktion in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration  
 Zeiss Spektralphotometer

Abb. 5

Tabelle 12

Phosphatbestimmung nach der Molybdänblauemethode; Extinktion in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100 ml	Extinktion bei 720 nm Schichtdicke 1,000 cm t = 20°C			
	in zitronensaurer Lösung		in schwefelsaurer Lösung	
	Einzelmessung	Mittel	Einzelmessung	Mittel
0,1	0,056 0,056	0,056	0,056 0,054	0,055
0,2	0,108 0,110	0,109	0,106 0,106	0,106
0,3	0,161 0,163	0,162	0,157 0,157	0,157
0,4	0,216 0,216	0,216	0,196 0,200	0,198
0,5	0,266 0,266	0,266	0,240 0,240	0,240
0,6	0,322 0,322	0,322	0,311 0,311	0,311
0,7	0,385 0,385	0,385	0,363 0,363	0,363
0,8	0,433 0,433	0,433	0,404 0,400	0,402
0,9	0,480 0,480	0,480	0,433 0,431	0,432
1,0	0,516 0,518	0,517	0,455 0,455	0,455
1,1	0,551 0,551	0,551	0,510 0,508	0,509
1,2	0,610 0,612	0,611	0,580 0,582	0,581
1,3	0,692 0,690	0,691	0,620 0,620	0,620
1,4	0,748 0,740	0,744	0,685 0,685	0,685
1,5	0,800 0,800	0,800	0,700 0,700	0,700
1,6	0,841 0,841	0,841	0,760 0,760	0,760



Tabelle 13

Phosphatbestimmung nach der Molybdänblaumethode  
Extinktion in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100 ml	Extinktion bei 720 nm Schichtdicke 5,000 cm t = 20°C			
	in zitronensaurer Lösung		in schwefelsaurer Lösung	
	Einzelmessung	Mittel	Einzelmessung	Mittel
0,002	0,000 0,000	0,000	0,000 0,000	0,000
0,004	0,014 0,014	0,014	0,016 0,020	0,018
0,008	0,027 0,025	0,026	0,027 0,029	0,028
0,01	0,034 0,034	0,034	0,038 0,038	0,038
0,02	0,061 0,063	0,062	0,059 0,061	0,060
0,04	0,113 0,113	0,113	0,113 0,113	0,113
0,06	0,167 0,163	0,165	0,167 0,167	0,167
0,08	0,225 0,221	0,223	0,224 0,224	0,224
0,10	0,269 0,271	0,270	0,274 0,274	0,274
0,20	0,538 0,538	0,538	0,548 0,548	0,548
0,30	0,818 0,818	0,818	0,820 0,820	0,820
0,40	1,08 1,08	1,08	1,09 1,09	1,09

phatgehalten - der Einfluß der Schwefelsäure deutlich. Die Extinktion der schwefelsauren Lösung liegt niedriger als die der zitronensauren Lösung. Diese Tatsache muß bei der gegenseitigen Abstimmung von Aufschluß- und Analysenverfahren berücksichtigt werden.

### Beleganalysen

Der Phosphatgehalt einer Kaliumdihydrogenphosphat-Standardlösung mit einem  $P_2O_5$ -Gehalt von 15 mg/1000 ml wurde bestimmt. 20 ml der Lösung wurden mit je 1 ml Zitronensäure, Reduktionsgemisch und Ammoniummolybdatlösung versetzt, auf 25 ml aufgefüllt und nach genau 10 Minuten bei 720 nm kolorimetriert. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14

Phosphatbestimmung nach der Molybdänblaumethode in reiner Lösung

mg $P_2O_5$ gegeben	Extinktion in 5 cm Schicht	mg $P_2O_5$ gefunden	relativer Fehler %
0,030	0,359	0,03044	+ 1,47
0,030	0,354	0,03002	+ 0,07
0,030	0,352	0,02985	- 0,50
0,030	0,345	0,02926	- 2,47
0,030	0,346	0,02934	- 2,20
0,030	0,344	0,02917	- 2,77
0,030	0,354	0,03002	+ 0,07
0,030	0,352	0,02985	- 0,50
0,030	0,353	0,02993	- 0,23
0,030	0,362	0,03070	+ 2,33
Mittel		0,02986	- 0,47

Weiterhin wurde das Verfahren an phosphatgetränkten Holzproben überprüft. Zu diesem Zweck wurden Holzklötzchen in den Abmessungen 30 mm x 30 mm x 20 mm aus engringigem Fichtenholz mit einer zentrischen Bohrung von 20 mm Durchmesser und 10 mm Tiefe versehen. In diese Bohrung wurden 1,5 ml einer 100 mg  $P_2O_5$ /1000 ml enthaltenen Phosphatstandardlösung eingefüllt. Nach dem Eintrocknen wurden die Proben zerkleinert und mit Wasser 4 Stunden extrahiert. Der Extrakt wurde filtriert und auf 100 ml aufgefüllt. Je 20 ml des Extraktes wurden zur Analyse verwendet. Als Blindwert diente ein Holzextrakt ohne Phosphatzusatz. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15

Phosphatbestimmung nach der Molybdänblaumethode in vorbereiteten Holzproben

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	Extinktion in 5 cm Schicht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden	relativer Fehler %
0,0300	0,355	0,03010	+ 0,33
0,0300	0,356	0,03018	+ 0,60
0,0300	0,360	0,03053	+ 1,77
0,0300	0,331	0,02807	- 6,43
0,0300	0,334	0,02832	- 5,60
0,0300	0,342	0,02900	- 3,33
0,0300	0,345	0,02926	- 2,47
0,0300	0,347	0,02943	- 1,90
0,0300	0,382	0,03239	+ 7,97
0,0300	0,387	0,03282	+ 9,40
0,0300	0,388	0,03290	+ 9,67
Mittel		0,03027	

Die Ergebnisse zeigen, daß bei der Untersuchung reiner Phosphatlösungen eine für kolorimetrische Analysen befriedigende Genauigkeit erzielt werden kann. Der mittlere Fehler von zehn Einzelmessungen beträgt 1,26 %, die maximalen Fehler betragen - 2,77 % und + 2,33 %. Der Mittelwert aus 10 Einzelmessungen weicht um 0,47 % vom vorgegebenen Wert ab.

Die Nachprüfung des Verfahrens an phosphatgetränkten Holzproben zeigt eine geringere Zuverlässigkeit. Zwar beträgt die Abweichung des Mittelwertes aus 11 Einzelmessungen vom vorgegebenen Wert nur + 0,90 %, die Fehler der Einzelmessungen schwanken jedoch zwischen - 6,43 und + 9,67 %. Die Methode genügt damit nicht den Anforderungen an ein exaktes Analysenverfahren. Lediglich zur Spurenanalyse wird man es anwenden müssen. Die Notwendigkeit ergibt sich aus der Tatsache, daß die übrigen hier beschriebenen Verfahren eine 50-fach geringere Empfindlichkeit besitzen.

### 5.2.2 Titrimetrische Bestimmung mit Titriplex<sup>R</sup> nach Fällung als Magnesiumammoniumphosphat

Der Gedanke, den Magnesiumgehalt des Magnesiumammoniumphosphats zu bestimmen, anstatt den Niederschlag in der üblichen Form in Pyrophosphat als Wägeform zu überführen, wurde zuerst von H. FLASCHKA und Mitarbeitern aufgegriffen und als Makro-<sup>44)</sup> und Mikroverfahren<sup>45)</sup> ausgearbeitet. Das Verfahren benutzt die übliche Fällung des Phosphats in ammoniakalischer Lösung mit Magnesiumlösung. Zur Maskierung störender Kationen wird eine 2 m-Titriplex<sup>R</sup>-Lösung benutzt. Bei Gegenwart größerer Mengen störender Kationen muß der Niederschlag umgefällt werden. Der reine stöchiometrisch zusammengesetzte Niederschlag wird filtriert und mit Salzsäure vom Filter gelöst, die Lösung mit einem gemessenen Überschuß an 0,1 m-Titriplex<sup>R</sup> versetzt und nach Einstellen des pH-Wertes 10 mit Ammoniak-Ammonchlorid-Puffer das nicht verbrauchte Titriplex<sup>R</sup> mit 0,1 m-Magnesiumsulfatlösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indikator zurücktitriert. Bei sehr geringen Phosphatmengen erübrigt sich die indirekte Titration nach Auflösen des Niederschlages. Wegen der Neigung des Magnesiumammoniumphosphats, übersättigte Lösungen zu bilden, kann im Mikrobereich direkt mit Titriplex<sup>R</sup> titriert werden.

Nahezu gleichzeitig entwickelten De LORENZI und ALDROVANDI<sup>46)</sup> eine Variante des beschriebenen Verfahrens, indem sie das Phosphat mit einem abgemessenen Überschuß 0,1 m-Magnesiumlösung in ammoniakalischer Lösung fällten und die nicht zur Fällung verbrauchte Mg-Menge im Filtrat mit Titriplex<sup>R</sup> bestimmten.

Die Genauigkeit beider Verfahren hängt davon ab, ob der zur Bestimmung herangezogene Niederschlag stöchiometrisch zusammengesetzt ist. Es ist bekannt, daß die Magnesiumammoniumphosphatfällung in Gegenwart von Fremdmetallionen nicht rein erhalten wird. Der Zusatz von 2 m-Titriplex<sup>R</sup> vor der Fällung kann nur die schädliche Wirkung der Calcium-Ionen ausschalten. Andere Störmöglichkeiten, insbesondere durch Eisen, Aluminium und Titan, bleiben bestehen. Eine Maskierung dieser Metalle kann durch Zitronensäure erfolgen. Erfahrungsgemäß kann ein reiner Niederschlag aber auch auf diese Weise nur durch - unter Umständen mehrmaliges - Umfällen erreicht werden. Besonders störend sind

bei der Titration Spuren von Eisen, nicht weil sie einen Mehrverbrauch an Titriplex<sup>R</sup> hervorrufen, sondern weil sie mit dem Indikator Erio-T einen stabilen Komplex bilden und auf diese Weise die Endpunktserkennung der Titration erschweren.

Diese Schwierigkeiten haben uns dazu veranlaßt, die chelatometrische Bestimmung des Phosphats nur in reinen Lösungen durchzuführen. Sofern die Analysenlösung störende Kationen enthielt, wurde sie durch einen stark sauren Kationenaustauscher davon befreit.

Das Verfahren erfaßt in der Makroausführung bequem 40 - 200 mg  $P_2O_5$  pro Einzelbestimmung und ist damit für die Untersuchung von imprägnierten Holzproben nicht empfindlich genug. Die Mikroausführung unter Verwendung von 0,01 m-Maßlösungen gestattet, ca. 2 - 7 mg  $P_2O_5$  pro Einzelbestimmung zu erfassen. Diese Empfindlichkeit reicht für die gestellte Aufgabe aus. Wegen der Neigung des Magnesiumammoniumphosphats, übersättigte Lösungen zu bilden, gelang es jedoch nicht, so kleine Phosphatmengen mit hinreichender Genauigkeit abzuscheiden, so daß die Mikromethode nur im Anschluß an die Fällung einer größeren Phosphatmenge bei nachfolgender Verdünnung der Lösung erprobt werden konnte.

Analysenvorschrift:

Reagenzien:

Magnesium-Fällungslösung: 50 g Magnesiumchlorid  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  und 100 g Ammoniumchlorid werden in Wasser gelöst und nach Zugabe eines Tropfens Methylorange-Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert und auf 1000 ml aufgefüllt. Die Lösung muß ggf. am folgenden Tage filtriert werden und ist dann gebrauchsfertig und haltbar.

Ammoniumacetat

Phenolphthalein, 0,1 %, alkoholisch

konz.  $NH_3$ -Lösung:

Waschflüssigkeit: ca. 1 n- $NH_3$ -Lösung mit einem Gehalt von 2 - 3 % Ammoniumnitrat.

ca. 1 n-Salzsäure

Indikator-Puffer-Tabletten Merck

Pufferlösung pH 10: 35 g Ammoniumchlorid werden in 285 ml konz. Ammoniak (d = 0,90) eingetragen und zu 500 ml gelöst.

Ionenaustauscher I Merck (stark saurer Kationenaustauscher)

Maßlösungen 0,1 m-Titriplex<sup>R</sup>  
0,01 m-Titriplex<sup>R</sup>  
0,1 m- $MgSO_4$

### Ausführung

Die schwach saure Fällungslösung, deren Volumen etwa 150 ml betragen soll, wird mit 20 ml der Magnesium-Fällungslösung und 5 g Ammoniumacetat versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt. Zu der heißen Lösung wird ca. 1 n-Ammoniak tropfenweise zugefügt, bis eine Trübung entsteht. Die Ammoniakzugabe wird unterbrochen und die Lösung 1 Minute gerührt, bis der Niederschlag kristallin geworden ist. Unter ständigem Rühren wird dann weiter Ammoniak bis zur bleibenden Rotfärbung der Lösung eingetropft. Nach völligem Abkühlen setzt man noch 20 ml konz. Ammoniak zu. Man läßt den Niederschlag mehrere Stunden - am besten über Nacht - absitzen und filtriert dann durch einen Porzellanfildertiegel A<sub>2</sub>. Der Niederschlag wird mit der angegebenen Waschflüssigkeit gewaschen, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe des Filtrats bei Prüfung mit Silbernitrat chloridfrei ist. Der Niederschlag wird dann mit 10 ml ca. 1 n-HCl vom Filter gelöst und das Filtrat mit Hilfe eines Fildertopfes nach Witt gesammelt. Es wird gründlich mit Wasser nachgewaschen.

Zur analytischen Bestimmung des Phosphats in dieser Lösung im Makrobereich fügt man 25 ml 0,1 m-Titriplex<sup>R</sup>-Lösung hinzu, neutralisiert mit Ammoniak, setzt 5 ml Puffer pH 10 und eine Indikator-Puffer-Tablette Merck zu und titriert mit 0,1 m-MgSO<sub>4</sub>-Lösung bis zum Umschlag von grün nach weinrot.

Enthält die Probe nur geringe Phosphatmengen (3 - 7 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/150 - 200 ml) kann direkt titriert werden. Die schwach salzsaure Probelösung wird mit Ammoniak neutralisiert, mit 5 ml Puffer und einer Indikator-Puffer-Tablette versetzt und sofort mit 0,01 m-Titriplex<sup>R</sup>-Lösung aus einer Mikrobürette bis zum Farbumschlag von rot nach grün titriert.

### Auswertung:

Bei der Makrobestimmung entspricht jeder ml der Differenz zwischen vorgegebener 0,1 m-Titriplex<sup>R</sup>-Lösung und verbrauchter 0,1 m-MgSO<sub>4</sub>-Lösung 7,098 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 9,497 mg PO<sub>4</sub> oder 3,098 mg P.

Entsprechend zeigt bei der Mikrobestimmung 1 ml 0,01 m-Titriplex<sup>R</sup>-Lösung 0,7098 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder 0,9497 mg PO<sub>4</sub> oder 0,3098 mg P an.

Enthält die zu untersuchende Lösung störende Kationen, insbesondere Calcium, Aluminium, Eisen oder Titan, ist es zweckmäßig, diese Metalle bereits vor der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats zu entfernen. Am sichersten gelingt dies mit einem stark sauren Kationenaustauscher. Wir verwendeten für unsere Untersuchungen den Ionenaustauscher I der Fa. Merck. Dieser Austauscher ist durch einen weiten pH-Anwendungsbereich (pH 4 - 14) hohe Austauschkapazität (4,5 mval/g) hohe Temperaturstabilität (bis 110°) und Stabilität gegenüber oxydierenden und reduzierenden Substanzen gekennzeichnet.

Zur Entfernung störender Schwermetalle aus phosphathaltigen Lösungen wurde im Anschluß an geeignete Aufschlußverfahren der pH-Wert mit Natronlauge oder Salzsäure auf 4,5 eingestellt und die Lösung auf die Austauschsäule gegeben. Nach Durchlauf wird die Säule fünfmal mit je 10 ml Wasser nachgewaschen. Nach dieser Operation liegt der Phosphatgehalt der Analysenlösung rein als o-Phosphorsäure vor und kann ohne Schwierigkeiten nach der angegebenen Vorschrift gefällt und analysiert werden. Der Ionenaustauscher wird mit 5 %iger Salzsäure regeneriert und anschließend chloridfrei gewaschen.

#### Beleganalysen:

Der Phosphatgehalt einer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Standardlösung mit einem Gehalt von 1 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /ml wurde bestimmt. 100 ml der Lösung wurden nach der angegebenen Vorschrift gefällt und der Phosphatgehalt durch indirekte Titration mit Titriplex<sup>R</sup>- und Magnesiumsulfatlösung bestimmt. Die Analysenergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammengestellt.

Zur Prüfung des Mikroverfahrens wurden 100 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, gelöst und auf 500 ml aufgefüllt. Jeweils 25 ml dieser Lösung, entsprechend einem Gehalt von 5 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wurden zur Einzelbestimmung verwendet. Die Analysenwerte finden sich in Tabelle 17.

Zur Erprobung des Verfahrens an einem praktischen Beispiel wurde der Phosphatgehalt eines salzartigen Flammenschutzmittels bestimmt. Zur Kontrolle standen einmal Angaben des Herstellers zur Verfügung, außerdem wurde der Phosphatgehalt nach v. LORENZ<sup>47)</sup> ermittelt.

Tabelle 16

Komplexometrische Phosphatbestimmung im Makromaßstab

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	ml 0,1 m- Titriplex gegeben	ml 0,1 m- MgSO <sub>4</sub> verbraucht	ml 0,1 m- Titriplex verbraucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden	relativer Fehler %
100	25	10,71	14,29	101,4	+ 1,4
100	25	11,02	13,98	99,2	- 0,8
100	25	10,88	14,12	100,2	+ 0,2
100	25	10,85	14,15	100,4	+ 0,4
100	25	10,97	14,03	99,6	- 0,4
		Mittel		100,16	

Tabelle 17

Komplexometrische Phosphatbestimmung im Mikromaßstab

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	ml 0,01 m- Titriplex verbraucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden	relativer Fehler %
5	7,065	5,008	+ 0,16
5	7,045	5,001	+ 0,02
5	7,025	4,980	- 0,40
5	7,060	5,005	+ 0,10
5	7,020	4,976	- 0,48
	Mittel	4,994	

Wegen des stark hygroskopischen Verhaltens der Probe erfolgte die Einwaage im verschlossenen Wägegglas. Das Material wurde in einen 100 ml Kjeldahlkolben überführt, mit 1 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt, dann zum Sieden erhitzt und zur Zerstörung des Netzmittels und des Farbstoffes gekocht, bis die Lösung farblos war. Nach Verkochen überschüssigen Peroxids wurde die erkaltete Lösung verdünnt, ihr pH-Wert mit ca. 1 n-Natronlauge gegen Spezialindikatorpapier auf ca. 4,5 eingestellt und in der beschriebenen Weise mit dem Ionenaustau-



scher von störenden Metallspuren befreit. Die Lösung wurde nach dem beschriebenen Analysenverfahren weiterverarbeitet und ihr Phosphatgehalt durch Rücktitration im Makromaßstab mit 0,1 Titriplex und 0,1 m  $MgSO_4$  bestimmt. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18

Komplexometrische Phosphatbestimmung in einem handelsüblichen Feuerschutzmittel

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Angabe d. Herstellers %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nach v. LORENZ <sup>47)</sup> %	Einwaage g	ml 0,1 m-Titriplex verbraucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden	relativer Fehler %
34,6	34,38	0,2841	13,81	98,07	34,52	+ 0,38
	34,39	0,2488	12,03	85,41	34,33	- 0,09
	34,31	0,2625	12,75	90,48	34,47	+ 0,23
		0,2673	13,01	92,33	34,54	+ 0,44
Mittel	34,39			Mittel	34,47	

Die Beleganalysen zeigen, daß das Verfahren mit sehr guter Genauigkeit zur Bestimmung des Phosphates benutzt werden kann. Wegen seiner geringen Empfindlichkeit ist es zur Untersuchung imprägnierter Holzproben nicht geeignet. Dagegen kann es zur Bestimmung des Phosphatgehaltes in Flammschutzmitteln herangezogen werden. Die umständliche Handhabung, der hohe Zeitbedarf und die Notwendigkeit, Metallionen aus der Lösung zu entfernen, sind ein Nachteil, der die Anwendbarkeit des Verfahrens ungünstig beeinflusst, insbesondere weil zwei andere Analysenmethoden die gestellte Aufgabe in kürzerer Zeit, mit geringerem Aufwand und mit gleicher Genauigkeit zu lösen gestatten.

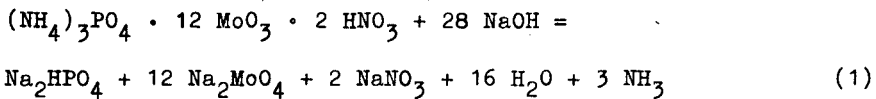
### 5.2.3 Titrimetrische Bestimmung mit Natronlauge nach Fällung als Ammoniummolybdatophosphat

Die Fällung und Abtrennung des Phosphats mit Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung ist ein Standardverfahren, die Bestimmung des Phosphats in derartigen Niederschlägen, auf verschiedene Weise der analytischen Aufgabe angepaßt, möglich. SONNENSCHNEIN<sup>48)</sup> und WOY<sup>49)</sup> führen das Ammoniummolybdatophosphat in Magnesiumpyrophosphat als Wägeform über, v. LORENZ<sup>47)</sup> fällt das Ammoniummolybdatophosphat unter genau definierten Bedingungen und wägt es direkt aus. Der Gedanke, den Ammoniumgehalt des Ammoniummolyb-

datophosphats durch Umsatz mit Natronlauge bekannten Gehaltes zu bestimmen, wurde von NEUMANN<sup>50)</sup> zu einem Analysenverfahren ausgearbeitet. Dieses Verfahren wurde von verschiedenen Autoren auf seine Genauigkeit überprüft. Während GREGERSEN<sup>51)</sup> und WOERNER<sup>52)</sup> nach dem Neumannschen Verfahren exakte Werte erhielten, äußerten später HEUBNER<sup>53)</sup> und JODDI<sup>54)</sup> Zweifel an der Genauigkeit der Methode. Aus diesem Grunde schien es notwendig, eine Nachprüfung des Verfahrens im Rahmen dieser Arbeit durchzuführen.

Das Prinzip des Analysenverfahrens besteht darin, daß das Phosphat in üblicher Weise in salpetersaurer Lösung als Ammoniummolybdatophosphat gefällt wird. Der Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt und mit Natronlauge bekannten Gehaltes in Dinatriumhydrogenphosphat und Natriummolybdat überführt. Das Phosphat wird durch Ermittlung der für diesen Umsatz notwendigen Menge an Natronlauge bestimmt.

Erfahrungsgemäß enthält der Niederschlag, wenn er unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen gefällt wird, eine konstante Menge Salpetersäure, die durch Natronlauge neutralisiert wird. Der Umsatz verläuft nach folgender schematischer Gleichung:



Für eine kleine Menge Phosphat wird eine große Menge Natronlauge verbraucht. Auf diese Weise ist es ohne besonderen Aufwand möglich, Phosphatmengen von 0,2 - 5 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  in einer Einzelbestimmung zu erfassen. Der günstige Umrechnungsfaktor hat außerdem den Vorteil, daß geringe Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Niederschlages auf die Genauigkeit des Ergebnisses ohne Einfluß bleiben.

Der Umsatz entsprechend Formel (1), insbesondere die Vertreibung des freigesetzten Ammoniaks, verläuft auch in der Siedehitze langsam, so daß eine direkte Titration mit Natronlauge wegen der schleppenden Endpunkteinstellung nicht möglich ist. Stattdessen wird dem Niederschlag überschüssige 0,1 n-Natronlauge zugesetzt und bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht. Anschließend wird die gleiche Menge 0,1 n-Salzsäure zugefügt und zur Vertreibung des Kohlendioxids nochmals aufgekocht. Der Überschuß an Salzsäu-

re wird durch 0,05 n-Natronlauge zurückgemessen.

Zur Wahl des richtigen Indikators für diese Titration führt folgende Überlegung: Entsprechend Gleichung (1) wird auf das sekundäre Natriumphosphat titriert. Die  $H^+$ -Ionenaktivität einer sekundären Phosphatlösung errechnet sich als arithmetisches Mittel der zweiten und dritten Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure;

$$k_2 = 10^{-6,7} \quad k_3 = 10^{-12,44} \quad \text{zu } k = 10^{-9,6}$$

das heißt, es sind Indikatoren zu wählen, deren Umschlagsbereich möglichst eng beim pH-Wert 9,6 liegt. Für den vorliegenden Fall kommen Phenolphthalein (Umschlagsintervall pH 8,2 - 10,0) und Thymolphthalein (Umschlagsintervall pH 9,3 - 10,5) in Frage. Da der Umschlag des Phenolphthaleins von farblos nach rot optisch günstiger ist als der Umschlag des Thymolphthaleins von farblos nach blau, wurde für die Untersuchungen ausschließlich Phenolphthalein als Indikator verwendet.

#### Analysenvorschrift

##### Reagenzien:

Ammoniumnitrat p.A.  
konz. Schwefelsäure p.A.

Ammoniummolybdatlösung 4 %: 20g fein zerriebenes Ammoniumheptamolybdat p.A. werden in 500 ml Wasser von 40 - 50°C gelöst, in brauner Flasche aufbewahrt und bei etwaiger Abscheidung von Molybdänsäure vor Gebrauch filtriert.

Phenolphthalein, 1 %ig alkoholisch  
Maßlösungen: 0,1 n-NaOH  
0,1 n-HCl  
0,05 n-NaOH

##### Ausführung:

Die neutrale Probelösung, die 0,2 - 5 mg  $P_2O_5$  in 25 ml enthalten kann und am bequemsten ca. 1 mg  $P_2O_5$  enthält, wird in einem 100 ml Weithals-Erlenmeyerkolben mit 4 g Ammoniumnitrat und 1 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird erhitzt bis die ersten Dampfblasen entweichen und in einem Guß unter Umschwenken, ohne daß die Gefäßwand mit der Fällungslösung in Berührung kommt, mit 10 ml 4 %iger Ammoniummolybdatlösung gefällt. Man läßt die Fällung in zwei Stunden auf Zimmertemperatur abkühlen und saugt sie dann durch einen Filtertrichter nach Hirsch, dessen Siebplatte einen Durchmesser von 12,5 mm haben soll, unter

Verwendung zweier Filterblättchen (Schleicher u. Schüll 595) Durchmesser 12,5 und 15 mm. Niederschlag und Fällungsgefäß werden mit Eiswasser säurefrei gewaschen. Da der Niederschlag geringfügig wasserlöslich ist, soll für die Operation nicht mehr Wasser als notwendig verbraucht werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird samt Filterblättchen in das Fällungsgefäß zurückgegeben und die Trichterwand abgespült. Der reine Niederschlag wird mit 20 ml 0,1 n-NaOH 10 - 15 Minuten zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht. Anschließend setzt man 20 ml 0,1 n-HCl und einen Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu und kocht nochmals auf. Die siedende Lösung wird am besten unter Verwendung einer elektrischen Heizplatte mit Magnetrührer mit 0,05 n-NaOH bis zum bleibenden Farbumschlag nach Rot titriert.

#### Auswertung:

Unter den gewählten Bedingungen entspricht 1 ml 0,05 n-NaOH 0,127 mg  $P_2O_5$  oder 0,1699 mg  $PO_4$  oder 0,05544 mg P.

#### Beleganalysen:

Der Phosphatgehalt einer  $KH_2PO_4$ -Standardlösung mit einem Gehalt von 0,1 mg  $P_2O_5$ /ml wurde bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 19 zusammengestellt.

Weiterhin wurde der Phosphatgehalt eines salzartigen Flamm-  
schutzmittels mit dieser Methode bestimmt, und zwar wurde das gleiche Schutzmittel gewählt, dessen Analysendaten bereits in Tabelle 18 angegeben sind. Zu diesem Zweck wurden 4,335 g des Salzes in 1 l Wasser gelöst, jeweils 10 ml dieser Lösung auf 100 ml verdünnt und 10 ml der Verdünnung direkt zur Einzelbestimmung verwendet. Die Untersuchungsergebnisse finden sich in Tabelle 20.

Nachdem der Phosphatgehalt der Schutzmittellösung auf diese Weise genau bestimmt worden war, wurden Versuche zur Bestimmung der Schutzmittelmenge an getränkten Holzproben vorgenommen. Jeweils 10 ml der im vorstehenden Abschnitt untersuchten Schutzmittellösung wurden in Quarztiegeln auf 3 g gespäntes Fichtenholz gegeben und eingetrocknet. Die Proben wurden noch zweimal mit je 10 ml Wasser getränkt, um ein besseres Einziehen des Schutzmittels zu ermöglichen. Die Proben wurden dann in einem Soxhlet-

Tabelle 19

Titrimetrische Phosphatbestimmung mit Natronlauge in reiner Lösung

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	ml 0,05 n-NaOH verbraucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden	relativer Fehler %
0,500	3,915	0,497	- 0,6
0,500	3,875	0,492	- 1,6
0,500	3,865	0,491	- 1,8
0,500	3,950	0,502	+ 0,4
0,500	3,925	0,598	- 0,4
	Mittel	0,496	-
1,000	7,87	0,999	- 0,1
1,000	7,84	0,996	- 0,4
1,000	7,94	1,008	+ 0,8
1,000	7,89	1,002	+ 0,2
1,000	7,85	0,997	- 0,3
	Mittel	1,000	-
2,000	15,80	2,007	+ 0,4
2,000	15,89	2,018	+ 0,9
2,000	15,70	1,994	- 0,3
2,000	15,71	1,995	- 0,25
2,000	15,74	1,999	- 0,05
	Mittel	2,002	-

Tabelle 20

Titrimetrische Phosphatbestimmung mit Natronlauge in einem handelsüblichen Flammschutzmittel

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Angabe d. Her- stellers %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nach v. LORENZ 47) %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> komple- xome- trisch %	Einwaage pro Ein- zelbe- stimmung mg	ml 0,05 n-NaOH ver- braucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ge- funden	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ge- funden
34,6	34,39	34,47	4,335	11,73	1,490	34,38
			4,335	11,70	1,486	34,28
			4,335	11,73	1,490	34,38
					Mittel	34,35

Extraktor mit Wasser 2 Stunden extrahiert. Der Extrakt wurde mit 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt und bis zum Auftreten der ersten  $\text{SO}_3$ -Nebel eingedampft. Auf diese Weise wurden die im Verlaufe der Extraktion ausgewaschenen Holzinhaltsstoffe sicher zerstört und unter der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure verkohlt. Die abgekühlte Lösung wurde unter der nötigen Vorsicht mit 75 ml Wasser verdünnt und in einen 250 ml Meßkolben filtriert. Im allgemeinen war die so gewonnene Analysenlösung völlig farblos. 25 ml dieser Probe wurden nach der angegebenen Vorschrift analysiert. Die Analysenwerte sind in Tabelle 21 eingetragen.

Tabelle 21

Titrimetrische Phosphatbestimmung mit Natronlauge in schutzmittelgetränkten Holzproben

mg $\text{P}_2\text{O}_5$ aus Schutzmittel gegeben	ml 0,05 n-NaOH verbraucht	mg $\text{P}_2\text{O}_5$ gefunden	relativer Fehler %
1,489	11,69	1,484	- 0,34
	11,70	1,486	- 0,20
	11,61	1,474	- 1,00
	12,03	1,528	+ 2,62
	12,02	1,527	+ 2,55
	11,79	1,497	+ 0,54
	12,00	1,524	+ 2,35
	11,63	1,477	- 0,81
	11,72	1,488	- 0,07
	11,83	1,502	+ 0,87
	Mittel	1,499	-

Die in Tabelle 19 mitgeteilten Beleganalysen zeigen, daß das Verfahren sehr exakt den Phosphatgehalt reiner Lösungen zu bestimmen gestattet. Die Fehler sind symmetrisch verteilt, so daß dem Verfahren in der angegebenen Ausführungsform kein systematischer Fehler anhaftet. Die größte Abweichung eines Einzelwertes beträgt - 1,8 %. Dieser Fehler trat bei einer Bestimmung von 0,500 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ , also im Grenzbereich des Verfahrens auf.

Aus Tabelle 20 geht hervor, daß der Phosphatgehalt von Holzschutzmittellösungen nach dieser Methode sehr genau bestimmt werden kann. Charakteristische Bestandteile salzartiger Holzschutzmittel, wie Hydrogenfluoride, Netzmittel, Farbstoffe und korrosionsverhindernde Zusätze wirken auf das Verfahren nicht störend ein. Ebenso konnte der Phosphatgehalt von Holzproben, die mit Schutzmittellösung imprägniert worden waren, mit befriedigender Genauigkeit ermittelt werden. Bei der Beurteilung der Fehler ist zu berücksichtigen, daß auch die Fehlerquellen aus der Vorbereitung der Proben und der Extraktion das Endergebnis beeinflussen und die Genauigkeit gegenüber den Resultaten an analysenreinen Phosphatlösungen und Schutzmittellösungen mit größerer Unsicherheit behaftet ist.

Gegenüber der komplexometrischen Phosphatbestimmung besitzt das vorliegende Verfahren den Vorteil einfacherer Handhabung, geringerer Störanfälligkeit und höherer Empfindlichkeit, Eigenschaften, die es für die Untersuchung von Flammschutzmitteln und insbesondere von damit imprägnierten Hölzern besonders geeignet erscheinen lassen.

### Störungen

Es darf nicht übersehen werden, daß auch bei diesem Verfahren Störungen möglich sind. Ionen, die die Fällung des Ammoniummolybdatophosphats beeinträchtigen, dürfen nicht anwesend sein. Derartige Störungen sind bekannt von Chloriden, Kieselsäure, Arsensäure und einigen organischen Säuren, insbesondere Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure.

Im Verlauf der vorliegenden Untersuchungen hat sich ergeben, daß auch andere Ionen die Reaktion stören können. Bei der Untersuchung von feuergeschützten Hölzern sind dabei besonders die insektizid und fungizid wirksamen anorganischen Holzschutzsalze hinsichtlich ihrer Störmöglichkeit zu berücksichtigen. Diese Schutzmittel bestehen vorwiegend aus Fluoriden, Hydrogenfluoriden, Silicofluoriden und Boraten in Form leichtlöslicher Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisalze.

Um diese Einflüsse näher zu studieren, wurde der Phosphatgehalt einer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Standardlösung, die mit steigenden Mengen an Fluor, gegeben als Natriumfluorid und Magnesiumsilicofluorid, sowie Bor, gegeben als Natriumtetraborat, versetzt wurde, bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22

Titrimetrische Phosphatbestimmung mit Natronlauge  
bei Gegenwart von Fremdionen

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	mg F gegeben als NaF	Verhältnis P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : F	ml 0,05 n-NaOH verbraucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden	relativer Fehler %
1,25	0,125	1 : 0,1	9,83	1,248	- 0,16
1,25	0,125	1 : 0,1	9,85	1,251	+ 0,08
1,25	0,625	1 : 0,5	9,80	1,244	- 0,48
1,25	0,625	1 : 0,5	9,83	1,248	- 0,16
1,25	1,25	1 : 1	9,87	1,254	+ 0,32
1,25	1,25	1 : 1	9,87	1,254	+ 0,32
1,25	2,50	1 : 2	9,82	1,247	- 0,24
1,25	2,50	1 : 2	9,83	1,248	- 0,16
mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	mg F gegeben als MgSiF <sub>6</sub>	Verhältnis P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : F	ml 0,05 n-NaOH verbraucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden	relativer Fehler %
1,000	0,50	1 : 0,5	7,85	0,997	- 0,3
1,000	0,50	1 : 0,5	8,00	1,016	+ 1,6
1,000	2,50	1 : 2,5	8,52	1,082	+ 8,2
1,000	2,50	1 : 2,5	9,42	1,196	+ 19,6
1,000	5,00	1 : 5	10,58	1,344	+ 34,4
1,000	5,00	1 : 5	9,70	1,232	+ 23,2
1,000	10,00	1 : 10	11,55	1,467	+ 46,7
1,000	10,00	1 : 10	12,20	1,549	+ 54,9
1,000	25,00	1 : 25	12,71	1,616	+ 61,4
1,000	25,00	1 : 25	11,83	1,502	+ 50,2
mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	mg B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gegeben als Na <sub>4</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Verhältnis P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ml 0,05 n-NaOH verbraucht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden	relativer Fehler %
1,000	0,50	1 : 0,5	7,85	0,997	- 0,3
1,000	0,50	1 : 0,5	7,86	0,998	- 0,2
1,000	1,00	1 : 1	7,89	1,002	+ 0,2
1,000	1,00	1 : 1	7,87	1,000	± 0,0
1,000	5,00	1 : 5	7,88	0,998	- 0,2
1,000	10,00	1 : 10	7,87	0,999	- 0,1
1,000	10,00	1 : 10	7,89	1,002	+ 0,2
1,000	25,00	1 : 25	7,85	0,997	- 0,3
1,000	25,00	1 : 25	7,89	1,002	+ 0,2



Die in Tabelle 22 angegebenen Analysendaten zeigen, daß das Verfahren durch Fluoridionen bis zum zweifachen Überschuß nicht beeinträchtigt wird. Ebensowenig stören Borate bis zum 25-fachen Überschuß. Starke Störungen werden dagegen durch  $\text{SiF}_6^{--}$ -Ionen verursacht. Bereits bei einem Verhältnis  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{F}$  (gegeben als  $\text{MgSiF}_6$ ) von 1 : 0,5 ist der Umschlagspunkt der Titration schlep-pend, größere Mengen an Silicofluorid-Ionen bewirken einen erheblichen Mehrverbrauch an Natronlauge, der beim Verhältnis  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{F}$  von 1 : 25 über 60 % ausmachen kann. Vor Anwendung des Verfahrens müssen Silicofluoride daher abgetrennt werden. Mit Erfolg kann man sich dazu der leichten Flüchtigkeit der Fluorokieselsäure bedienen. Gemische aus  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , im gleichen  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{F}$ -Verhältnis wie in Tabelle 22 angegeben, wurden in einer Platinschale unter Zusatz von 1 ml konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten der ersten  $\text{SO}_3$ -Nebel eingedampft und erneut analysiert. Die Analysendaten finden sich in Tabelle 23.

Tabelle 23

Titrimetrische Phosphatbestimmung mit Natronlauge bei Gegenwart von Silicofluoriden nach Abrauchen mit Schwefelsäure

mg $\text{P}_2\text{O}_5$ gegeben	mg F gegeben als $\text{MgSiF}_6$	Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{F}$	ml 0,05 n-NaOH verbraucht	mg $\text{P}_2\text{O}_5$ gefunden	relativer Fehler %
1,000	0,50	1 : 0,5	7,85	0,997	- 0,3
1,000	0,50	1 : 0,5	7,83	0,994	- 0,6
1,000	2,50	1 : 2,5	7,90	1,003	+ 0,3
1,000	2,50	1 : 2,5	7,94	1,009	+ 0,9
1,000	5,00	1 : 5,0	7,88	1,001	+ 0,1
1,000	5,00	1 : 5,0	7,89	1,002	+ 0,2
1,000	10,00	1 : 10	7,84	0,993	- 0,7
1,000	10,00	1 : 10	7,82	0,993	- 0,7
1,000	25,00	1 : 25	7,83	0,995	- 0,5
1,000	25,00	1 : 25	7,85	0,997	- 0,3
			Mittel	0,9987	-

Die Ergebnisse in Tabelle 23 zeigen, daß Silicofluoride, auch wenn sie im Überschuß, entsprechend einem Verhältnis  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{F}$  von 1 : 25, vorliegen, durch einmaliges Eindampfen mit Schwefelsäure so weitgehend entfernt werden, daß sie auf eine nachfolgende Bestimmung des Phosphats keinen Einfluß mehr haben.

Bei der Untersuchung dämmschichtbildender Flammenschutzmittel auf ihren Phosphatgehalt wurde festgestellt, daß auch Titansalze die hier beschriebene Phosphatbestimmung störend beeinflussen können. Wenn auch diese Störung nur bei einer bestimmten Schutzmittelgruppe, nämlich den mit Titanweiß pigmentierten dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln auftreten kann und auch nur nach einem bestimmten Aufschlußverfahren, das  $\text{TiO}_2$  in Titanylsalze überführt, möglich ist, sollten doch Ausmaß und Wirkung dieser Störmöglichkeit näher untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden der  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Standardlösung steigende Mengen einer schwefelsauren Titanylsulfatlösung bekannten Gehaltes zugefügt und der Phosphatgehalt dieser Gemische bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 24 eingetragen.

Tabelle 24

Titrimetrische Phosphatbestimmung mit Natronlauge bei Gegenwart von Titanylverbindungen

mg $\text{P}_2\text{O}_5$ gegeben	mg $\text{TiO}_2$ gegeben als $\text{TiOSO}_4$	Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$	ml 0,05 n-NaOH verbraucht	mg $\text{P}_2\text{O}_5$ gefunden	Fehler %
1,000	0,01	1 : 0,01	7,86	0,998	- 0,2
1,000	0,01	1 : 0,01	7,89	1,001	+ 0,1
1,000	0,05	1 : 0,05	7,89	1,002	+ 0,2
1,000	0,05	1 : 0,05	7,85	0,997	- 0,3
1,000	0,1	1 : 0,1	7,83	0,994	- 0,6
1,000	0,1	1 : 0,1	7,87	1,000	+ 0,2
1,000	0,5	1 : 0,5	7,43	0,944	- 5,6
1,000	0,5	1 : 0,5	7,46	0,947	- 5,3
1,000	1,0	1 : 1	7,32	0,923	- 7,1
1,000	2,0	1 : 2	6,10	0,775	- 22,5
1,000	2,0	1 : 2	6,46	0,820	- 18,0

Die Phosphatbestimmung wird bis zu einem Mengenverhältnis  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2$  von 1 : 0,1 nicht merklich beeinträchtigt. Liegen dagegen höhere Mengen  $\text{TiO}^{++}$ -Ionen vor, entstehen erhebliche Minusfehler.

Zur Beseitigung dieser Störung wurden verschiedene Versuche unternommen, die jedoch nicht die erwünschten Ergebnisse erbrachten. Eine Trennung mit Ionenaustauschern war nicht möglich, da bei dem für den Austausch notwendigen pH-Wert  $> 4$  das Titanoxidsulfat bereits hydrolysierte und zu befürchten war, daß Phosphat mitgerissen wurde. Die Abtrennung des Titans in schwefelsaurer Lösung mit Nitrosophenylhydroxylamin (Cupferron) gestattet zwar, das Titan quantitativ aus der Lösung zu entfernen, das phosphathaltige Filtrat wird dadurch jedoch so stark mit überschüssigem Fällungsmittel und Waschflüssigkeit verunreinigt, daß eine direkte Phosphatbestimmung darin nicht mehr möglich ist. Im Hinblick auf die Tatsache, daß das Titan in dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln nur in Form des unlöslichen  $TiO_2$  vorkommt, wurden keine weiteren Versuche zur Titan-Phosphat-Trennung unternommen. Durch Auswahl eines geeigneten Aufschlußverfahrens, wie Extraktion mit Wasser oder Aufschluß mit Schwefelsäure-Salpetersäure bei Abwesenheit von Fluoriden, kann verhindert werden, daß Titandioxid gelöst wird. Damit entfällt die beschriebene Störmöglichkeit.

#### 5.2.4 Die Phosphatbestimmung mit Vanadat-Molybdat-Reagenz

Von den verschiedenen möglichen Verfahren zur Phosphatbestimmung ist für die vorliegende Aufgabe die kolorimetrische Auswertung der Phosphovanadatmolybdänsäurefärbung am vorteilhaftesten, da sie Genauigkeit mit einfacher Handhabung verbindet.

Das Verfahren geht zurück auf eine Beobachtung von MISSON<sup>55</sup>). Fügt man zu einer angesäuerten Mischung einer Vanadatlösung und einer Molybdatlösung ortho-Phosphat, entsteht eine Gelbfärbung, deren Intensität von der Phosphatkonzentration abhängt. Nach neueren Anschauungen (THOMPSON<sup>56</sup>) wird diese Färbung durch Phosphovanadatmolybdänsäure  $H_3PO_4 \cdot VO_3 \cdot 11 MoO_3$  herbeigeführt, jedoch ist die genaue Konstitution der Verbindung noch umstritten.

Unumstritten ist dagegen die analytische Anwendbarkeit dieser Reaktion. Während die Arbeit von MISSON<sup>55</sup>) nur Hinweise auf das Verfahren und noch keine Beleganalysen enthält, wurde in der Folgezeit die Eignung der Methode für verschiedene Anwendungsbereiche geprüft. Insbesondere über die Phosphatbestimmung im Stahl auf diesem Wege wurden zahlreiche Arbeiten veröffentlicht (G. BOGATZKI<sup>57</sup>).

W.M. MURRAY und S.E.Q. ASHLEY<sup>58)</sup>, R.E. KITSON und M.G. MELLON<sup>59)</sup>, K.P. QUINLAN und M.S. de SESA<sup>60)</sup>, W.T. ELWELL und H.N. WILSON<sup>61)</sup>. Die Anwendung des Verfahrens in der Agrikulturchemie beschreiben KOENIG<sup>62)</sup>, HANSON<sup>63)</sup>, RAUTERBERG<sup>64)</sup>, SCHEFFER und PAJENKAMP<sup>65)</sup>.

Zur Untersuchung dämmschichtbildender Flammschutzmittel wurde das Verfahren bisher nicht herangezogen, so daß eine Nachprüfung, insbesondere im Hinblick auf die speziellen Anwendungsbedingungen und Störmöglichkeiten, erforderlich ist.

Vor Ausarbeitung des Analysenverfahrens sollen die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten kolorimetrischer Meßverfahren kurz zusammengefaßt werden:

Dringt in eine Lösung Licht der Intensität  $I_0$  ein und wird die Lichtintensität beim Durchtritt durch die Lösung infolge Absorption auf den Wert  $I$  geschwächt, gelten folgende Definitionen:

$$(2) \quad \frac{I}{I_0} = T \quad \text{Durchlässigkeit oder Transparenz}$$

$$(3) \quad 1 - \frac{I}{I_0} = A \quad \text{Absorption}$$

$$(4) \quad \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = E \quad \text{Extinktion}$$

$T$  ist also der durchgelassene,  $A$  der absorbierte Anteil der ursprünglich eingetretenen Lichtenergie. Ihre Summe ist definitionsgemäß gleich 1. Transparenz und Absorption werden häufig mit 100 multipliziert und in % angegeben. Ihre Summe ist dann gleich 100.

Den Zusammenhang zwischen Schichtdicke eines optischen Mediums und der Intensitätsschwächung des durchtretenden Lichtes gibt das Lambertsche Gesetz an. Es besagt, daß die Energie  $I$  des durchgelassenen Lichtes mit zunehmender Schichtdicke  $d$  nach einer Exponentialfunktion abnimmt.

$$(5) \quad I = I_0 \cdot e^{-k' \cdot d}$$

$$(6) \quad = -\ln \frac{I}{I_0} = k' \cdot d$$

$$(7) \quad = -\log \frac{I}{I_0} = k \cdot d$$

Den Proportionalitätsfaktor  $k'$  nennt man den natürlichen Extinktionsmodul, drückt man den gesetzmäßigen Zusammenhang mit dekadischen Logarithmen aus, ergibt sich der dekadische Extinktionsmodul  $k$ . Die Extinktionsmoduln sind charakteristische Größen für bestimmte Lösungen. Sie sind temperaturabhängig.

Zwischen dem Extinktionsmodul  $k$  und der Konzentration  $c$  eines gefärbten Ions in Lösung besteht in vielen Fällen eine lineare Beziehung, die das Beersche Gesetz wiedergibt:

$$(8) \quad k = \xi \cdot c$$

Durch Einsetzen in (4) und (7) ergibt sich daraus die Beziehung

$$(9) \quad E = \log \frac{I_0}{I} = \xi \cdot c \cdot d,$$

die man als Lambert-Beersches Gesetz bezeichnet. Es besagt, daß die Extinktion einer gefärbten Lösung direkt der Schichtdicke und der Konzentration des färbenden Ions proportional ist. Die Schichtdicke  $d$  wird üblicherweise in  $\text{cm}$ , die Konzentration  $c$  in  $\text{Mol/l}$  angegeben. Der Proportionalitätsfaktor  $\xi$  wird dann als molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bezeichnet. Er stellt für das gelöste Ion eine charakteristische Größe dar und ist theoretisch weder von  $c$  noch von  $d$  abhängig. In der Praxis gilt diese Beziehung nicht streng. Für die Durchführung eines kolorimetrischen Meßverfahrens ist zu fordern, daß die Abweichung vom Lambert-Beerschen-Gesetz innerhalb enger Grenzen bleibt.

Das Lambert-Beersche-Gesetz bildet die Voraussetzung für die Möglichkeit, Konzentrationen charakteristisch gefärbter Ionen in Lösungen zu bestimmen. Die Extinktion kann mit geeigneten Photometern gemessen werden, die Schichtdicke läßt sich festlegen, der molare dekadische Extinktionsmodul kann mittels Extinktionsmessungen an Lösungen bekannter Konzentration des betreffenden Ions errechnet werden. Ergibt sich dabei eine Abweichung vom linearen Verlauf, kann der Extinktionskoeffizient unter Festlegung der Schichtdicke  $1 \text{ cm}$  errechnet werden nach

$$(10) \quad \xi = \frac{d \cdot E}{c}$$

Die beste Übersicht über die Gültigkeit des Lambert-Beerschen-Gesetzes für einen weiten Konzentrationsbereich eines bestimmten Ions ergibt die graphische Darstellung, aus der auch  $\xi$  graphisch

Für die Durchführung jeder kolorimetrischen Bestimmung ist weiterhin die Festlegung der Wellenlänge für die Messung von entscheidender Bedeutung. Die Messung soll grundsätzlich bei einer Wellenlänge erfolgen, die der Färbung der Lösung komplementär ist, d. h. im Meßbereich soll die Durchlässigkeit der Lösung ein Minimum besitzen. Das Durchlässigkeitspektrum der Phosphovanadatomolybdänsäurelösung wurde aufgenommen. Zu diesem Zweck wurde eine 2,5 mg  $P_2O_5$ /25 ml enthaltende Phosphatstandardlösung mit 30 ml Vanadat-Molybdat-Reagenz versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Als Blindwert wurden 30 ml Reagenz auf 100 ml aufgefüllt. Die Absorption der Probelösung in 1 cm Schicht wurde im Wellenlängenbereich 350 - 600 nm im Zeiss-Spektralphotometer mit Quarzmonochromatoren bei 20°C gemessen. Zur Registrierung diente ein Sekundärelektronenvervielfacher. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Die graphische Darstellung dieser Zusammenhänge ist in Abb. 6 und 7 gegeben. Aus Abb. 7 ist ersichtlich, daß das Minimum der Durchlässigkeit an der Grenze zum ultravioletten Wellenlängenbereich liegt. Für die beabsichtigten Untersuchungen kommt daher der Wellenlängenbereich bis 450 nm in Frage.

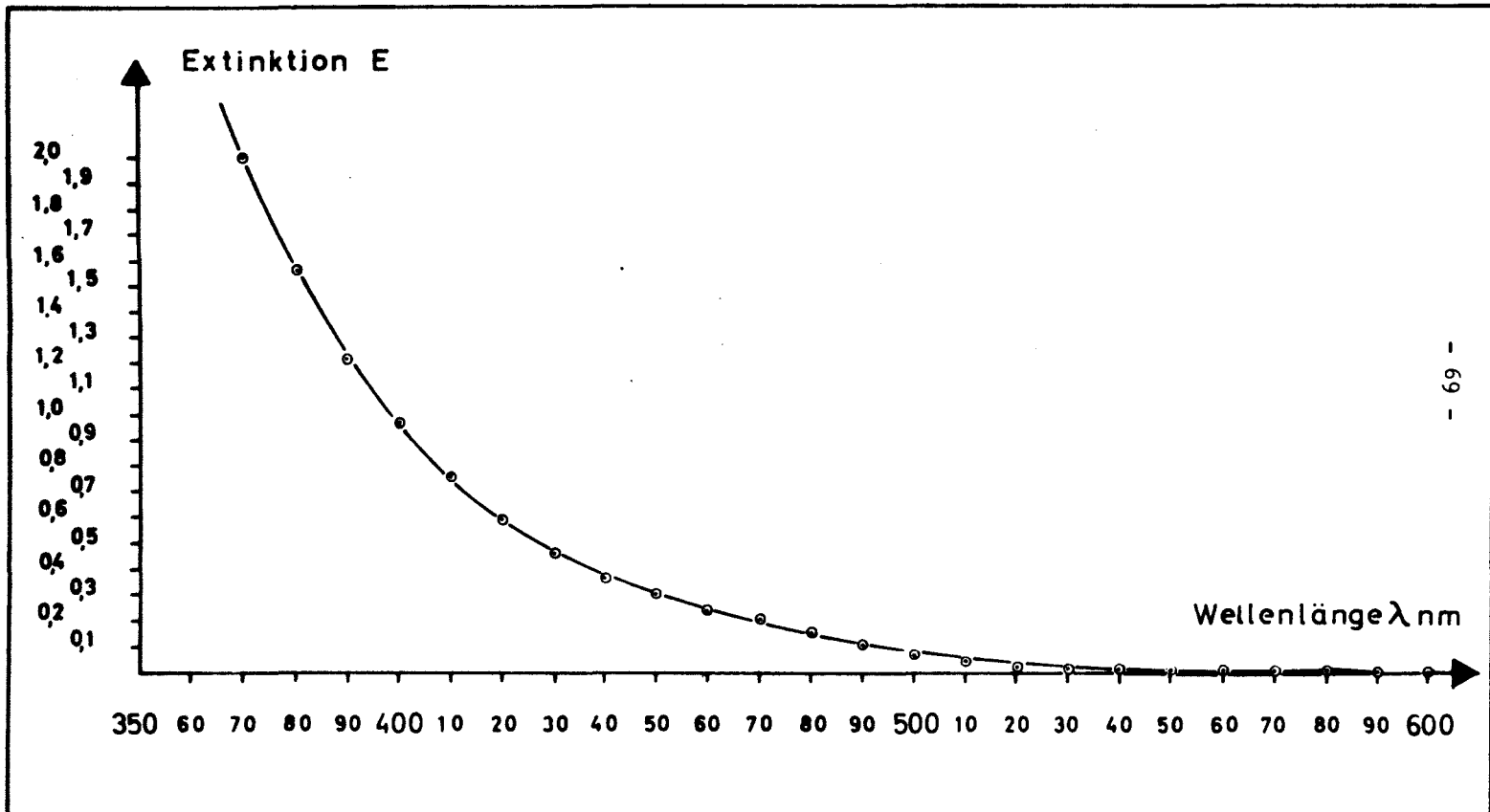
Bei der Benutzung von Filterphotometern, die mit einer Quecksilberdampfampe ausgestattet sind, wird man die Messung bei 436 nm, der Wellenlänge der intensitätsstarken blauen Quecksilberlinie, durchführen. Um unsere Ergebnisse, die mit einem Spektralphotometer erhalten wurden, auch den Benutzern anderer Photometer zugänglich zu machen, haben wir ausschließlich bei 436 nm gearbeitet.

Voraussetzung für die Anwendung eines kolorimetrischen Meßverfahrens ist, daß die untersuchte Färbung weitgehend das Lambert-Beer'sche-Gesetz erfüllt. Zur Überprüfung des Verfahrens in dieser Hinsicht wurden steigende Phosphatmengen von 0,1 - 10 mg  $P_2O_5$  mit je 30 ml Vanadat-Molybdat-Reagenz auf 100 ml aufgefüllt und bei 20°C in 5 und 1 cm Schichtdicke im Spektralphotometer bei 436 nm gegen eine Vergleichslösung mit 30 ml Reagenz in 100 ml kolorimetriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 angegeben und in Abb. 8 und 9 graphisch dargestellt. Abb. 8 und 9 dienen auch als Eichkurve für die Auswertung.

Tabelle 25

Abhängigkeit der Extinktion und Transparenz einer Phosphovanadatomolybdänsäurelösung von der Wellenlänge

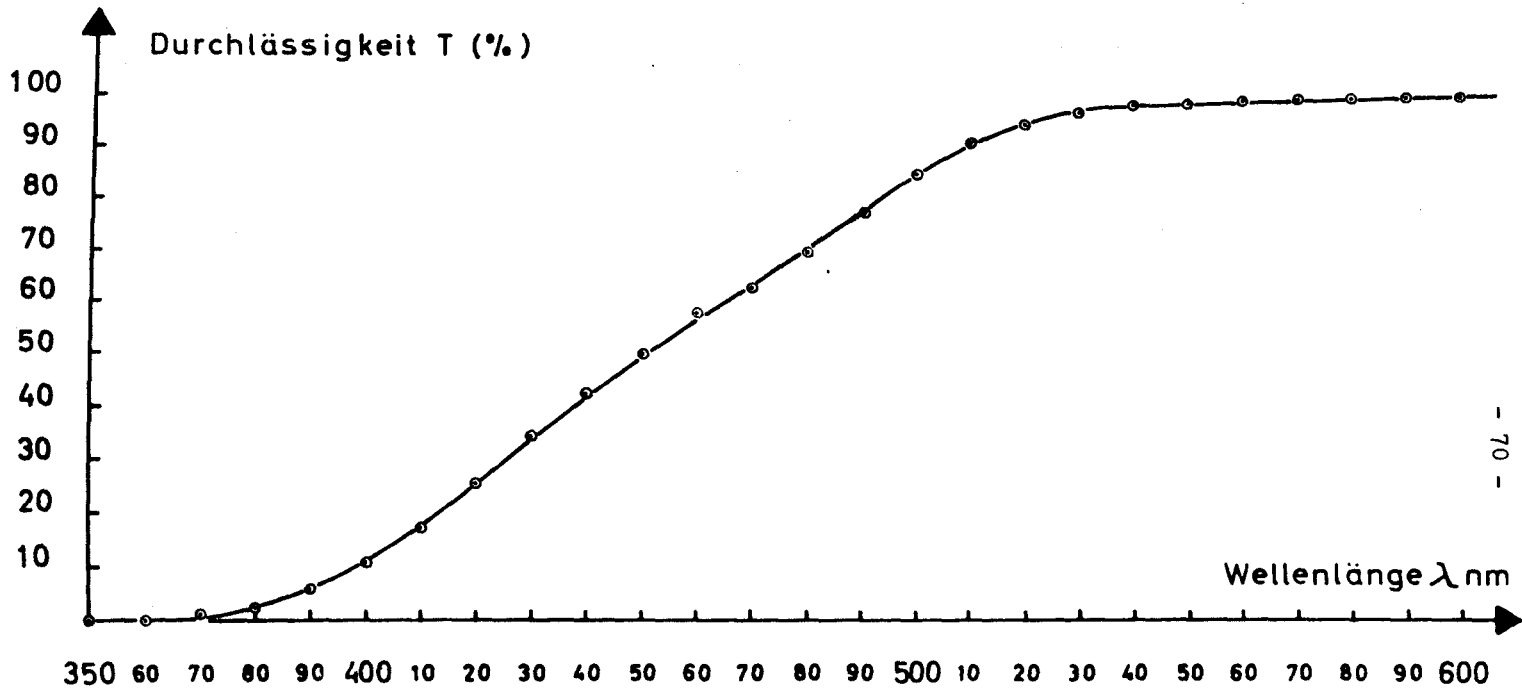
Wellenlänge (nm)	Extinktion E	Durchlässigkeit T (%)
350	> 2	0,0
360	> 2	0,0
370	2,0	1,0
380	1,57	2,6
390	1,22	6,0
400	0,965	10,8
410	0,761	17,3
420	0,592	25,5
430	0,467	34,0
440	0,372	42,4
450	0,303	49,7
460	0,244	57,6
470	0,202	62,8
480	0,156	69,8
490	0,113	77,2
500	0,072	84,6
510	0,042	90,8
520	0,025	94,4
530	0,013	97,0
540	0,007	98,3
550	0,005	89,9
560	0,002	99,3
570	0,001	99,7
580	0,0005	99,9
590	0,0003	100,0
600	0,0000	100,0



Extinktion einer Phosphovanadatmolybdänsäurelösung in Abhängigkeit von der Wellenlänge, 2,5 mg  $P_2O_5$ /100ml, Schichtdicke  $d=1,000\text{cm}$ , Temperatur  $t=20^\circ\text{C}$   
Zeiss Spektralphotometer

Abb. 6





Durchlässigkeit einer  
Phosphovanadatmolybdänsäurelösung in  
Abhängigkeit von der Wellenlänge, 2,5 mg  $P_2O_5$ /100 ml,  
Schichtdicke  $d=1,000$ cm, Temperatur  $t=20^\circ C$   
Zeiss Spektralphotometer

Abb. 7

Tabelle 26

Abhängigkeit der Extinktion einer Phosphovanadatomoxydänsäurelösung von der Phosphatkonzentration

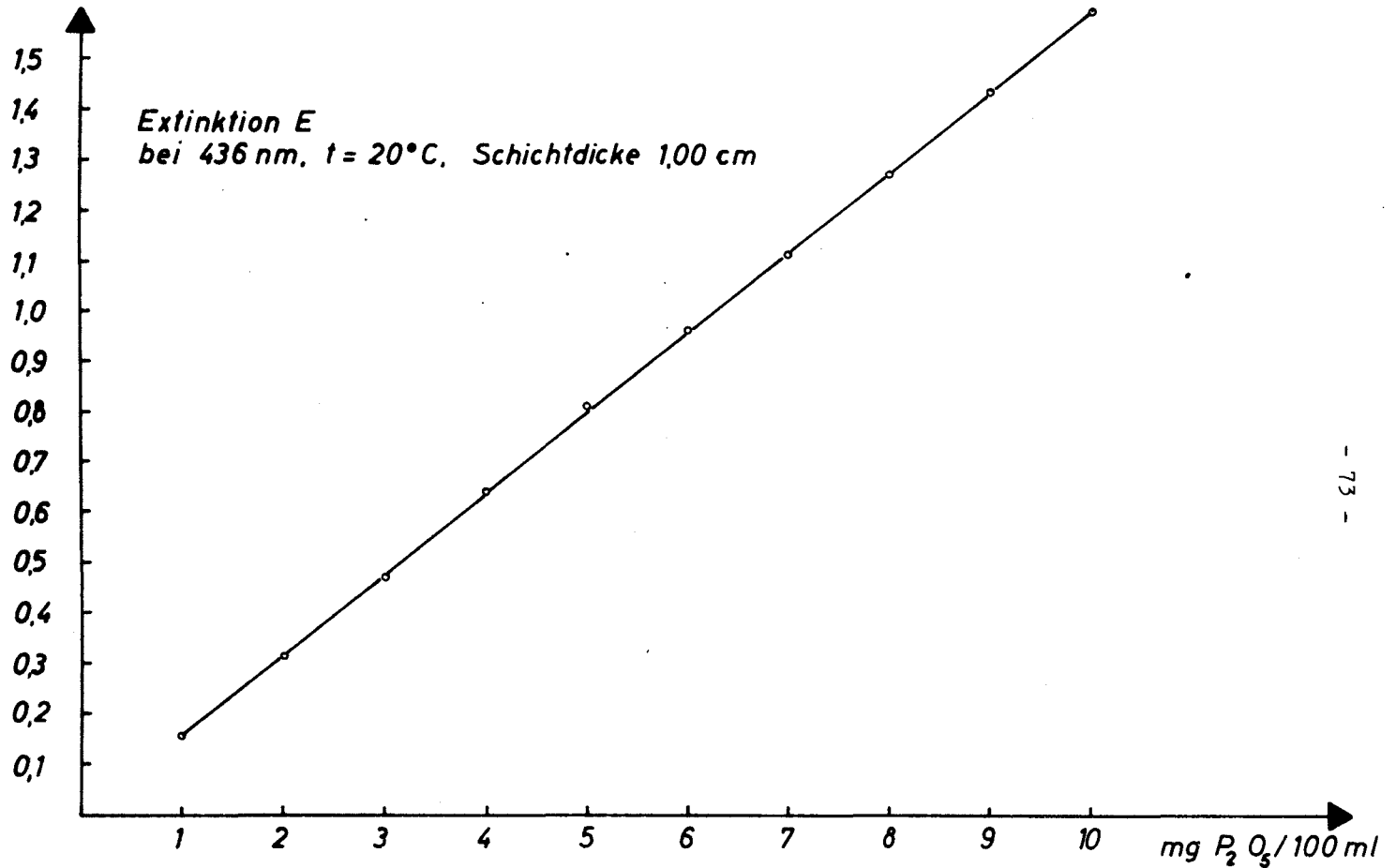
mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100 ml	Mol P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /l	Extinktion in 5 cm Schicht	Mittel	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
0,1	0,000007045	0,078 0,078	0,078	2214,4
0,2	0,000014089	0,161 0,161	0,161	2285,5
0,3	0,000021134	0,237 0,239	0,238	2252,3
0,4	0,000028179	0,318 0,318	0,318	2256,9
0,5	0,000035224	0,400 0,400	0,400	2271,2
0,6	0,000042268	0,474 0,476	0,475	2247,6
0,7	0,000049313	0,550 0,550	0,550	2230,6
0,8	0,000056579	0,638 0,638	0,638	2255,3
0,9	0,000063403	0,715 0,715	0,715	2255,4
1,0	0,000070447	0,800 0,800	0,800	2271,2

Fortsetzung Tabelle 26

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 100 ml	Mol P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /l	Extinktion in 1 cm Schicht	Mittel	molarer dekadischer Extinktionskoeffi- zient
1	0,000070447	0,157 0,157	0,157	2228,5
2	0,00014089	0,317 0,317	0,317	2249,9
3	0,00021134	0,417 0,471	0,471	2228,6
4	0,00028179	0,640 0,640	0,640	2271,1
5	0,00035224	0,801 0,801	0,801	2299,6
6	0,00042268	0,961 0,961	0,961	2273,6
7	0,00049313	1,11 1,11	1,11	2250,9
8	0,00056579	1,27 1,27	1,27	2244,6
9	0,00063403	1,43 1,43	1,43	2255,4
10	0,00070447	1,59 1,59	1,59	2257,2

In Spalte 5 der Tabelle 26 sind die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten einer Phosphovanadatolybdänsäurelösung angegeben. Die Koeffizienten wurden unter Variation der Konzentration  $c$  an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und der Schichtdicke  $d$  berechnet. An den berechneten Werten zeigen sich keine systematischen Abweichungen. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ist von der Phosphatkonzentration und der Schichtdicke nicht abhängig. Damit ist im Rahmen der gewählten Untersuchungsbedingungen der Nachweis der exakten Übereinstimmung mit dem Lambert-Beerschen Gesetz erbracht.

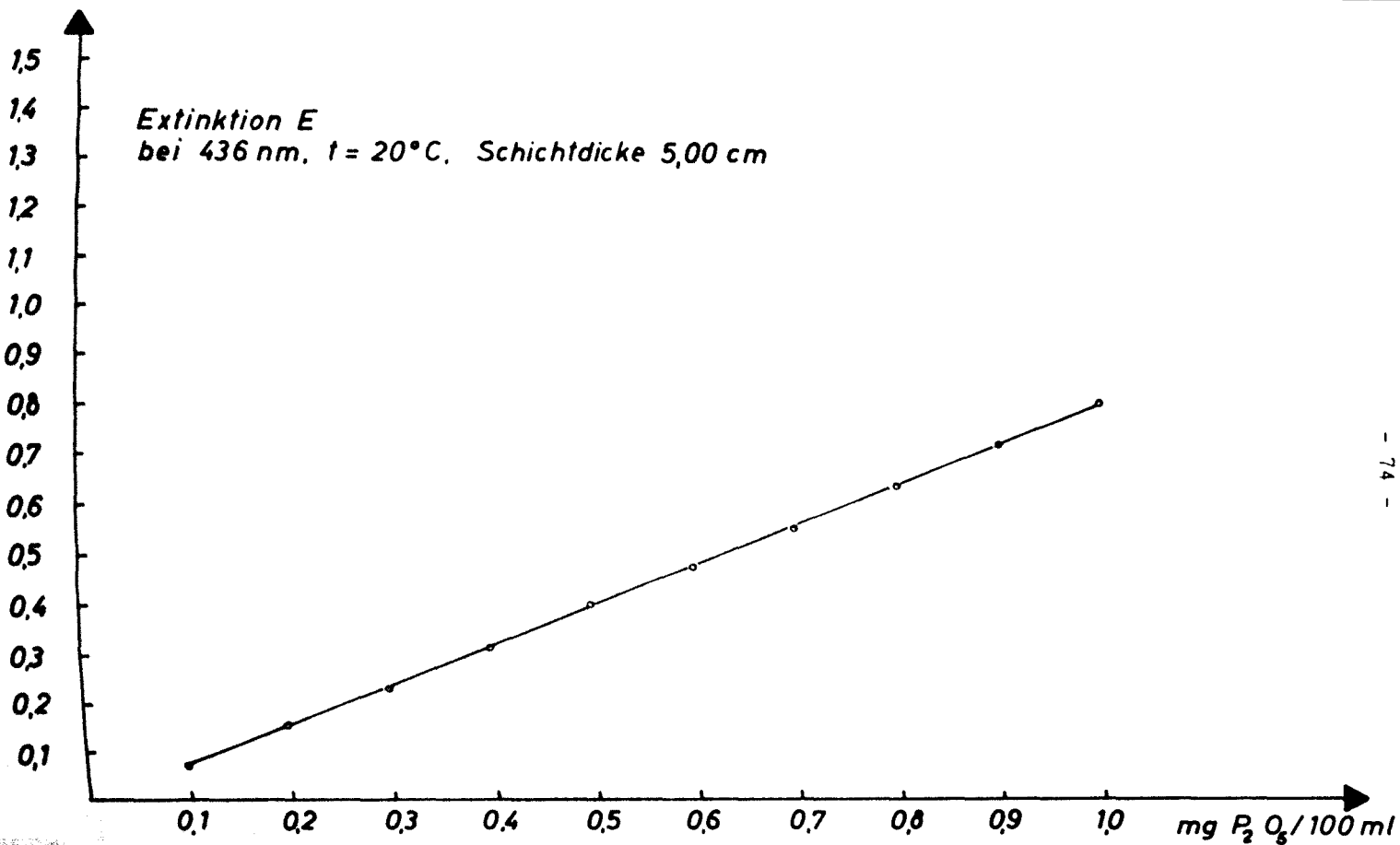
Für die praktische Durchführung des Verfahrens ist es notwendig zu wissen, ob die Entwicklung der Farbtiefe und ihre Beständig-



- 73 -

*Extinktion einer Phosphovanadat-molybdänsäurelösung  
in Abhängigkeit von der Phosphat Konzentration  
Zeiss Spektralphotometer*

Abb. 8



Extinktion einer Phosphovanadatomoilybdänsäurelösung  
in Abhängigkeit von der Phosphat Konzentration  
Zeiss Spektralphotometer

Abb. 9

keit zeitabhängig sind. Zur Nachprüfung wurden Extinktion und Transparenz einer Lösung, die 2,5 mg  $P_2O_5$  und 30 ml Vanadat-Molybdat-Reagenz/100 ml enthielt, gegen einen Blindwert von 30 ml Reagenz/100 ml in abgestuften Zeitabständen gemessen. Die Meßwerte finden sich in Tabelle 27.

Tabelle 27

Abhängigkeit der Extinktion und Transparenz einer Phosphovanadato-molybdänsäurelösung von der Zeit

Zeit der Messung nach Minuten	Transparenz T	Extinktion E	mg $P_2O_5$ gefunden
5	40,2	0,396	2,50
10	40,2	0,396	2,50
15	39,9	0,399	2,50
20	39,9	0,399	2,50
25	39,9	0,399	2,50
30	40,0	0,398	2,50
40	40,1	0,397	2,50
50	39,9	0,399	2,50
60	40,1	0,397	2,50
nach Stunden			
2	39,8	0,400	2,51
3	39,7	0,401	2,52
4	39,7	0,401	2,52
5	39,6	0,403	2,53
6	39,5	0,404	2,53
24	39,3	0,406	2,55
48	39,0	0,409	2,58

Aus Tabelle 27 ergibt sich, daß die analytisch ausgewertete Färbung im Zeitraum von 5 Minuten bis 2 Stunden nach dem Ansetzen konstant bleibt. Danach erfolgt eine geringe Erhöhung der Extinktion, die nach 24 Stunden einen Plusfehler von 2,5 % verursacht. Die Konstanz der Farbtiefe ist in einem für die Analyse erforderlichen Zeitraum besonders gut gewährleistet.

### Analysenvorschrift:

#### Vanadat-Molybdatlösung:

10 g Ammoniumheptamolybdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  werden fein zerrieben und in 200 ml Wasser von  $50^\circ\text{C}$  gelöst (Lösung I).

0,5 g Ammoniummetavanadat  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  werden in einem Gemisch aus 150 ml Wasser und 70 ml Salpetersäure ( $d = 1,40$ ) kalt gelöst. Nach Abkühlen von Lösung I auf  $20^\circ\text{C}$  wird sie in Lösung II eingegossen und mit Wasser auf 500 aufgefüllt.

#### Ausführung:

25 ml der zu untersuchenden Lösung, die 0,2 - 6 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthalten sollen, werden mit 30 ml Vanadat-Molybdat-Reagenz versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Nach 10 - 60 Minuten wird die Extinktion dieser Lösungen gegen eine Vergleichslösung, die 30 ml Reagenz in 100 ml enthält, bei 436 nm und  $20^\circ\text{C}$  im Photometer gemessen.

#### Auswertung:

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Eichkurve Abb. 8 oder 9.

#### Störungen

Übereinstimmend geht aus der Literatur hervor, daß folgende Ionen die Bestimmung nicht beeinträchtigen:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Weiterhin ist bekannt, daß Zitronensäure und ihre Salze und Eisen-III-Ionen die Reaktion stören<sup>56)</sup>. Hinsichtlich des Einflusses der Fluoride bestehen widersprechende Angaben. Während THOMPSON<sup>56)</sup> keine Störungen durch Fluoride festgestellt hat, weisen GERICKE und KURMIES<sup>66)</sup> darauf hin, daß Fluoride die Farbentwicklung verlangsamen.

Eine Prüfung des Verfahrens im Hinblick auf Störungen durch die in Holzschutzmitteln vorkommenden Ionen war daher erforderlich. Zu diesem Zweck wurden Phosphatstandardlösungen nach Zusatz von Fluorid als  $\text{NaF}$ , Silicofluorid als  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Borat als  $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7$  und Titan als  $\text{TiOSO}_4$  analysiert. In keinem Falle konnte unter den gewählten Mengenverhältnissen eine Störung beobachtet werden. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 28) zusammengestellt.

Tabelle 28

Die Phosphatbestimmung mit Vanadat-Molybdat-Reagenz  
bei Gegenwart von Fremdionen

mg $P_2O_5$ gegeben	mg F gegeben als NaF	Verhältnis $P_2O_5:F$	Extinktion	mg $P_2O_5$ gefunden
1,25	0,125	1 : 0,1	0,207	1,25
1,25	0,125	1 : 0,1	0,208	1,25
1,25	0,625	1 : 0,5	0,209	1,27
1,25	0,625	1 : 0,5	0,207	1,25
1,25	1,25	1 : 1	0,207	1,25
1,25	1,25	1 : 1	0,208	1,25
1,25	2,50	1 : 2	0,210	1,28
1,25	2,50	1 : 2	0,209	1,27
mg $P_2O_5$ gegeben	mg F gegeben als $MgSiF_6$	Verhältnis $P_2O_5 : F$	Extinktion	mg $P_2O_5$ gefunden
1,25	0,50	1 : 0,4	0,206	1,25
1,25	0,50	1 : 0,4	0,207	1,25
1,25	2,50	1 : 2	0,208	1,25
1,25	2,50	1 : 2	0,208	1,25
1,25	5,00	1 : 4	0,207	1,25
1,25	5,00	1 : 4	0,210	1,28
1,25	10,00	1 : 8	0,207	1,25
1,25	10,00	1 : 8	0,209	1,27
1,25	25,00	1 : 20	0,208	1,25
1,25	25,00	1 : 20	0,208	1,25



Fortsetzung Tabelle 28

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	mg B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gegeben als Na <sub>4</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Verhältnis P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Extinktion	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden
1,00	0,5	1 : 0,5	0,167	1,01
1,00	0,5	1 : 0,5	0,163	1,00
1,00	1,0	1 : 1	0,162	1,00
1,00	1,0	1 : 1	0,164	1,00
1,00	5,0	1 : 5	0,165	1,00
1,00	5,0	1 : 5	0,163	1,00
1,00	10,0	1 : 10	0,163	1,00
1,00	10,0	1 : 10	0,160	1,00
1,00	25,0	1 : 25	0,161	1,00
1,00	25,0	1 : 25	0,160	1,00
mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeben	mg TiO <sub>2</sub> gegeben als TiOSO <sub>4</sub>	Verhältnis P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :TiO <sub>2</sub>	Extinktion	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden
1,00	0,01	1 : 0,01	0,160	1,00
1,00	0,01	1 : 0,01	0,164	1,00
1,00	0,05	1 : 0,05	0,162	1,00
1,00	0,05	1 : 0,05	0,166	1,01
1,00	0,1	1 : 0,1	0,161	1,00
1,00	0,5	1 : 0,5	0,162	1,00
1,00	0,5	1 : 0,5	0,163	1,00
1,00	2,0	1 : 1	0,160	1,00
1,00	1,0	1 : 1	0,163	1,00
1,00	2,0	1 : 2	0,162	1,00
1,00	2,0	1 : 2	0,162	1,00

An weiteren störenden Bestandteilen ist die Wirkung der Schwefelsäure zu untersuchen, da sie in mehreren Fällen als Aufschlußmittel für dämmschichtbildende Flammenschutzmittel und für behandelte Holzproben verwendet wird. GERICKE und KURMIES<sup>(66)</sup> weisen darauf hin, daß Sulfate einen Plusfehler von 0,5 - 2 % verursachen. Derartig geringe Störungen können durch entsprechenden Sulfatzusatz beim Aufstellen der Eichkurve kompensiert werden. Eigene Untersuchungen haben ergeben, daß

diese Beobachtung nur für geringe Sulfatkonzentrationen zutreffend ist. Höhere Schwefelsäurekonzentrationen verhindern die Entwicklung der analytisch ausgewerteten Färbung. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden 2,5 mg  $P_2O_5$  mit 30 ml Vanadat-Molybdat-Reagenz und 1 - 10 ml konz. Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) versetzt und zu 100 ml aufgefüllt. Die Extinktion dieser Lösungen wurde nach 30 Minuten bei 436 nm gemessen. Tabelle 29 enthält die Untersuchungsergebnisse.

Tabelle 29

Einfluß der Schwefelsäure auf die Phosphatbestimmung mit Vanadat-Molybdat-Reagenz 2,5 mg  $P_2O_5$  + 30 ml Reagenz/100 ml

mg $P_2O_5$ gegeben	ml $H_2SO_4$ gegeben	Extinktion E	mg $P_2O_5$ gefunden
2,5	0	0,400 0,401	2,51
2,5	1	0,397 0,398	2,50
2,5	2	0,380 0,378	2,40
2,5	3	0,224 0,224	1,42
2,5	4	0,103 0,104	0,67
2,5	5	0,095 0,098	0,62
2,5	6	0,049 0,049	0,32
2,5	7	0,042 0,042	0,28
2,5	8	0,022 0,022	0,15
2,5	9	0,020 0,020	0,14
2,5	10	0,008 0,010	0,09

Aus Tabelle 29 geht hervor, daß der Schwefelsäuregehalt der zu untersuchenden Lösung 1 ml/100 ml nicht überschreiten soll. Diese Forderung läßt sich beim Aufschluß mit anschließender Verdünnung unschwer einhalten.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die Schwefelsäure auch den zeitlichen Verlauf der Farbentwicklung beeinflusst. Bei Gegenwart von mehr als 1 ml Schwefelsäure/100 ml gelten die in Tabelle 27 angegebenen Daten nicht mehr. Zur Untersuchung dieser Erscheinung wurden Extinktion und Transparenz einer Lösung gemessen, die in 100 ml 2,5 mg  $P_2O_5$ , 30 ml Vanadat-Molybdat-Reagenz sowie 2 oder 3 ml konz. Schwefelsäure enthielt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 30 und 31 zusammengestellt.

Tabelle 30

Abhängigkeit der Extinktion und Transparenz einer Phosphovanadato-molybdänsäurelösung von der Zeit bei Anwesenheit von Schwefelsäure  
2,5 mg  $P_2O_5$  + 2 ml konz.  $H_2SO_4$  + 30 ml Vanadat-Molybdat-Reagenz/100 ml

Zeit der Messung nach Minuten	Transparenz T	Extinktion E	mg $P_2O_5$ gefunden
5	52,4	0,281	1,78
10	49,8	0,303	1,90
15	47,3	0,325	2,04
20	45,7	0,340	2,14
25	44,9	0,348	2,20
30	44,7	0,350	2,20
40	44,7	0,350	2,20
50	44,7	0,350	2,20
60	44,9	0,348	2,20
<b>nach Stunden</b>			
2	43,6	0,361	2,28
3	44,3	0,354	2,22
4	43,7	0,360	2,28
5	42,8	0,369	2,31
6	45,0	0,347	2,19
24	44,3	0,354	2,22
48	45,7	0,340	2,14

Tabelle 31

Abhängigkeit der Extinktion und Transparenz einer Phosphovanadatomolybdänsäurelösung von der Zeit bei Anwesenheit von Schwefelsäure  
2,5 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 3 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 30 ml Vanadat-Molybdat-Reagenz/100 ml

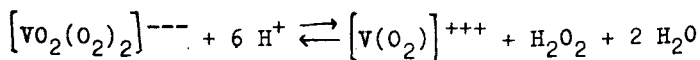
Zeit der Messung nach Minuten	Transparenz T	Extinktion E	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gefunden
5	87,9	0,056	0,38
10	85,9	0,066	0,42
15	83,8	0,077	0,50
20	82,4	0,084	0,53
25	81,5	0,089	0,58
30	80,4	0,095	0,61
40	79,0	0,103	0,66
50	78,0	0,108	0,70
60	77,1	0,113	0,72
nach Stunden			
2	74,2	0,130	0,82
3	71,6	0,146	0,92
4	66,7	0,176	1,11
5	72,8	0,138	0,89
6	68,9	0,162	1,02
24	73,8	0,132	0,84
48	70,4	0,153	0,94

Aus den Tabellen 30 und 31 geht hervor, daß durch Schwefelsäure die Entwicklung der analytisch ausgewerteten Farbtiefe erheblich verlangsamt wird. Erst nach 4 bis 5 Stunden erreicht sie ein Maximum und fällt dann wieder ab. Das Maximum entspricht nicht der vorgegebenen Phosphatmenge, sondern unterschreitet den theoretischen Wert. Diese Ergebnisse unterstreichen die Forderung, daß der Schwefelsäuregehalt der zu untersuchenden Lösung 1 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100 ml nicht überschreiten soll.

Weitere Untersuchungen ergaben, daß Peroxide, die nach dem Aufschluß mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid in der Analysenlösung enthalten sein können, die Reaktion stören, da sie mit Vanadat-Molybdat-Reagenz eine rotbraune Färbung ergeben. Die Ursache dieser

Erscheinung ist in der Bildung gefärbter Peroxoverbindung sowohl des Molybdäns als auch des Vanadins zu sehen. Behandelt man saure Molybdatlösungen mit Wasserstoffperoxid, färben sie sich gelb bis orangerot. Aus diesen Lösungen lassen sich die entsprechend gefärbten Verbindungen in fester Form gewinnen. Sie geben die typischen Reaktionen des Wasserstoffperoxids und werden daher als Peroxomolybdate bezeichnet. Die einfachsten Peroxomolybdate entsprechen den Formeln  $M^I HMoO_6 \cdot aq$  (blaugelb) und  $M_2^I MoO_8 \cdot aq$  (rot, explosiv). Die Peroxomolybdate können ebenso wie die Molybdate wesentlich komplizierter aufgebaut sein.

Läßt man auf Alkalivanadatlösungen in verdünnter schwach alkalischer bis schwach saurer Lösung Wasserstoffperoxid einwirken, färbt sich die Lösung unter Bildung von Diperoxoorthovanadat  $[VO_2(O_2)_2]^{---}$  gelb. In stark sauren Lösungen werden rotbraune Peroxovanadin-(V)-Kationen  $[V(O_2)]^{+++}$  gebildet. Die Diperoxo- vanadat- und die Peroxovanadin-(V)-Ionen stehen miteinander in einem von der Wasserstoffionen- und Wasserstoffperoxidkonzentration der Lösung abhängigen Gleichgewicht:



Es ist anzunehmen, daß die beobachtete rotbraune Färbung des Vanadat-Molybdat-Reagenzes bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid in der stark sauren Reagenzlösung zur Hauptsache auf Peroxovanadin(V)-Ionen zurückzuführen ist. Es erscheint zweckmäßig, das Durchlässigkeitsspektrum des durch Peroxid gefärbten Vanadat-Molybdat-Reagenzes aufzunehmen um festzustellen, ob die Färbung der Phosphovanadatmolybdänsäure überlagert wird.

Um den Einfluß der Peroxide auf die Reaktion näher zu untersuchen, wurden steigende Konzentrationen an Vanadat-Molybdat-Reagenz mit steigenden Mengen Wasserstoffperoxid versetzt. Ebenso wurde eine Meßreihe unter Zusatz von Schwefelsäure durchgeführt, um die Auswirkungen der Wasserstoffionenaktivität auf den Reaktionsablauf zu studieren. Transparenz und Extinktion dieser Lösungen wurden im Wellenlängenbereich 350 - 900 nm in 1,000 cm Schichtdicke bei 20°C gemessen. Es wurden folgende Meßreihen aufgestellt:

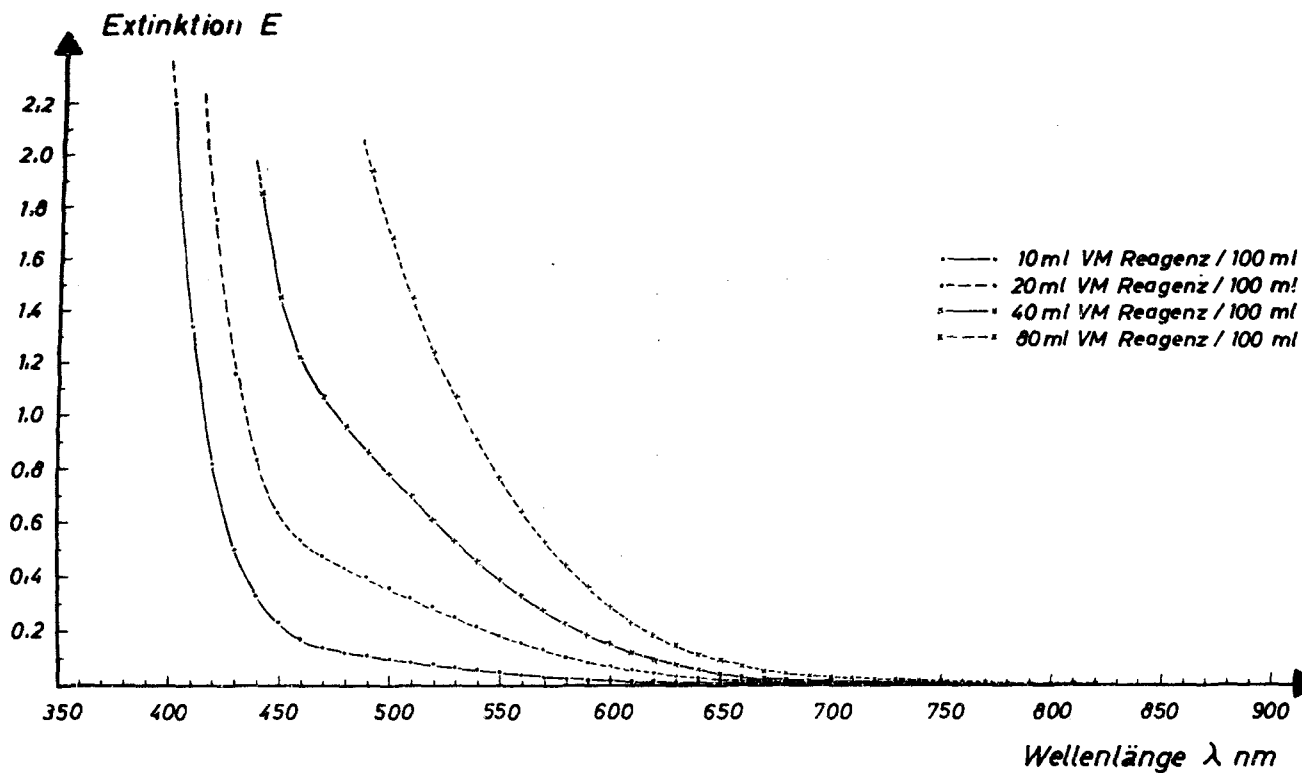
Tabelle 32

Versuchsschema zur Untersuchung des Einflusses der Peroxide und der Schwefelsäure auf Transparenz und Extinktion des Vanadat-Molybdat-Reagenzes

Nr.	ml VM Reagenz /100 ml	ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /100 ml <sup>2</sup>	ml konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /100 ml	Abb.
1	10 20 40 80	10 3 %ig	-	10, 11
2	10 20 40 80	10 30 %ig	-	12, 13
3	10 20 40 80	10 3 %ig	10	14, 15
4	10 20 40 80	10 30 %ig	10	16, 17

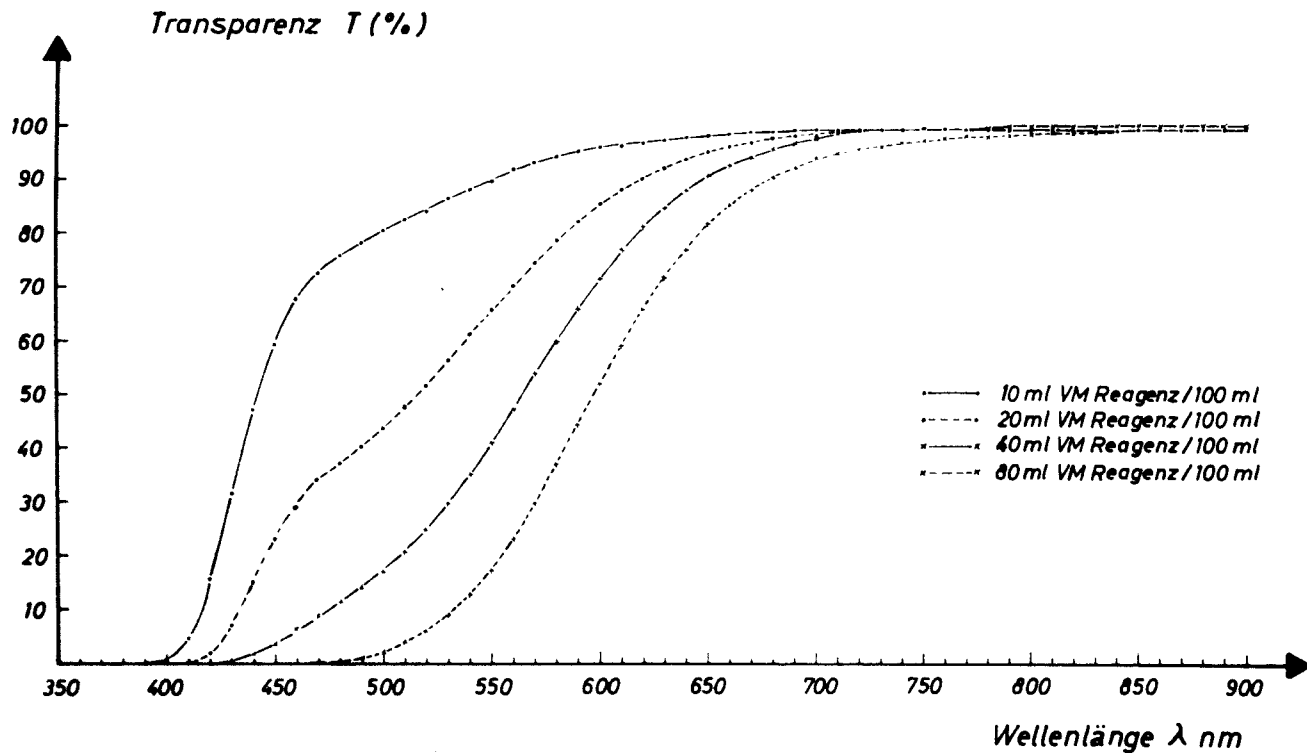
Die Untersuchungsergebnisse sind zur Erleichterung der Orientierung graphisch dargestellt in den Abbildungen 10 - 17. Aus einem Vergleich dieser Darstellungen ergibt sich, daß unter den gewählten Konzentrationsverhältnissen nicht der Peroxidgehalt, sondern die Reagenzkonzentration für die Farbtiefe der Lösung von Bedeutung ist. Auffällig ist weiterhin die Verbreiterung des Absorptionsmaximums bei Gegenwart von Schwefelsäure (Abb. 14 und 16). Eine Erklärung dafür ist in der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Diperoxovanadat- und Peroxovanadin-(V)-Ionen zu suchen.

Weiterhin geht aus den Abbildungen 10 - 17 im Vergleich mit Abb. 6 und 7 hervor, daß die durch Wasserstoffperoxid hervorgerufene Färbung des Reagenzes im Wellenlängenbereich 400 - 450 nm, in dem die Phosphatbestimmung erfolgen muß, sehr stark ist. Die störende Färbung überlagert so weite Bereiche des Spektrums, daß eine Mischfarbenkolorimetrie nicht möglich ist. Völlige Beseitigung des Peroxids ist daher für die nachfolgende Phosphatbestimmung Voraussetzung.



Extinktion des Vanadat-Molybdat-Reagenzes bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Wellenlänge.  
 10 - 80 ml V.M. Reagenz / 100 ml, 10 ml  $H_2O_2$ , 3 % ig,  
 Schichtdicke 1,000 cm, Temperatur  $t=20^\circ C$ , Zeiss Spektralphotometer.

Abb. 10

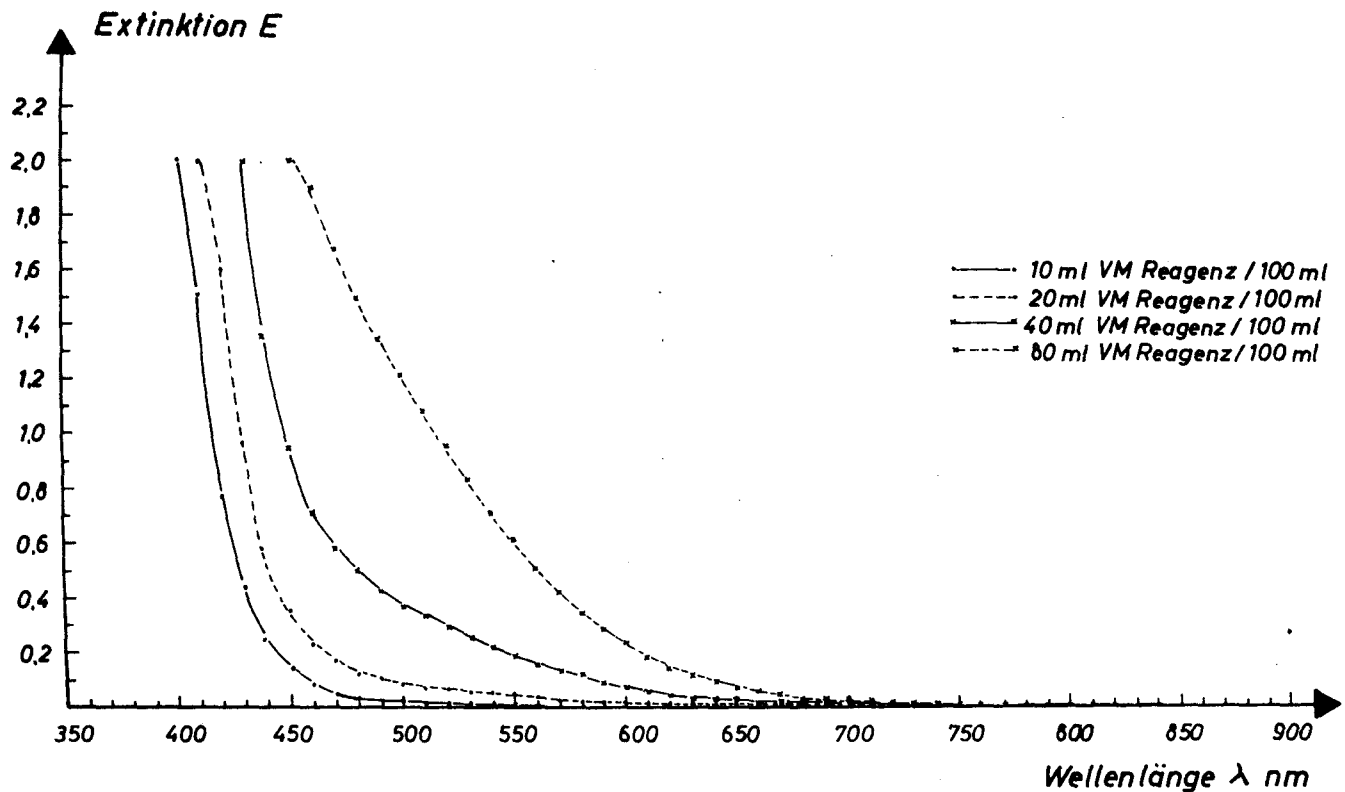


- 85 -

*Transparenz des Vanadat-Molybdat-Reagenzes bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Wellenlänge. 10-80 ml V.M. Reagenz / 100 ml, 10 ml  $H_2O_2$  3% ig, Schichtdicke 1,000 cm, Temperatur  $t=20^\circ C$ , Zeiss Spektralphotometer.*

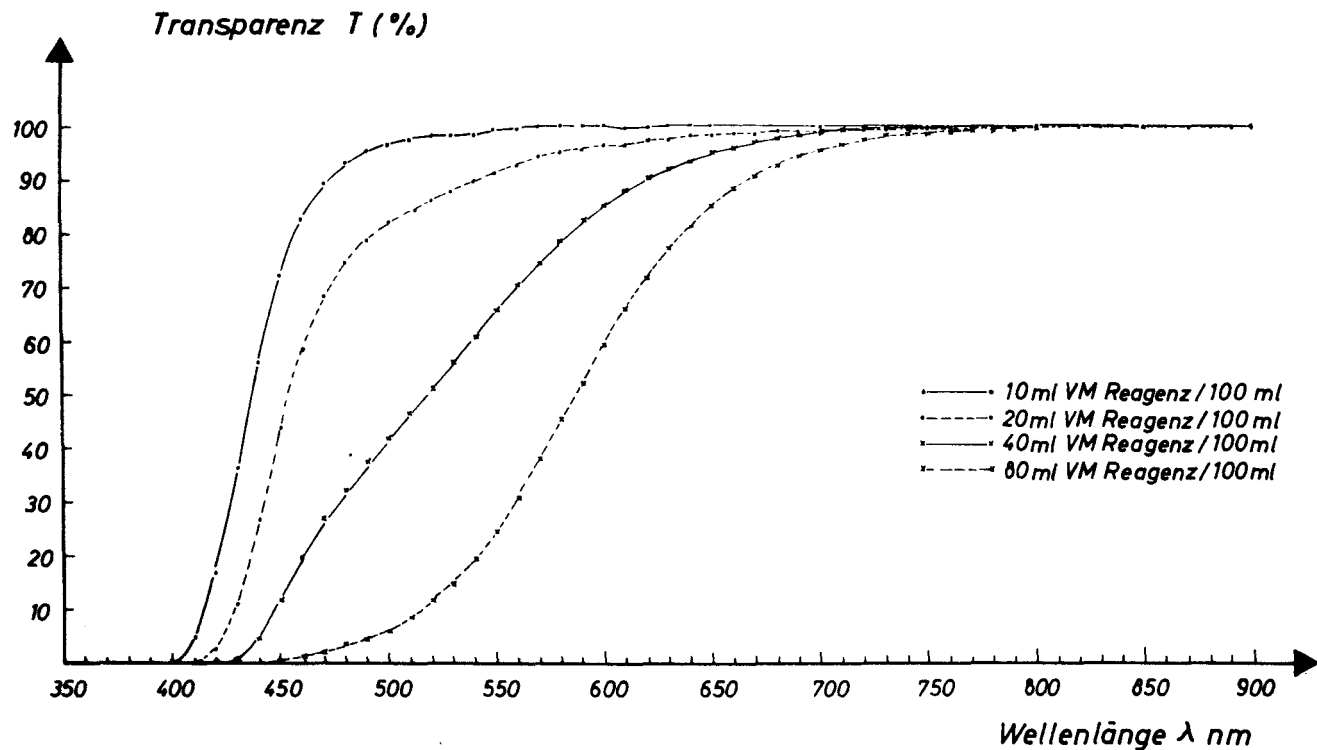
Abb. 11





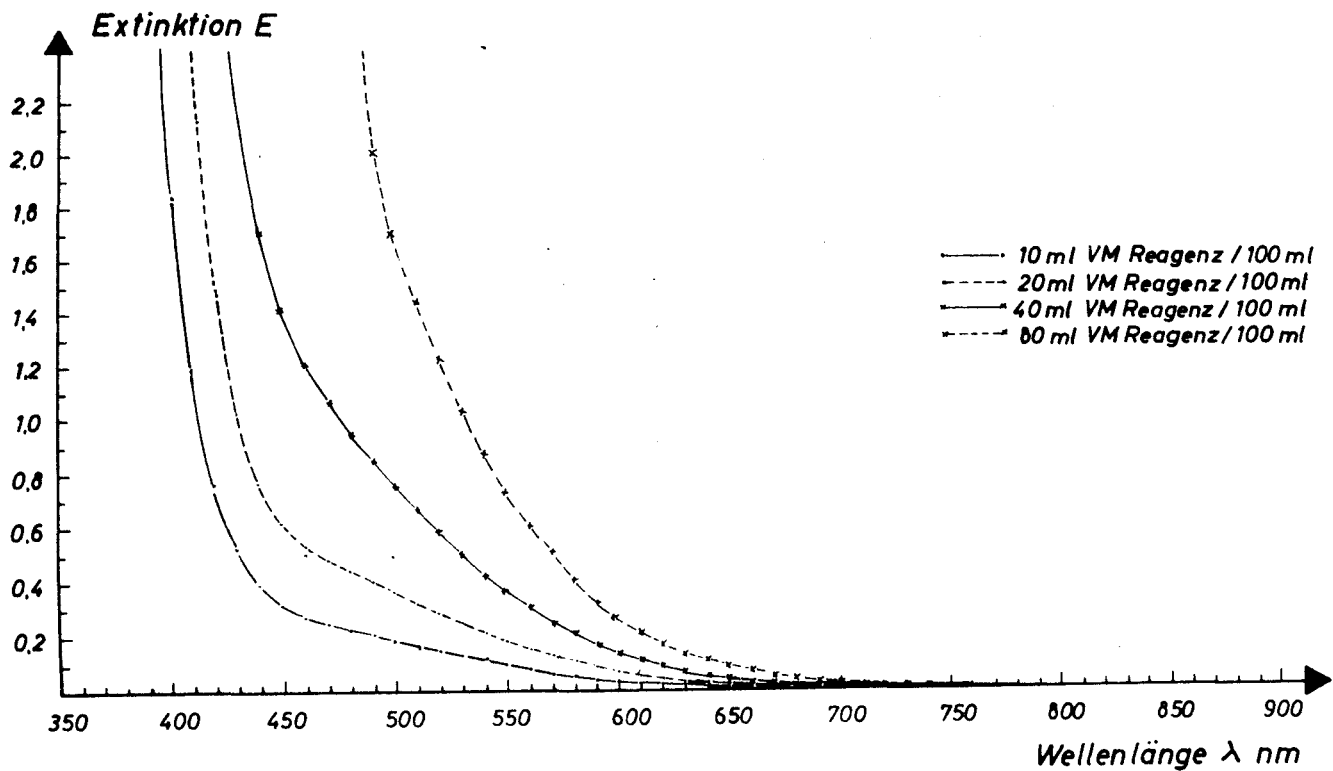
*Extinktion des Vanadat-Molybdat-Reagenzes bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Wellenlänge. 10- 80 ml V.M. Reagenz / 100 ml, 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 % ig Schichtdicke 1,000 cm, Temperatur t=20°C, Zeiss Spektralphotometer.*

Abb. 12



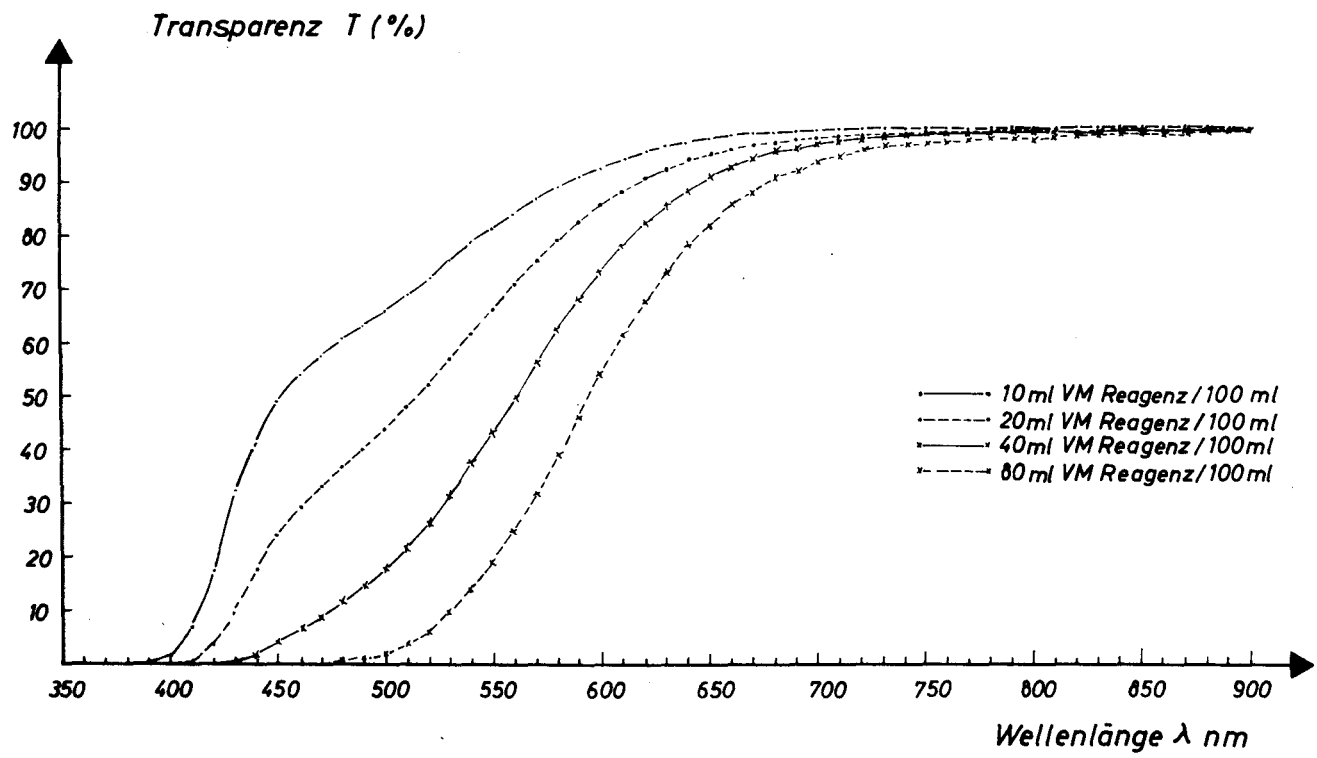
*Transparenz des Vanadat-Molybdat-Reagenzes bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Wellenlänge. 10-80 ml V.M. Reagenz/100ml. 10ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30% ig Schichtdicke 1,000cm, Temperatur t=20°C, Zeiss Spektralphotometer*

Abb. 13



**Extinktion des Vanadat-Molybdat-Reagenzes bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Wellenlänge.**  
 10- 80 ml V.M. Reagenz / 100 ml, 10 ml  $H_2O_2$  3% ig 10 ml konz.  $H_2SO_4$ .  
 Schichtdicke 1,000 cm, Temperatur  $t=20^\circ C$ , Zeiss Spektralphotometer.

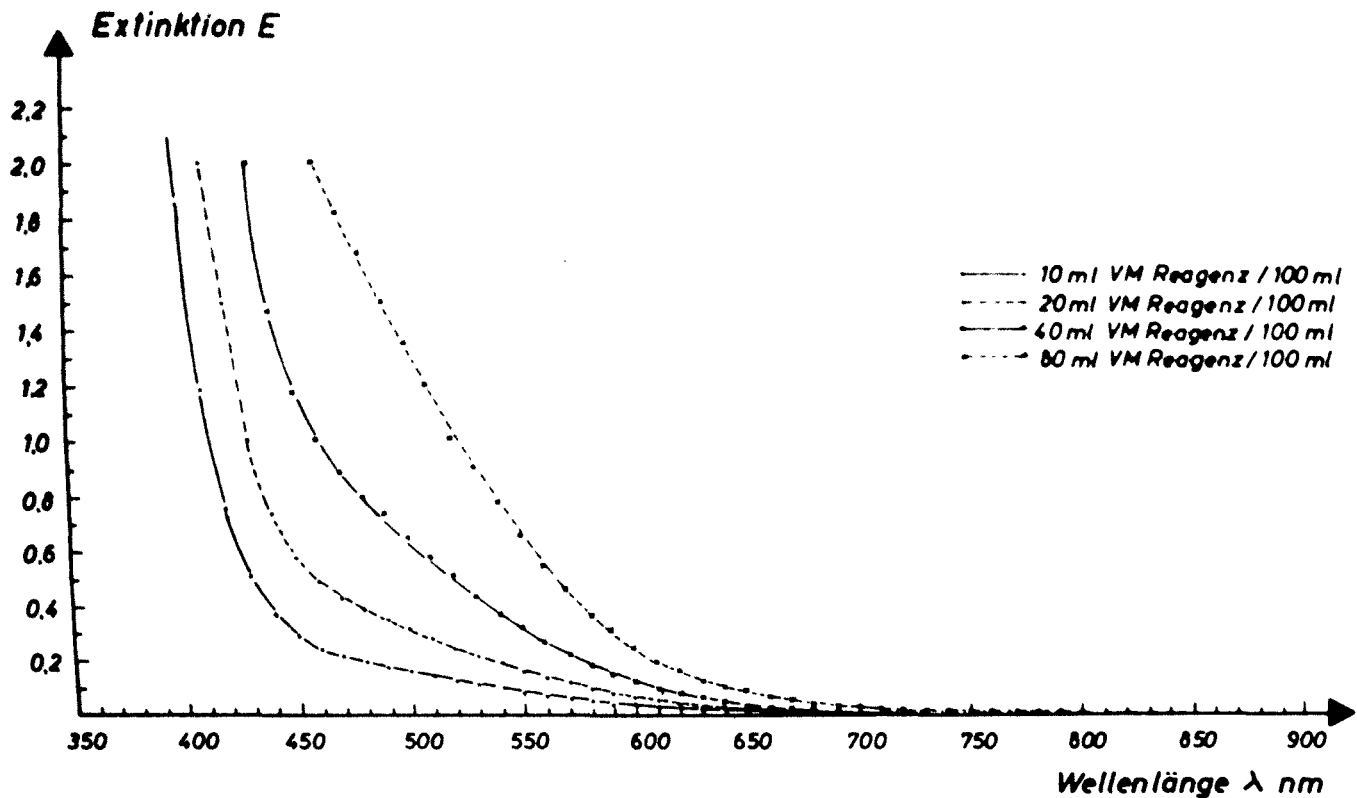
Abb. 14



- 68 -

*Transparenz des Vanadat-Molybdat-Reagenzes bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Wellenlänge. 10-80 ml V.M. Reagenz/100ml, 10ml H<sub>2</sub>O, 3%ig 10ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Schichtdicke 1,000cm, Temperatur t=20°C, Zeiss Spektralphotometer*

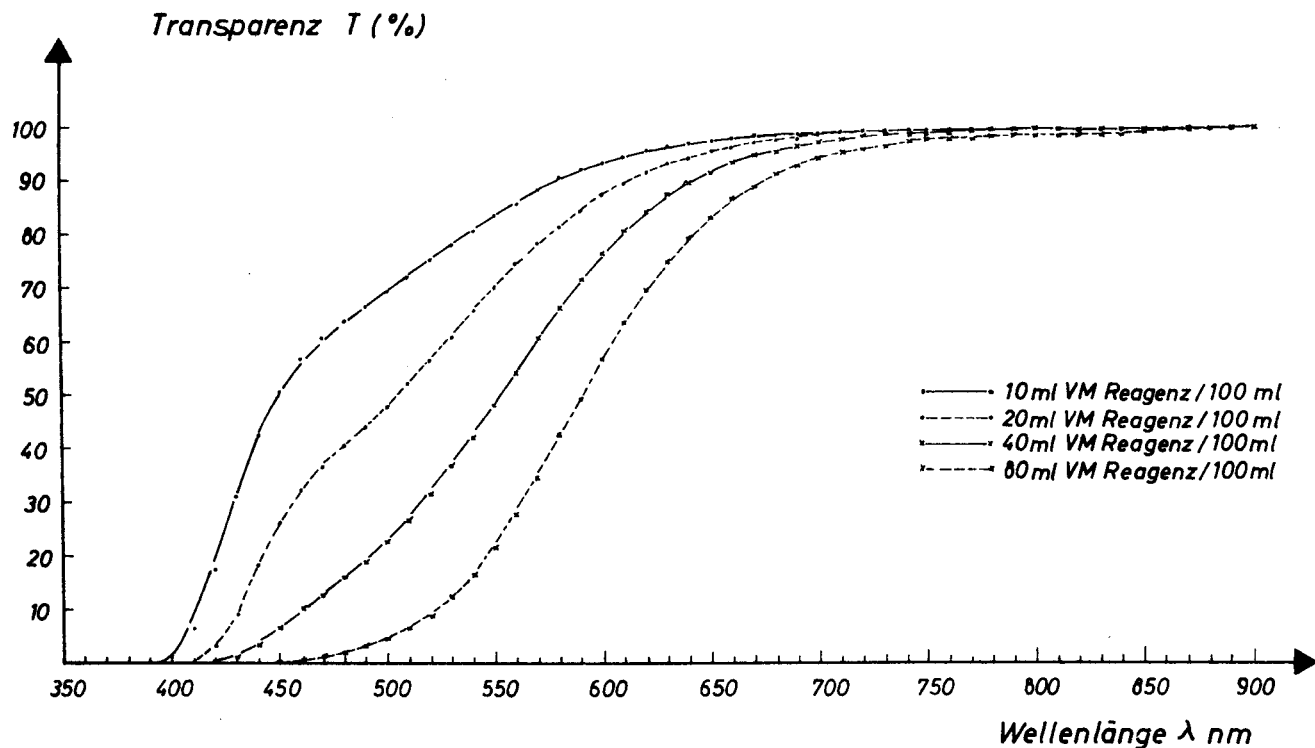
Abb 15



- 90 -

**Extinktion des Vanadat-Molybdat-Reagenzes bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Wellenlänge.**  
 10- 80 ml V.M. Reagenz / 100 ml, 10ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% ig 10ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 Schichtdicke 1,000cm, Temperatur t=20°C, Zeiss Spektralphotometer.

Abb. 16



Transparenz des Vanadat-Molybdat-Reagenzes bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Wellenlänge. 10 - 80 ml V.M. Reagenz / 100 ml. 10 ml  $H_2O$ , 30%  $Ig$  10 ml konz.  $H_2SO_4$ , Schichtdicke 1,000 cm, Temperatur  $t=20^\circ C$ , Zeiss Spektralphotometer

Abb. 17

Die verschiedenen Aufschluß- und Analysenverfahren zur Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln und behandelten Holzproben sind in Tabelle 33 und 34 in Form einer Übersicht zusammengestellt.

Tabelle 33

Aufschlußverfahren zur Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln und behandelten Holzproben

Verf. Nr.	Art	Zeitbedarf Std.	Fehlermöglichkeiten	anschließend angewandtes Analysenverfahren
1	Veraschen	4	Verstäuben Reduktion zu Phosphor und Verflüchtigung Verschlacken, Verflüchtigung organischer Phosphate Umwandlung in Pyrophosphat	1
2	Extraktion mit Wasser	2	Vernachlässigung unlöslicher Phosphate	1, 3, 4
3	Oxydation mit $\text{Na}_2\text{O}_2$ und Ionenaustausch	2,5	Phosphatverluste wegen umständlicher Handhabung, Ausfällung von Erdalkali- und Schwermetallphosphaten	3, 4
4	Oxydation mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	1	-	3, 4
5	Oxydation mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$	1	-	3, 4

Tabelle 34

Verfahren zur Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln und behandeltem Holz

Verfahren Nr.	1	2	3	4
Art	kolorimetrisch Molybdänblau-methode	Fällung als Magnesiumammoniumphosphat, Titration mit Titriplex und Magnesiumsulfat	Fällung als Ammoniummolybdato-phosphat, Titration mit Natronlauge	kolorimetrisch, Phosphovanadat-molybdän-säure
Arbeitsbereich mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 100 ml	0,01 - 1,6	2 - 200	0,8 - 20	0,4 - 40
Störungen	nicht näher untersucht	Metallionen	1) Chloride 2) Silicofluoride 3) Oxalsäure 4) Weinsäure 5) Zitronensäure 6) Titanylverbindungen	1) Silikate 2) Zitronensäure 3) Wasserstoffperoxid 4) Schwefelsäure in hohen Konzentrationen
Beseitigung der Störung	-	Ionenaustauscher	1) - 5) Erhitzen mit Schwefelsäure 6) Erhitzen mit Schwefelsäure und Salpetersäure bei Abwesenheit von Fluor	1) - 2) Erhitzen mit Schwefelsäure 3) Verkochen 4) Verdünnen



### 5.3 Ergebnisse

Der Phosphatgehalt von 11 handelsüblichen dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln wurde bestimmt. Um gesicherte Ergebnisse zu erhalten, erfolgte die Phosphatbestimmung einmal titrimetrisch mit Natronlauge nach 5.2.3 und kolorimetrisch mit Vanadat-Molybdat-Reagenz nach 5.2.4. Die Analysenlösung wurde durch Extraktion mit Wasser nach 5.1.2 oder durch Aufschluß mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid nach 5.1.4 gewonnen. Die Untersuchung wurde jeweils an 3 - 5 getrennten Einwaagen vorgenommen. Die Ergebnisse wurden in der beschriebenen Weise einer Fehlerrechnung nach dem Gaußschen Verfahren unterworfen und in Tabelle 35 zusammengestellt. Die Analysendaten sind in den Tabellen XXXIII - XXXVIII des Anhangs enthalten.

Tabelle 35

Phosphatgehalt dämmschichtbildender Flammschutzmittel

Bezeichnung des Schutzmittels	Art	Phosphatgehalt Gew.-% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
D 1	weiß, lösungsmittelhaltig	8,49 ± 0,03
D 4	weiß	10,59 ± 0,07
D 5	weiß	11,42 ± 0,05
D 6	weiß	10,70 ± 0,03
D 7	weiß	14,14 ± 0,04
D 8	farblos	11,41 ± 0,04
D 9	weiß	9,39 ± 0,02
D 11	farblos	14,60 ± 0,02
D 12	weiß	13,82 ± 0,03
D 13	weiß	9,23 ± 0,03
D 14	weiß, lösungsmittelhaltig	10,41 ± 0,04

Aus Tabelle 35 geht hervor, daß der Phosphatgehalt der untersuchten Schutzmittel innerhalb enger Grenzen schwankt. Diese Feststellung bestätigt die Tatsache, daß der Phosphatanteil einer der entscheidenden Wirkstoffe für die Ausbildung der Dämmschicht ist. Wenn man berücksichtigt, daß Schutzmittel mit geringem Phosphatgehalt eine höhere Aufbringmenge erfordern, kann davon ausgegangen werden, daß bei sachgemäßer Schutzbehandlung annähernd gleiche Phosphatmengen im Anstrich vorliegen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, eine Bestimmung der Aufbringmenge näherungsweise auch dann vorzunehmen, wenn das verwendete Schutzmittel unbekannt ist.

Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der dämmschichtbildenden Flammenschutzmittel gestattet einige Aussagen zur wichtigen Frage der Dauerwirksamkeit dieser Schutzmittel. Die ermittelten Stickstoff- und Phosphatgehalte lassen eine Beziehung zu den salzartigen Feuerschutzmitteln erkennen. In zulässiger Vereinfachung kann festgestellt werden, daß diese Wirkstoffe in den Dämmschichtbildnern gegenüber den salzartigen Schutzmitteln in Mengen von etwa 50 % enthalten sind. Die vorgeschriebene Aufbringmenge der dämmschichtbildenden Flammenschutzmittel von in der Regel 300 - 500 g/m<sup>2</sup> überschreitet die Aufbringmenge der salzartigen Schutzmittel von 120 - 150 g/m<sup>2</sup> um mehr als 50 %. Es kann also davon ausgegangen werden, daß bei ordnungsgemäßer Arbeitsausführung eine Wirkstoffmenge aufgebracht wird, die einer Schutzmaßnahme mit salzartigen Mitteln entspricht, bzw. diese überschreitet. Die über Jahrzehnte andauernde vorbeugende Schutzwirkung salzartiger Schutzmittel ist aus der Praxis bekannt. Auch unter der Annahme, daß die Schaumschichtbildung bei dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln im Verlauf der Zeit durch Alterungsvorgänge nachteilig beeinflußt wird, eine Annahme, für die es im Augenblick keinerlei Anhaltspunkte gibt, bleibt auch bei den Dämmschichtbildnern eine Schutzwirkung erhalten, die zunächst der der salzartigen Schutzmittel entspricht.

Die Beurteilung der Dauerwirksamkeit auf Grund zeitraffender Prüfungen ist immer problematisch. Zuverlässige Ergebnisse darüber liegen nicht vor. Dagegen liegen Untersuchungen des Materialprüfamt Stuttgart vor, bei denen Wiederholungsprüfungen an Holzplatten, die mit handelsüblichen dämmschichtbildenden Flammschutz-

mitteln beschichtet waren, im Plattenbrandschacht entsprechend DIN 4102 nach 2-, 3- und 5-jähriger Lagerung unter praxisnahen Verhältnissen durchgeführt wurden. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß eine 5-jährige Lagerungsdauer auf die vorbeugende Schutzwirkung keinen nachteiligen Einfluß hat.

Es wurde im Gegenteil festgestellt, daß die Schutzwirkung der gealterten Anstriche, vermutlich infolge fortschreitender Aushärtung der duroplastischen Kunstharzkomponente, geringfügig besser als der nicht gealterten Beschichtungen war. Die beschriebenen Zusammenhänge sind daher geeignet, das Alterungsverhalten der dämmschichtbildenden Flammenschutzmittel positiv zu beurteilen.

## 6. Anwendungsmöglichkeiten

Die im vorhergehenden Teil beschriebenen Analysenverfahren sind in verschiedener Weise von praktischer Bedeutung. Insbesondere können sie zur Güte- und Produktionskontrolle dämmschichtbildender Flammenschutzmittel dienen. Noch größere Bedeutung liegt in der Möglichkeit, die aufgebrachte Schutzmittelmenge nachträglich zu bestimmen.

### 6.1 Die Gütekontrolle von dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln

Die in der Bundesrepublik im Handel befindlichen dämmschichtbildenden Flammenschutzmittel durchlaufen ein amtliches Anerkennungs- und Zulassungsverfahren. Dieses Zulassungsverfahren umfaßt folgende Vorgänge:

Prüfung des Schutzmittels in einer amtlichen Materialprüfanstalt nach den geltenden Richtlinien, Bekanntgabe der Zusammensetzung des Schutzmittels an den zuständigen Prüfausschuß, mit der Verpflichtung, die angegebene Zusammensetzung des Schutzmittels während der Dauer des befristet erteilten Zulassungsbescheides beizubehalten. Für die Zulassungsprüfung gilt zur Zeit DIN 4102 mit den vom deutschen Normenausschuß herausgegebenen vorläufigen Grundsätzen:

- a) für den Nachweis der Eigenschaft "schwer entflammbar" an Stoffen im Bauwesen,
- b) zur Eignung von Feuerschutzmitteln, Stoffe im Bauwesen "schwer entflammbar" zu machen.

Die Prüfung erfolgt an Platten, die nach den Verarbeitungsvorschriften des Herstellers mit Schutzmittel behandelt wurden, im Plattenbrandschacht mit Zwangsluftführung. Als schwer entflammbar oder geeignet, Stoffe im Bauwesen schwer entflammbar zu machen, gelten solche Stoffe oder Schutzmittel, die bei dieser Prüfung folgende Anforderungen erfüllen: Abbrand = 15 %, Flammenhöhe = 100 cm, maximale Rauchgastemperatur = 250°C, oberflächlich nicht zersetzter Probeteil = 15 cm.

Zwischen der Zulassungsprüfung der Flammenschutzmittel und ihrer Anwendung in der Praxis besteht nun in prüftechnischer Hinsicht eine Lücke. Die bisherige Abwicklung des Zulassungsverfahrens schließt nicht aus, daß zwischen dem bei der Zulassungsprüfung verwendeten Material und einer späteren Produktion Unterschiede in der Zusammensetzung und der Wirksamkeit bestehen. Ebenso besteht seitens des zulassenden Prüfausschusses keine Möglichkeit zur Kontrolle, ob eine Änderung der Zusammensetzung des Schutzmittels während der Laufzeit des Prüfbescheides erfolgt. Es ist daher anzustreben, daß auch die chemische Zusammensetzung der Schutzmittel im Zusammenhang mit dem Zulassungsverfahren ermittelt wird. Dabei ergeben sich Kontrollmöglichkeiten, ob das für die Prüfung im Plattenbrandschacht verwendete Material mit den Erzeugnissen der laufenden Produktion übereinstimmt. Durch spätere stichprobenartige Untersuchungen an Produktions- oder Handelsmustern kann weiterhin festgestellt werden, ob die vorgesehene und laut Prüfbescheid als verbindlich vorgeschriebene Zusammensetzung eingehalten wird. Für derartige Kontrollprüfungen erscheint die Bestimmung des Wasser- bzw. Lösungsmittelgehaltes sowie des Gesamtstickstoff- und Phosphatgehaltes nach einem der hier angegebenen Verfahren zunächst ausreichend. Auf diese Weise lassen sich unzulässige Verdünnungen feststellen, außerdem sind die beiden Hauptwirkstoffe erfaßt, so daß eine ausreichende Charakterisierung des Schutzmittels vorliegt. Anhand der beschriebenen Analysenverfahren ist damit erstmalig die Möglichkeit gegeben, eine laufende Gütekontrolle der amtlich zugelassenen Feuerschutzmittel auszuüben, die bisher mangels geeigneter Prüfmethode nicht vorgenommen werden konnte.

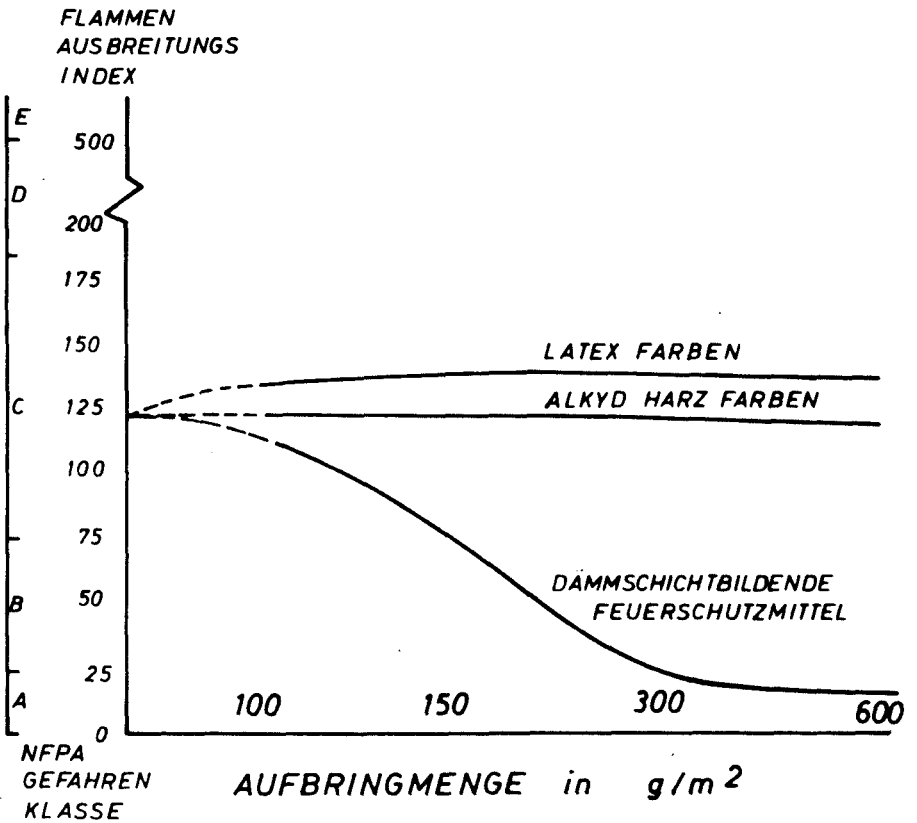
## 6.2 Die Gütekontrolle von Holzschutzmaßnahmen mit dämmschichtbildenden Feuerschutzmitteln

Für die Wirksamkeit eines dämmschichtbildenden Flammschutzmittels in der Praxis ist seine Aufbringmenge von entscheidender Bedeutung. Bis zu einem bestimmten Grenzwert nimmt die Flammenausbreitung nach ASTM E 84 mit steigender Aufbringmenge ab. Eine weitere Erhöhung der Aufbringmenge führt dann keine weitere Herabsetzung der Flammenausbreitung herbei. Diese Zusammenhänge sind an Hand von Angaben der MONTSANTO COMPANY<sup>21)</sup> in der folgenden Abbildung 18 im Vergleich zu herkömmlichen Anstrichmitteln dargestellt.

Zur Erzielung eines wirksamen vorbeugenden Feuerschutzes mit dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln ist daher die Einhaltung einer festgelegten Mindestaufbringmenge erforderlich. Aus diesem Grunde sind die Mindestaufbringmengen auch Bestandteil des Prüfbescheides. Die Beurteilung einer vorbeugenden Flammschutzmaßnahme ist damit nur bei Kenntnis der Aufbringmenge in g Schutzmittel/m<sup>2</sup> Holzoberfläche möglich. Zur Ermittlung der Aufbringmenge stand bislang kein Prüfverfahren zur Verfügung. Die Situation ist durch eine allgemeine Unsicherheit gekennzeichnet: Einerseits werden die Schutzmittel unter genau definierten Prüfbedingungen einem amtlichen Zulassungsverfahren unterworfen, dabei werden Bedingungen hinsichtlich gleichbleibender Zusammensetzung und Mindestaufbringmenge des Schutzmittels gestellt, andererseits bestanden in der Praxis bisher keine Möglichkeiten, die Einhaltung dieser Bedingungen zu überprüfen.

Zwar wurde versucht, die Aufbringmenge dämmschichtbildender Flammschutzmittel durch Schichtdickenmessung des Anstrichfilmes zu bestimmen. Zwei grundsätzliche Schwierigkeiten beeinträchtigen die Anwendbarkeit des Verfahrens. Bei sägerauhem Bauholz ist es unmöglich, für die Schichtdickenmessung eine ebene Bezugsfläche heranzuziehen, so daß dieses Verfahren nur bei schutzbehandelten Stahlkonstruktionen versuchsweise angewandt werden konnte. Außerdem stellen die Dämmschichtbildner übersättigte Lösungen dar (vgl. Tab. 2). Die Teilchengröße der ungelösten Salze kann sich in Abhängigkeit von den Temperaturverhältnissen sehr stark ändern. Von der Teilchengröße wird die Schichtdicke entscheidend beeinflusst, so daß sie im vorliegenden Fall nicht in einfache Beziehung zur Aufbringmenge gesetzt werden kann.

Wenn es darum geht, ein analytisches Verfahren zur nachträglichen Bestimmung der Aufbringmenge von Holzschutzmitteln zu entwickeln,



**Abhängigkeit der Flammenausbreitung nach ASTM E84 von der Aufbringmenge bei verschiedenen Anstrichen**

**Abb. 18**

kann man grundsätzlich drei verschiedene Wege beschreiten:

1. Bestimmung einer für die Wirksamkeit entscheidenden Schutzmittelkomponente,
2. Bestimmung eines charakteristischen, aber nicht an der Schutzwirkung beteiligten Inhaltstoffes,
3. Bestimmung eines leicht erfaßbaren, zum Zweck der Analyse zugesetzten Leitstoffes.

Verfahren 1) verdient zweifellos wegen seiner eindeutigen Aussagekraft den Vorzug. Nur dort, wo geeignete Analysenverfahren fehlen, wird man Methode 2) oder 3) anwenden. Das letztgenannte Verfahren ist bei öligen Holzschutzmitteln Gegenstand eines Patentes (R. RÖSSLER, W. SCHOLLES, K. STEMPEL<sup>67)</sup>).

An charakteristischen Wirkstoffen in dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln kommen in erster Linie Stickstoff- und Phosphorverbindungen in Betracht, von denen die Phosphate eine Schlüsselstellung im Wirkungsmechanismus einnehmen. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Analysenverfahren zur Stickstoff- und Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammenschutzmitteln und in damit behandeltem Holze gestatten, eine nachträgliche Bestimmung der Aufbringmenge auf analytischem Wege durchzuführen.

Diese Möglichkeit wurde in Versuchsreihen, an schutzbehandelten Holzabschnitten erprobt. Die Untersuchungen wurden unter möglichst praxisnahen Verhältnissen durchgeführt. Sägerauhe, rißfreie Fichtenholzbretter von 35 - 40 mm Dicke und ca. 0,2 m<sup>2</sup> Oberfläche wurden zur Festlegung einer definierten Holzoberfläche sauber abgerichtet. Die Schutzmittel wurden nach gründlicher Durchmischung mit einem Ringpinsel möglichst gleichmäßig auf die Holzoberfläche aufgestrichen. Die Aufbringmengen wurden durch Wägung des Gefäßes mit Schutzmittel und des Pinsels vor und nach der Behandlung bestimmt. Wegen der hohen Viskosität der Schutzmittel, die teilweise thixotropes Verhalten zeigten, konnten die laut Prüfbescheid vorgeschriebenen Mengen in einem Arbeitsgang aufgebracht werden. Die Proben wurden mindestens 48 Stunden gelagert, bevor daraus mit dem Zapfenfräser nach DIN 52 161, Bl. 1<sup>6)</sup> Bohrkern von 8 mm Durchmesser und 10 mm Länge entnommen wurden.

Für die Festlegung der Entnahmestellen und der Probenanzahl waren folgende Überlegungen maßgebend: Bei der Festlegung der Aufbringmenge nach dem angegebenen Verfahren sind gewisse Fehler

nicht zu vermeiden. Die in der Praxis teilweise unter Verwendung von Sprüngeräten durchgeführte Behandlung kann im Laboratorium durch Streichen kleiner Holzproben nicht mit der entsprechenden Gleichmäßigkeit nachgeahmt werden. Weiterhin begünstigt die sägeraue Holzoberfläche eine ungleichmäßige Verteilung des Schutzmittels in kleinen Teilbereichen, wie es die Normbohrkerne darstellen. Streng genommen ist die Oberfläche eines sägerauen Holzstückes größer als durch die äußeren Abmessungen angegeben wird.

Derartig feine Unterschiede spielen in der Praxis keine Rolle, können aber bei unsachgemäßer Probenahme zu einer erheblichen Verfälschung der Ergebnisse bei der nachträglichen Bestimmung der Aufbringmenge führen. Zur Erzielung eines repräsentativen Ergebnisses muß die Anzahl der entnommenen Proben ausreichend groß sein. Weiterhin müssen die Entnahmestellen statistisch verteilt sein.

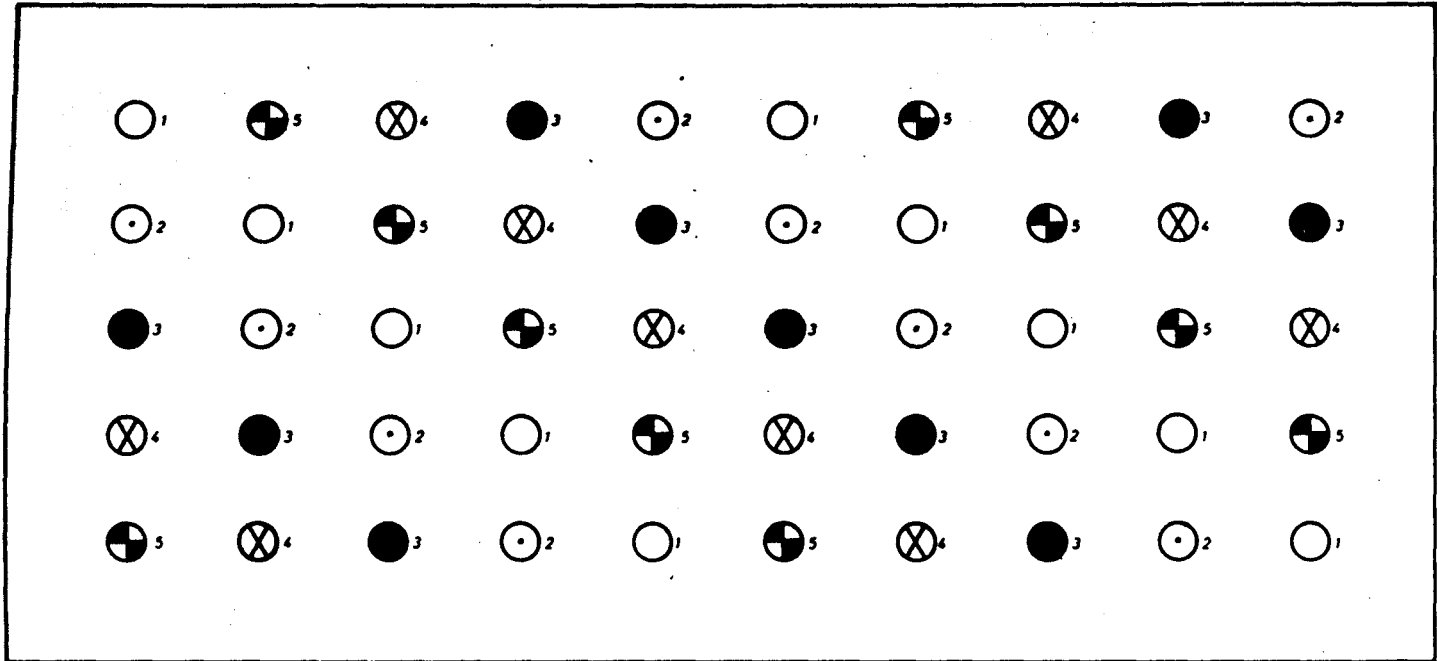
Im vorliegenden Fall wurden je Holzprobe von ca.  $0,2 \text{ m}^2$  50 Bohrkern von 8 mm Durchmesser entnommen. Die Verteilung der Entnahmestellen ist aus Abb. 19 ersichtlich. Eine aus jeweils 10 Kernen bestehende Teilprobe wurde aufgeschlossen und nach zwei verschiedenen Verfahren analysiert. Aus den Analysendaten wurden die Aufbringmengen gemittelt. Die analytische Bestimmung der Aufbringmenge erfolgte sowohl über den Stickstoff- wie über den Phosphatgehalt der Proben.

#### 6.2.1 Nachträgliche Bestimmung der Aufbringmenge dämmschichtbildender Flammschutzmittel über den Stickstoffgehalt

Die entnommenen Teilproben von 10 Bohrkernen wurden zerkleinert und in der beschriebenen Weise mit Schwefelsäure unter Verwendung von Selenreaktionsgemisch aufgeschlossen. Die Lösung wurde zu 100 ml aufgefüllt. Die Stickstoffbestimmung erfolgte in aliquoten Teilen von je 10 ml in der unter 4.1.2 beschriebenen Weise. Aus diesen Ergebnissen und unter Verwendung der in Tabelle 3 angegebenen Gesamtstickstoffgehalte der untersuchten Schutzmittel wurde die Aufbringmenge nachträglich berechnet.

Bei dieser Arbeitsweise ist zu berücksichtigen, daß der natürliche Stickstoffgehalt des Holzes mit erfaßt wird. Über den natürlichen Stickstoffgehalt des Holzes liegen in der Literatur nur wenig Angaben vor, wohl deshalb, weil er technisch ohne Bedeutung ist.





Verteilung der Entnahmestellen zur Ermittlung der Aufbringmenge von Flammenschutzmitteln an behandelten Probestücken

Abb.19

Zum Überfluß sind einander stark widersprechende Angaben veröffentlicht worden. SCHWALBE und BECKER<sup>68)</sup> geben für Pappel, Birke, Fichte und Kiefer Stickstoffgehalte von 0,10 - 0,13 % und für Rotbuche von 0,17 % an. In einer Arbeit von STEGMANN und GINZEL<sup>69)</sup> zur Bestimmung des Harnstoff-Formaldehyd-Bindemittelgehaltes in Spanplatten wird entsprechend mit Stickstoffgehalten bei deutscher Kiefer von 0,1 % und bei deutscher Rotbuche von 0,2 % als Anhaltswert gerechnet. Wesentlich niedrigere Stickstoffwerte für Nadelhölzer und zwar 0,012 % N für Tanne und 0,009 % N für Fichte veröffentlichte GÄUMANN<sup>70)</sup>. Eigene orientierende Versuche an den hier verwendeten Hölzern ergaben Stickstoffgehalte von 0,03 bis 0,07 % N.

Zweifellos haben Holzart, Wachstumsbedingungen, Standort und andere äußere Einflüsse erhebliche Auswirkungen auf den Stickstoffgehalt des Holzes. Im allgemeinen wird man in der Praxis mit schwankenden Stickstoffgehalten rechnen müssen. Bei der Untersuchung von Spanplatten ist eine nachträgliche Bestimmung des Stickstoffgehaltes des Holzes in der Regel nicht möglich, so daß man mit Anhaltswerten arbeiten muß. Bei der Untersuchung dämmschichtbildender Anstriche hat man dagegen ohne weiteres die Möglichkeit, einen Blindversuch mit einer unbehandelten Holzprobe durchzuführen. Man ermittelt auf diese Weise einen geringen Blindverbrauch, der von allen Meßergebnissen in Abzug zu bringen ist. In der folgenden Tabelle 36 sind die auf diese Weise nachträglich bestimmten Aufbringmengen den vorgegebenen Schutzmittelmengen gegenübergestellt. Zur Erleichterung des Vergleiches sind alle Mengenangaben in  $\text{g/m}^2$  ausgedrückt.

#### 6.2.2 Nachträgliche Bestimmung der Aufbringmenge dämmschichtbildender Flammschutzmittel über den Phosphatgehalt

In ähnlicher Weise wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, wurden die aufgebrachten Schutzmittelmengen an den vorbereiteten Proben auch über den Phosphatgehalt ermittelt. Die in gleicher Weise und in gleicher Anzahl entnommenen Bohrkerne wurden wie unter 5.1.2. und 5.1.4 beschrieben mit Wasser extrahiert oder mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid aufgeschlossen.

Da durch den Aufschluß mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid die Holzsubstanz vollständig zerstört wird, ist eine Abschätzung not-

Tabelle 36

Nachträgliche Bestimmung der Aufbringmenge dämmschichtbildender Flammenschutzmittel über den Gesamtstickstoffgehalt

Bezeichnung d. Schutzmittels	Schutzmittel aufgebracht g/m <sup>2</sup>	Schutzmittel gefunden g/m <sup>2</sup> Mittel aus 10 Einzelbestimmungen	relativer Fehler %
D 1	568,0	571,3	+ 0,40
D 3	457,0	467,7	+ 2,34
D 4	618,9	603,6	- 2,47
D 5	641,9	600,0	- 6,53
D 6	361,6	351,0	- 2,89
D 8	320,5	323,6	+ 0,29
D 10	412,0	416,0	+ 0,97
D 15	464,0	445,0	- 4,09

Tabelle 37

Phosphatgehalt einiger Bauhölzer

Holzart		% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Fichte	Splint	0,029
	Kern	0,002
Tanne		0,016
Kiefer	Splint	0,014
	Kern	0,014

wendig, in welchem Maß der natürliche Phosphatgehalt des Holzes auf das Analyseergebnis von Einfluß ist. Nach Angaben von F. KOLLMANN<sup>71)</sup> wurden in Tabelle 37 die Phosphatgehalte einiger Bauhölzer zusammengestellt.

Die durchschnittliche für einen Aufschluß herangezogene Holzmenge beträgt 2,5 g; handelt es sich dabei um Fichtensplintholz mit 0,029 %  $P_2O_5$ , entspricht das 0,73 mg  $P_2O_5$ . Enthält die Probe selbst 10 mg  $P_2O_5$ , vom Holzschutzmittel herrührend, würde durch den natürlichen Phosphatgehalt des Holzes ein Fehler von + 7,3 % verursacht. Das vorstehende Beispiel wurde bewußt unter Annahme ungünstiger Voraussetzungen gerechnet. Werden die Holzproben vorschriftsmäßig zu gleichen Teilen aus Splint- und Kernholz genommen, ist der Phosphatgehalt um das Fünffache kleiner. Ebenso ist er bei Tanne und Kiefer um die Hälfte kleiner als bei Fichtenholz. Liegen weiterhin in der untersuchten Holzprobe nicht 10 mg Phosphat aus dem Holzschutzmittel, sondern 40 mg  $P_2O_5$  vor, bleibt der relative Fehler unter 1 % und liegt somit im Rahmen der Analysengenauigkeit. Es wird daher nur bei Präzisionsanalysen im Grenzbereich des Verfahrens notwendig sein, den natürlichen Phosphatgehalt der Holzproben zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck eignet sich besonders das kolorimetrische Verfahren nach der Vanadat-Molybdat-Methode. Der natürliche Phosphatgehalt des Holzes wird dabei nicht gesondert bestimmt, sondern eine entsprechende Holzprobe ohne Schutzmittel wird auf gleiche Weise wie die mit Schutzmittel behandelte Probe aufgearbeitet und als Blindwert verwendet.

Die Aufschlußlösungen wurden zu 250 ml aufgefüllt. In aliquoten Teilen von je 25 ml wurde der Phosphatgehalt in Doppelbestimmungen sowohl titrimetrisch mit Natronlauge nach Fällung als Ammoniummolybdato-phosphat als auch kolorimetrisch mit Vanadat-Molybdat-Reagenz in der unter 5.2.3 und 5.2.4 beschriebenen Ausführungsform bestimmt. Auf diese Weise konnte die Aufbringmenge unter Verwendung der in Tabelle 35 genannten Phosphatgehalte der Schutzmittel als Mittelwert aus 20 Einzelergebnissen errechnet werden.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 38 zusammengestellt.

Tabelle 38

Nachträgliche Bestimmung der Aufbringmenge dämmschichtbildender Flammenschutzmittel über den Phosphatgehalt

Bezeichnung des Schutzmittels	Schutzmittel aufgebracht g/m <sup>2</sup>	Schutzmittel gefunden g/m <sup>2</sup> Mittel aus 20 Einzelbestimmungen	relativer Fehler %
D 1	568,0	566,2	- 0,32
D 3	457,0	460,0	+ 0,65
D 4	618,9	601,0	- 2,89
D 5	641,9	602,0	- 6,22
D 6	361,6	362,3	+ 0,19
D 7	414,3	404,6	- 2,34
D 8	320,5	321,9	+ 0,44
D 9	396,5	382,0	- 3,65
D 10	412,0	412,0	± 0
D 15	464,0	453,7	- 2,22

6.2.3 Zusammenfassende Beurteilung der Untersuchungsergebnisse

Die in den Tabellen 36 und 38 mitgeteilten Untersuchungsergebnisse zeigen, daß es an Hand der beschriebenen Untersuchungsverfahren möglich ist, die Aufbringmenge dämmschichtbildender Flammenschutzmittel nachträglich zu bestimmen. Sowohl über den Stickstoffgehalt als auch durch analytische Bestimmung des Phosphatgehaltes werden Ergebnisse erhalten, die in der Regel von den vorgegebenen Mengen um weniger als  $\pm 3\%$  schwanken.

Größere Fehler ergeben sich in einem Fall bei Schutzmittel D 5. Die vorgegebene Aufbringmenge betrug hier 641,9 g. Nachträglich wurde über den N-Gehalt eine Aufbringmenge von 600,0 g/m<sup>2</sup> und über den P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt von 602,0 g/m<sup>2</sup> ermittelt. Die gute Übereinstimmung beider Werte läßt den Schluß zu, daß die vorgegebene Aufbringmenge im vorliegenden Fall ungenau festgelegt wurde. Derartige Ungenauigkeiten können insbesondere durch Verdunstung von Lösungsmitteln während des Beschichtens auftreten. Die Herstel-

lung von Probestücken mit genau definierter Aufbringmenge stellt zweifellos ein Problem dar, daß mit praxisnahen Methoden nicht gelöst werden kann. Gleichmäßige Beschichtungen ließen sich auf gehobelten Holzoberflächen durch Beschichtungsgeräte wie sie in Dünnschichtchromatographie verwendet werden, erzielen. Durch diese Arbeitsweise würde aber eine Abweichung von den praxisüblichen Anstrichmethoden vorgenommen, so daß die auf diesem Wege gewonnenen Untersuchungsergebnisse nicht unmittelbar auf die Praxis übertragen werden könnten. Im Hinblick auf die praktische Bedeutung der vorliegenden Untersuchungen wurde daher auf die Anwendung von Beschichtungsgeräten verzichtet.

Die Genauigkeit der angewendeten Analysenverfahren ergibt sich aus den in Teil 5 mitgeteilten Beleganalysen und aus der gegenseitigen Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden erzielten Ergebnisse. Auch die nachträgliche Bestimmung der Aufbringmenge bei Schutzmittel D 4 läßt aus der Übereinstimmung der nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Meßwerte untereinander und aus ihrer Abweichung von der vorgegebenen Schutzmittelmenge erkennen, daß der Fehler bei der Festlegung der Aufbringmenge liegen muß. Bei der Beurteilung von Holzschutzarbeiten in der Praxis muß daher berücksichtigt werden, daß die vorgesehenen Aufbringmengen durch verschiedene Fehler wie Ungenauigkeiten bei der Berechnung der zu behandelnden Holzoberfläche, bei der Dosierung des Schutzmittels, durch Abtropfen des Schutzmittels während der Arbeitsausführung und durch Spritzverluste schwanken können. Wie orientierende Versuche an Praxisobjekten ergeben haben, ist in der Regel mit Schwankungen in der Aufbringmenge von ca. 10 % zu rechnen. Die beschriebenen Analysenverfahren haben wesentlich geringere Fehler und sind also für die gestellte Aufgabe als völlig ausreichend anzusehen. Damit werden in der vorliegenden Arbeit erstmalig Kontrollverfahren zur Beurteilung dämmschichtbildender Feuerschutzanstriche angegeben.

Diese Schutzmittel werden seitens der Anwender, da es sich um neue Baustoffe handelt, immer noch mit einem gesunden Mißtrauen beurteilt. Mit einigen der Hauptgegenargumenten, der Frage nach der Wirksamkeit und Wirkungsweise, der Dauerwirksamkeit und insbesondere den Kontrollmöglichkeiten setzt sich diese Arbeit auseinander. Insbesondere die Entwicklung von Verfahren zu einer sicheren Gütekontrolle dürfte geeignet sein, für diese wichtige Schutzmittelklasse eine objektive Beurteilung zu ermöglichen.

## 7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit setzt sich die Ausarbeitung von Kontrollmethoden zur Untersuchung dämmschichtbildender Flammschutzmittel und damit behandelter Hölzer oder Holzwerkstoffe zum Ziel. Ausgehend von einer Übersicht über die Entwicklung der chemischen Feuerschutzmittel wird das Brandverhalten des Holzes charakterisiert. Aus diesen Erkenntnissen werden die Möglichkeiten des vorbeugenden chemischen Feuerschutzes insbesondere mit Dämmschichtbildnern abgeleitet. Aufbau und Wirkungsweise dieser Schutzmittelklasse werden beschrieben. Dabei ergibt sich die besondere Bedeutung der Stickstoff- und Phosphorverbindungen im Gesamtwirkungsmechanismus.

Im experimentellen Teil der Arbeit werden Analysenverfahren zur Bestimmung dieser Wirkstoffe entwickelt und erprobt. Die Stickstoffbestimmung wird in Anlehnung an das Kjeldahlsche Verfahren ausgeführt. Gesamtstickstoff und Ammoniumgehalt einer Anzahl handelsüblicher Dämmschichtbildner werden ermittelt. Weiterhin wird ein gravimetrisches Verfahren zur Titanbestimmung in diesen Schutzmitteln angegeben und an Handelsproben angewandt. Eingehende Untersuchungen werden der Phosphatbestimmung in dämmschichtbildenden Flammschutzmitteln und behandeltem Holz gewidmet. Zunächst werden 5 Aufschlußverfahren zur Zerstörung von Schutzmittel- und Holzproben für eine nachfolgende Phosphatbestimmung geprüft. Als besonders geeignet erweisen sich der Aufschluß durch Extraktion mit Wasser und die oxydative Zerstörung mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid. Vier Verfahren zur Phosphatbestimmung, und zwar

1. die kolorimetrische Bestimmung nach der Molybdänblaumethode,
2. die titrimetrische Bestimmung mit Aethyldiamintetraessigsäure (Titriplex<sup>R</sup>),
3. die titrimetrische Bestimmung mit Natronlauge,
4. die kolorimetrische Bestimmung mit Vanadat-Molybdat-Reagenz

werden untersucht. Für die gestellte Aufgabe erweisen sich Verfahren 1 und 2 als ungeeignet. Verfahren 3 ist gut geeignet, aber langwierig, Verfahren 4 ist als besonders geeignet anzusehen, da es einfache Handhabung mit hoher Genauigkeit verbindet. Verfahren 3 und 4 werden eingehend hinsichtlich der Anwendungsbedingungen und möglicher Störungen untersucht. Methoden zur Beseitigung

von Störungen werden angegeben. Die ausgearbeiteten Analysenvorschriften werden zur Bestimmung des Phosphatgehaltes handelsüblicher dämmschichtbildender Flammschutzmittel angewandt.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Untersuchungsmethoden zur Gütekontrolle von Schutzmitteln und insbesondere zur Kontrolle von Flammschutzarbeiten werden dargestellt. Zu diesem Zweck werden Holzproben unter praxisähnlichen Verhältnissen mit festgelegten Mengen dämmschichtbildender Flammschutzmittel beschichtet. Die Aufbringmenge der Schutzmittel wird anschließend auf analytischem Wege nach den entwickelten Verfahren bestimmt. Dabei wird gute Übereinstimmung zwischen den vorgegebenen und analytischen ermittelten Mengen beobachtet. Abschließend weist die Arbeit auf die Bedeutung derartiger Untersuchungen für die Praxis hin.



Schrifttum

- 1) METZ, L.:  
Holzschutz gegen Feuer, Berlin (1942)
- 2) METZ, L.:  
Holz als Roh- und Werkstoff 1, 217, (1938)
- 3) SCHLEGEL, R.:  
Untersuchungen über die Grundlagen des Feuerschutzes von Holz  
Dissertation Technische Universität Berlin (1939)
- 4) PRÜFAUSSCHUSS FÜR HOLZSCHUTZMITTEL BEIM LÄNDERSACHVERSTÄNDIGEN-  
AUSSCHUSS FÜR NEUE BAUSTOFFE UND BAUARTEN:  
Holzschutzmittelverzeichnis, 22. Auflage (1966)
- 5) DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS:  
DIN 4102, Blatt 3, Entwurf (1965)
- 6) DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS:  
DIN 52 161 Blatt 1, 3 und 4 (1961-1963)
- 7) MCLEAN, J.D.:  
Proceedings of the American Wood Preservative Association 47,  
155, (1951)
- 8) KLASON, P.:  
Journal für praktische Chemie 90, 413, (1914)
- 9) KLASON, P., HEIDENSTAM, V., NORLIN, E.:  
Zeitschrift für Angewandte Chemie 22, 1205, (1909)  
ibid. 23, 1252, (1910)
- 10) WINTER, H.:  
Brennstoff-Chemie, 7, 117, (1926)
- 11) VanKLEEK, A.:  
Preliminary Studies of Ignition Temperatures of Finely Chipped  
Wood, Report of U.S. Forest Production Laboratory Project  
L-179, Madison (1936)
- 12) BRITISH FIRE RESEARCH BOARD:  
Report London (1948)
- 13) SERGEJEWA, W.N., WAIWAD, A.J.:  
Latvijas PSR zinatnu akadēmija vestis 9, (84), 103, (1954)
- 14) KOLLMANN, F.:  
Holz als Roh- und Werkstoff 18, 193, (1960)
- 15) KEYLWERTH, R., CHRISTOPH, N.:  
Materialprüfung 2, 281, (1960)
- 16) DOMANSKY, R., RENDOS, F.:  
Holz als Roh- und Werkstoff 20, 473, (1962)
- 17) KOLLMANN, F.:  
Holzzentralblatt 64/65, 1199, (1966)
- 18) KAUFMANN, F.:  
Gesundheitsingenieur 59, 410, (1936)
- 19) I.-G. FARBEN:  
DRP 532 578 (1938)

- 20) SCHEICHL, L.:  
Brandlehre und chemischer Brandschutz, 2. Auflage Heidelberg (1958)
- 21) MONT SANTO COMPANY:  
Technische Mitteilungen EX-2 (D) (1966)
- 22) LIEB, H., SCHÖNINGER, W.:  
in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage Band II Stuttgart (1953)
- 23) LIEB, H., SCHÖNINGER, W.:  
in Hoppe, Seyler, Thierfelder, Handbuch der physiologischen und pathologisch-chemischen Analyse, 10. Auflage Band III/1 Heidelberg (1955)
- 24) WIENINGER, E.:  
Zeitschrift für analytische Chemie, 112, 363, (1938)
- 25) SCHÖNINGER, W., HAACK, A.:  
Mikrochimica Acta 9, 1369, (1956)
- 26) BRECHER, C.:  
Wiener klinische Wochenschriften, 49, 1228, (1936)
- 27) BRECHER, C.:  
Zeitschrift für analytische Chemie 116, 149, (1939)
- 28) SEEL, F.:  
Angewandte Chemie, 76, 532, (1964)
- 29) BAUDISCH, O.:  
Chemiker-Zeitung, 33, 1298, (1909)
- 30) THORNTON, W.M.:  
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 37, 375, (1914)
- 31) SCHWARZ VON BERGKAMPF, E.:  
Zeitschrift für analytische Chemie, 83, 345, (1931)
- 32) SCHULEK, E. und Mitarbeiter:  
Zeitschrift für analytische Chemie, 76, 81, (1929)  
ibid. 96, 388, (1934)  
ibid. 117, 176, (1939)
- 33) SCHUCH, K.:  
Holzforschung 5, 74, (1951)
- 34) BUCHMANN, C.:  
Holz-Zentralblatt, 88, 1795, (1962)
- 35) HILLEBRAND, W.F., LUNDELL, G.E.F.:  
The Journal of the American Chemical Society, 42, 2609, (1920)
- 36) WURTSCHMITT, B.:  
Mikrochemie Mikrochimica Acta, 36/37, 769, (1951)
- 37) RATRA, S.:  
Dissertation Universität Hamburg (1957)
- 38) DETERS, R.:  
Dissertation Technische Hochschule Braunschweig (1962)
- 39) SANDERMANN, W.:  
Die Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Leipzig (1956)

- 40) SCHULEK, E., MENYHARTH, P.:  
A Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője 15, 513,  
(1939)
- 41) SCHULEK, E., ROSZA, P.:  
Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland, 80, 553, (1939)
- 42) FISKE, C.H., SUBBAROW, Y.:  
The Journal of Biological Chemistry 66, 375, (1925)
- 43) ZIMMERMANN, M.:  
Photometrische Metall- und Wasseranalysen, Stuttgart (1961)
- 44) HUDITZ, F., FLASCHKA, H., PETZOLD, I.:  
Zeitschrift für analytische Chemie, 135, 333, (1952)
- 45) FLASCHKA, H., HOLASEK, A.:  
Mikrochemie Mikrochimica Acta 39, 101, (1952)
- 46) DeLORENZI, F., ALDROVANDI, R.:  
Il farmaco scientia e tecnica 7, 309, (1952)
- 47) von LORENZ, N.:  
Zeitschrift für analytische Chemie, 46, 191, (1907)
- 48) SONNENSCHNEIN, F.L.:  
Journal für praktische Chemie, 53, 339, (1851)
- 49) WOY, R.:  
Chemiker-Zeitung, 21, 441, (1897)
- 50) NEUMANN, A.:  
Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie, 37,  
115, (1902/03)  
ibid. 43, 32, (1905)
- 51) GREGERSEN, J.P.:  
Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie 53,  
453, (1907)
- 52) WÖRNER, E.:  
Pharmazeutische Zeitung, 53, 398, (1908)
- 53) HEUBNER, W.:  
Biochemische Zeitschrift, 64, 393, (1914)
- 54) JODIDI, S.L.:  
The Journal of the American Chemical Society, 37, 1708, (1915)
- 55) MISSEN, G.:  
Chemiker-Zeitung 32, 633, (1908)
- 56) THOMPSON, W.H., CONAN, H.R.:  
The International Superphosphate Manufacturer's Association,  
Technical Meetings Stockholm (1959)
- 57) BOGATZKI, G.:  
Archiv für das Eisenhüttenwesen, 12, 195, (1938/39)
- 58) MURRAY, W.M., ASHLEY, S.E.Q.:  
Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition,  
10, 1, (1938)
- 59) KITSON, R.E., MELLON, M.G.:  
Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition,  
16, 379, (1944)

- 60) QUINLAN, K.P., DeSESA, M.S.:  
Analytical Chemistry, 27, 1626, (1955)
- 61) ELWELL, W.T., WILSON, H.N.:  
Analyst, 81, 136, (1956)
- 62) KOENIG, R.A., JOHNSON, C.R.:  
Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition,  
14, 155, (1942)
- 63) HANSON, W.C.:  
Journal of the Science of Food and Agriculture, 1, 172, (1950)
- 64) RAUTERBERG, E.:  
Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde,  
53, 149 (1951)
- 65) SCHEFFER, F., PAJENKAMP, H.:  
Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde,  
56, 2, (1952)
- 66) GERICKE, S., KURMIES, B.:  
Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde,  
59, 235, (1952)
- 67) RÖSSLER, R., SCHOLLES, W., STEMPPEL, R.:  
DBP Nr. 1 080 327 (1960)
- 68) SCHWALBE, C.G., BECKER, E.:  
Zeitschrift für angewandte Chemie, 32, 229, (1919)
- 69) STEGMANN, G., GINZEL, W.:  
Holz als Roh- und Werkstoff, 23, 55, (1965)
- 70) GÄUMANN, E.:  
Flora, 123, 344, (1928)
- 71) KOLLMANN, F.:  
Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, 2. Auflage,  
Band 1 Berlin, Göttingen, Heidelberg, München (1951)

Tabelle I Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 1

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,4561	4,68	6,555 <sub>7</sub>	14,37 <sub>3</sub>	+ 0,090	0,00810
	4,68	6,555 <sub>7</sub>	14,37 <sub>3</sub>	+ 0,090	0,00810
	4,69	6,569 <sub>7</sub>	14,40 <sub>4</sub>	+ 0,121	0,01464
0,3098	3,13	4,384 <sub>5</sub>	14,15 <sub>3</sub>	- 0,130	0,01690
	3,11	4,356 <sub>4</sub>	14,06 <sub>2</sub>	- 0,221	0,04884
	3,11	4,356 <sub>4</sub>	14,06 <sub>2</sub>	- 0,221	0,04884
0,3804	3,91	5,477 <sub>1</sub>	14,39 <sub>8</sub>	+ 0,155	0,01323
	3,90	5,463 <sub>1</sub>	14,36 <sub>2</sub>	+ 0,078	0,00608
	3,90	5,463 <sub>1</sub>	14,36 <sub>2</sub>	+ 0,078	0,00608
			Mittelwert x 14,28 <sub>3</sub>		vv 0,17097

Gesamtstickstoffgehalt: 14,28 ± 0,05 %

Anhang

- 114 -

Tabelle II Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 2

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,2694	2,02	2,829 <sub>6</sub>	10,50 <sub>3</sub>	+ 0,051	0,00260
	2,01	2,815 <sub>6</sub>	10,45 <sub>1</sub>	- 0,001	0,00000
	2,01	2,815 <sub>6</sub>	10,45 <sub>1</sub>	- 0,001	0,00000
0,3407	2,55	3,572 <sub>0</sub>	10,48 <sub>4</sub>	+ 0,032	0,00102
	2,55	3,572 <sub>0</sub>	10,48 <sub>4</sub>	+ 0,032	0,00102
	2,55	3,572 <sub>0</sub>	10,48 <sub>4</sub>	+ 0,032	0,00102
0,2612	1,94	2,717 <sub>6</sub>	10,40 <sub>4</sub>	- 0,048	0,00230
	1,94	2,717 <sub>6</sub>	10,40 <sub>4</sub>	- 0,048	0,00230
	1,94	2,717 <sub>6</sub>	10,40 <sub>4</sub>	- 0,048	0,00230
			Mittelwert x 10,45 <sub>2</sub>		<b>vv</b> 0,01256

Gesamtstickstoffgehalt: 10,45 ± 0,01 %

Tabelle III Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 3

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,4020	4,10	5,743 <sub>3</sub>	14,28 <sub>7</sub>	- 0,026	0,00068
	4,10	5,743 <sub>3</sub>	14,28 <sub>7</sub>	- 0,026	0,00068
	4,10	5,743 <sub>3</sub>	14,28 <sub>7</sub>	- 0,026	0,00068
0,3205	3,29	4,608 <sub>6</sub>	14,38 <sub>0</sub>	+ 0,067	0,00449
	3,28	4,594 <sub>6</sub>	14,33 <sub>6</sub>	+ 0,023	0,00053
	3,28	4,594 <sub>6</sub>	14,33 <sub>6</sub>	+ 0,023	0,00053
0,2942	3,01	4,216 <sub>4</sub>	14,33 <sub>2</sub>	+ 0,019	0,00036
	3,00	4,202 <sub>4</sub>	14,28 <sub>4</sub>	- 0,029	0,00084
	3,00	4,202 <sub>4</sub>	14,28 <sub>4</sub>	- 0,029	0,00084
			Mittelwert x 14,31 <sub>3</sub>		vv 0,00963

Gesamtstickstoffgehalt: 14,31 ± 0,01 %

Tabelle IV Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 4

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,3648	3,62	5,070 <sub>9</sub>	13,90 <sub>0</sub>	+ 0,170	0,02890
	3,60	5,042 <sub>9</sub>	13,82 <sub>4</sub>	+ 0,094	0,00884
	3,60	5,042 <sub>9</sub>	13,82 <sub>4</sub>	+ 0,094	0,00884
0,2827	2,80	3,922 <sub>2</sub>	13,87 <sub>4</sub>	+ 0,144	0,02074
	2,79	3,908 <sub>2</sub>	13,82 <sub>5</sub>	+ 0,095	0,00903
	2,79	3,908 <sub>2</sub>	13,82 <sub>5</sub>	+ 0,095	0,00903
0,3002	2,89	4,048 <sub>3</sub>	13,48 <sub>5</sub>	- 0,245	0,06003
	2,89	4,048 <sub>3</sub>	13,48 <sub>5</sub>	- 0,245	0,06003
	2,90	4,062 <sub>3</sub>	13,53 <sub>2</sub>	- 0,198	0,03920
			Mittelwert x 13,73 <sub>0</sub>		vv 0,24464

Gesamtstickstoffgehalt: 13,73 ± 0,06 %



Tabelle V Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 5

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,3776	3,82	5,351 <sub>0</sub>	14,17 <sub>1</sub>	+ 0,135	0,01823
	3,76	5,267 <sub>0</sub>	13,94 <sub>9</sub>	- 0,087	0,00757
	3,76	5,267 <sub>0</sub>	13,94 <sub>9</sub>	- 0,087	0,00757
0,3208	3,21	4,496 <sub>6</sub>	14,01 <sub>7</sub>	- 0,019	0,00036
	3,21	4,496 <sub>6</sub>	14,01 <sub>7</sub>	- 0,019	0,00036
	3,21	4,496 <sub>6</sub>	14,01 <sub>7</sub>	- 0,019	0,00036
0,2297	2,32	3,249 <sub>9</sub>	14,14 <sub>8</sub>	+ 0,112	0,01254
	2,30	3,221 <sub>8</sub>	14,02 <sub>6</sub>	- 0,010	0,00010
	2,30	3,221 <sub>8</sub>	14,02 <sub>6</sub>	- 0,010	0,00010
			Mittelwert x 14,03 <sub>6</sub>		vv 0,04719

Gesamtstickstoffgehalt: 14,04 ± 0,03 %

Tabelle VI Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 6

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,3400	2,56	3,586 <sub>0</sub>	10,54 <sub>7</sub>	- 0,110	0,01210
	2,54	3,558 <sub>0</sub>	10,46 <sub>5</sub>	- 0,192	0,03686
	2,54	3,558 <sub>0</sub>	10,46 <sub>5</sub>	- 0,192	0,03686
0,3878	2,96	4,146 <sub>4</sub>	10,69 <sub>2</sub>	+ 0,035	0,00123
	2,96	4,146 <sub>4</sub>	10,69 <sub>2</sub>	+ 0,035	0,00123
	2,96	4,146 <sub>4</sub>	10,69 <sub>2</sub>	+ 0,035	0,00123
0,3026	2,33	3,263 <sub>9</sub>	10,78 <sub>6</sub>	+ 0,129	0,01664
	2,33	3,263 <sub>9</sub>	10,78 <sub>6</sub>	+ 0,129	0,01664
	2,33	3,263 <sub>9</sub>	10,78 <sub>6</sub>	+ 0,129	0,01664
			Mittelwert x 10,65 <sub>7</sub>		vv 0,13942

Gesamtstickstoffgehalt: 10,66 ± 0,04 %

Tabelle VII Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 7

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,3450	3,91	5,477 <sub>1</sub>	15,87 <sub>6</sub>	+ 0,071	0,00504
	3,91	5,477 <sub>1</sub>	15,87 <sub>6</sub>	+ 0,071	0,00504
	3,91	5,477 <sub>1</sub>	15,87 <sub>6</sub>	+ 0,071	0,00504
0,2967	3,36	4,706 <sub>7</sub>	15,86 <sub>3</sub>	+ 0,058	0,00336
	3,35	4,692 <sub>7</sub>	15,81 <sub>6</sub>	+ 0,011	0,00012
	3,35	4,692 <sub>7</sub>	15,81 <sub>6</sub>	+ 0,011	0,00012
0,3460	3,88	5,435 <sub>1</sub>	15,70 <sub>8</sub>	- 0,097	0,00941
	3,88	5,435 <sub>1</sub>	15,70 <sub>8</sub>	- 0,097	0,00941
	3,88	5,435 <sub>1</sub>	15,70 <sub>8</sub>	- 0,097	0,00941
		Mittelwert x			vv
		15,80 <sub>5</sub>			0,04695

Gesamtstickstoffgehalt: 15,81 ± 0,03 %

Tabelle VIII Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 8

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,3210	3,53	4,944 <sub>8</sub>	15,40 <sub>4</sub>	+ 0,059	0,00348
	3,51	4,916 <sub>8</sub>	15,31 <sub>7</sub>	- 0,028	0,00078
	3,51	4,916 <sub>8</sub>	15,31 <sub>7</sub>	- 0,028	0,00078
0,2815	3,09	4,328 <sub>5</sub>	15,37 <sub>6</sub>	+ 0,031	0,00096
	3,09	4,328 <sub>5</sub>	15,37 <sub>6</sub>	+ 0,031	0,00096
	3,09	4,328 <sub>5</sub>	15,37 <sub>6</sub>	+ 0,031	0,00096
0,2982	3,26	4,566 <sub>7</sub>	15,31 <sub>4</sub>	- 0,031	0,00096
	3,26	4,566 <sub>7</sub>	15,31 <sub>4</sub>	- 0,031	0,00096
	3,26	4,566 <sub>7</sub>	15,31 <sub>4</sub>	- 0,031	0,00096
			Mittelwert x 15,34 <sub>5</sub>		vv 0,01080

Gesamtstickstoffgehalt: 15,35 ± 0,01 %

Tabelle IX Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 9

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,2828	2,64	3,698 <sub>1</sub>	13,07 <sub>8</sub>	- 0,025	0,00063
	2,61	3,656 <sub>1</sub>	12,92 <sub>8</sub>	- 0,175	0,03063
	2,61	3,656 <sub>1</sub>	12,92 <sub>8</sub>	- 0,175	0,03063
0,2476	2,32	3,249 <sub>9</sub>	13,12 <sub>5</sub>	+ 0,022	0,00048
	2,32	3,249 <sub>9</sub>	13,12 <sub>5</sub>	+ 0,022	0,00048
	2,32	3,249 <sub>9</sub>	13,12 <sub>5</sub>	+ 0,022	0,00048
0,2454	2,32	3,249 <sub>9</sub>	13,24 <sub>3</sub>	+ 0,140	0,01960
	2,31	3,235 <sub>8</sub>	13,18 <sub>6</sub>	+ 0,083	0,00689
	2,31	3,235 <sub>8</sub>	13,18 <sub>6</sub>	+ 0,083	0,00689
			Mittelwert x 13,10 <sub>3</sub>		vv 0,09671

Gesamtstickstoffgehalt: 13,10 ± 0,04 %

Tabelle X Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel D 10

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,3306	3,69	5,169 <sub>0</sub>	15,63 <sub>5</sub> <sup>1)</sup>	-	-
	3,56	4,986 <sub>8</sub>	15,08 <sub>4</sub>	- 0,030	0,00090
	3,58	5,014 <sub>9</sub>	15,16 <sub>9</sub>	+ 0,055	0,00303
0,3258	3,52	4,930 <sub>8</sub>	15,13 <sub>4</sub>	+ 0,020	0,00040
	3,52	4,930 <sub>8</sub>	15,13 <sub>4</sub>	+ 0,020	0,00040
	3,45	4,832 <sub>8</sub>	14,83 <sub>4</sub> <sup>1)</sup>	-	-
0,3134	3,37	4,720 <sub>7</sub>	15,06 <sub>3</sub>	- 0,051	0,00260
	3,38	4,734 <sub>7</sub>	15,10 <sub>8</sub>	- 0,006	0,00004
	3,38	4,734 <sub>7</sub>	15,10 <sub>8</sub>	- 0,006	0,00004
			Mittelwert x 15,11 <sub>4</sub>		vv 0,00741

Gesamtstickstoffgehalt: 15,11 ± 0,01 %

1) Zur Mittelwertbildung nicht berücksichtigt!

Tabelle XI Gesamtstickstoffbestimmung in Schutzmittel 11

Einwaage g aufgefüllt auf 100 ml 10 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg N	Stickstoff- gehalt % N	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
0,3562	4,78	6,695 <sub>8</sub>	18,79 <sub>8</sub>	+ 0,201	0,04040
	4,74	6,639 <sub>8</sub>	18,64 <sub>1</sub>	+ 0,044	0,00194
	4,75	6,653 <sub>8</sub>	18,68 <sub>0</sub>	+ 0,063	0,00397
0,3417	4,50	6,303 <sub>6</sub>	18,44 <sub>8</sub>	- 0,149	0,02220
	4,50	6,303 <sub>6</sub>	18,44 <sub>8</sub>	- 0,149	0,02220
	4,50	6,303 <sub>6</sub>	18,44 <sub>8</sub>	- 0,149	0,02220
0,4698	6,25	8,755 <sub>0</sub>	18,63 <sub>6</sub>	+ 0,039	0,00152
	6,25	8,755 <sub>0</sub>	18,63 <sub>6</sub>	+ 0,039	0,00152
	6,25	8,755 <sub>0</sub>	18,63 <sub>6</sub>	+ 0,039	0,00152
		Mittelwert x 18,59 <sub>7</sub>			vv 0,11747

Gesamtstickstoffgehalt: 18,60 ± 0,04 %

Tabelle XII Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 1

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,31410	3,69	6,656 <sub>8</sub>	2,11 <sub>9</sub>	+ 0,024	0,00058
	3,69	6,656 <sub>8</sub>	2,11 <sub>9</sub>	+ 0,024	0,00058
	3,69	6,656 <sub>8</sub>	2,11 <sub>9</sub>	+ 0,024	0,00058
0,31591	3,64	6,566 <sub>6</sub>	2,07 <sub>9</sub>	- 0,016	0,00026
	3,62	6,530 <sub>5</sub>	2,06 <sub>7</sub>	- 0,028	0,00078
	3,62	6,530 <sub>5</sub>	2,06 <sub>7</sub>	- 0,028	0,00078
			Mittelwert x 2,09 <sub>5</sub>		vv 0,00356

Ammoniumgehalt: 2,10 ± 0,01 %



Tabelle XIII Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 2

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v <sup>2</sup>	v <sup>2</sup>
0,31024	5,46	9,849 <sub>8</sub>	3,17 <sub>5</sub>	+ 0,010	0,00010
	5,46	9,849 <sub>8</sub>	3,17 <sub>5</sub>	+ 0,010	0,00010
	5,46	9,849 <sub>8</sub>	3,17 <sub>5</sub>	+ 0,010	0,00010
0,33621	5,88	10,607 <sub>5</sub>	3,15 <sub>5</sub>	- 0,010	0,00010
	5,88	10,607 <sub>5</sub>	3,15 <sub>5</sub>	- 0,010	0,00010
	5,88	10,607 <sub>5</sub>	3,15 <sub>5</sub>	- 0,010	0,00010
			Mittelwert x 3,16 <sub>5</sub>		vv 0,00060

Ammoniumgehalt: 3,17 ± 0,004 %

Tabelle XIV Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 3

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,36806	3,32	5,989 <sub>3</sub>	1,62 <sub>7</sub>	+ 0,002	0,00000
	3,32	5,989 <sub>3</sub>	1,62 <sub>7</sub>	+ 0,002	0,00000
	3,32	5,989 <sub>3</sub>	1,62 <sub>7</sub>	+ 0,002	0,00000
0,30963	2,79	5,033 <sub>2</sub>	1,62 <sub>6</sub>	+ 0,001	0,00000
	2,78	5,015 <sub>1</sub>	1,62 <sub>0</sub>	- 0,005	0,00003
	2,78	5,015 <sub>1</sub>	1,62 <sub>0</sub>	- 0,005	0,00003
			Mittelwert x		vv
			1,62 <sub>5</sub>		0,00006

Ammoniumgehalt: 1,63 ± 0,001 %

Tabelle XV Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 4

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,36810	2,12	3,824 <sub>5</sub>	1,03 <sub>9</sub>	- 0,007	0,00005
	2,14	3,860 <sub>6</sub>	1,04 <sub>9</sub>	+ 0,003	0,00001
	2,14	3,860 <sub>6</sub>	1,04 <sub>9</sub>	+ 0,003	0,00001
0,33597	1,96	3,535 <sub>8</sub>	1,05 <sub>2</sub>	+ 0,006	0,00004
	1,94	3,499 <sub>8</sub>	1,04 <sub>2</sub>	- 0,004	0,00002
	1,94	3,499 <sub>8</sub>	1,04 <sub>2</sub>	- 0,004	0,00002
			Mittelwert x		vv
			1,04 <sub>6</sub>		0,00015

Ammoniumgehalt: 1,05 ± 0,002

Tabelle XVI Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 5

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,36982	6,04	10,896 <sub>2</sub>	2,94 <sub>6</sub>	- 0,006	0,00004
	6,04	10,896 <sub>2</sub>	2,94 <sub>6</sub>	- 0,006	0,00004
	6,04	10,896 <sub>2</sub>	2,94 <sub>6</sub>	- 0,006	0,00004
0,31347	5,14	9,272 <sub>6</sub>	2,95 <sub>8</sub>	+ 0,006	0,00004
	5,14	9,272 <sub>6</sub>	2,95 <sub>8</sub>	+ 0,006	0,00004
	5,14	9,272 <sub>6</sub>	2,95 <sub>8</sub>	+ 0,006	0,00004
			Mittelwert x		vv
			2,95 <sub>2</sub>		0,00024

Ammoniumgehalt: 2,95 ± 0,003 %

Tabelle XVII Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 6

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,33962	5,07	9,146 <sub>3</sub>	2,69 <sub>3</sub>	- 0,002	-
	5,07	9,146 <sub>3</sub>	2,69 <sub>3</sub>	- 0,002	-
	5,07	9,146 <sub>3</sub>	2,69 <sub>3</sub>	- 0,002	-
0,31981	4,78	8,623 <sub>1</sub>	2,69 <sub>6</sub>	+ 0,001	-
	4,78	8,623 <sub>1</sub>	2,69 <sub>6</sub>	+ 0,001	-
	4,78	8,623 <sub>1</sub>	2,69 <sub>6</sub>	+ 0,001	-
			Mittelwert x 2,69 <sub>5</sub>		vv 0,0000

Ammoniumgehalt: 2,70 ± 0,000 %

Tabelle XVIII Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 7

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,30100	2,88	5,195 <sub>5</sub>	1,72 <sub>6</sub>	+ 0,024	0,00058
	2,86	5,159 <sub>4</sub>	1,71 <sub>4</sub>	+ 0,012	0,00014
	2,86	5,159 <sub>4</sub>	1,71 <sub>4</sub>	+ 0,012	0,00014
0,30624	2,86	5,159 <sub>4</sub>	1,68 <sub>5</sub>	- 0,017	0,00029
	2,86	5,159 <sub>4</sub>	1,68 <sub>5</sub>	- 0,017	0,00029
	2,86	5,159 <sub>4</sub>	1,68 <sub>5</sub>	- 0,017	0,00029
			Mittelwert x 1,70 <sub>2</sub>		vv 0,00173

Ammoniumgehalt: 1,70 ± 0,01 %

**Tabelle XIX** Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 8

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,32663	4,12	7,432 <sub>5</sub>	2,27 <sub>6</sub>	- 0,003	0,00001
	4,10	7,396 <sub>4</sub>	2,26 <sub>4</sub>	- 0,015	0,00023
	4,10	7,396 <sub>4</sub>	2,26 <sub>4</sub>	- 0,015	0,00023
0,31070	3,95	7,125 <sub>8</sub>	2,29 <sub>3</sub>	+ 0,014	0,00020
	3,94	7,107 <sub>8</sub>	2,28 <sub>8</sub>	+ 0,009	0,00008
	3,94	7,107 <sub>8</sub>	2,28 <sub>8</sub>	+ 0,009	0,00008
			Mittelwert x 2,27 <sub>9</sub>		vv 0,00083

Ammoniumgehalt: 2,28 ± 0,005 %

Tabelle XX Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 9

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,31692	3,24	5,845 <sub>0</sub>	1,84 <sub>4</sub>	- 0,005	0,00003
	3,24	5,845 <sub>0</sub>	1,84 <sub>4</sub>	- 0,005	0,00003
	3,24	5,845 <sub>0</sub>	1,84 <sub>4</sub>	- 0,005	0,00003
0,31522	3,20	5,772 <sub>8</sub>	1,83 <sub>1</sub>	- 0,018	0,00032
	3,30	5,953 <sub>2</sub>	1,88 <sub>9</sub>	+ 0,040	0,00160
	3,22	5,808 <sub>9</sub>	1,84 <sub>3</sub>	- 0,006	0,00004
			Mittelwert x 1,84 <sub>9</sub>		vv 0,00205

Ammoniumgehalt: 1,85 ± 0,008 %



Tabelle XXI Ammoniumbestimmung in Schutzzmittel D 10

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,31450	2,96	5,339 <sub>8</sub>	1,69 <sub>8</sub>	+ 0,019	0,00036
	2,92	5,267 <sub>7</sub>	1,67 <sub>5</sub>	- 0,004	0,00002
	2,92	5,267 <sub>7</sub>	1,67 <sub>5</sub>	- 0,004	0,00002
0,32474	3,03	5,466 <sub>1</sub>	1,68 <sub>3</sub>	+ 0,004	0,00002
	3,01	5,430 <sub>0</sub>	1,67 <sub>2</sub>	- 0,007	0,00005
	3,01	5,430 <sub>0</sub>	1,67 <sub>2</sub>	- 0,007	0,00005
			Mittelwert 1,67 <sub>9</sub>		vv 0,00052

Ammoniumgehalt: 1,68 ± 0,004 %

Tabelle XXII Ammoniumbestimmung in Schutzmittel D 11

Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg NH <sub>4</sub>	Ammonium- gehalt % NH <sub>4</sub>	Abweichung v	v <sup>2</sup>
0,26911	1,98	3,571 <sub>9</sub>	1,32 <sub>7</sub>	- 0,072	0,00518
	2,08	3,752 <sub>3</sub>	1,39 <sub>4</sub>	- 0,005	0,00003
	2,08	3,752 <sub>3</sub>	1,39 <sub>4</sub>	- 0,005	0,00003
0,32439	2,53	4,564 <sub>1</sub>	1,40 <sub>7</sub>	+ 0,008	0,00006
	2,59	4,672 <sub>4</sub>	1,44 <sub>0</sub>	+ 0,041	0,00168
	2,57	4,636 <sub>3</sub>	1,42 <sub>9</sub>	+ 0,030	0,00090
			Mittelwert x 1,39 <sub>9</sub>		vv 0,00788

Ammoniumgehalt: 1,40 ± 0,02 %

Tabelle XXIII Titanbestimmung in Schutzmittel D 1

Einwaage g Schutzmittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert	v <sup>2</sup>
2,1424	0,0672	3,13 <sub>7</sub>	+ 0,241	0,05808
2,3037	0,0670	2,90 <sub>8</sub>	+ 0,012	0,00014
2,4928	0,0689	2,76 <sub>4</sub>	- 0,132	0,01742
2,2660	0,0668	2,94 <sub>8</sub>	+ 0,052	0,00270
2,4770	0,0674	2,72 <sub>1</sub>	- 0,175	0,03063
		Mittelwert x 2,89 <sub>6</sub>		vv 0,10897

Titangehalt: 2,90 ± 0,2 %

Tabelle XXIV Titanbestimmung in Schutzmittel D 2

Einwaage g Schutzmittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert	v <sup>2</sup>
2,0156	0,0593	2,94 <sub>2</sub>	+ 0,231	0,05336
2,7357	0,0690	2,52 <sub>2</sub>	- 0,189	0,03572
2,4832	0,0663	2,67 <sub>0</sub>	- 0,044	0,00194
		Mittelwert x 2,71 <sub>1</sub>		vv 0,09102

Titangehalt: 2,71 ± 0,123 %

Tabelle XXV Titanbestimmung in Schutzmittel D 3

Einwaage g Schutz- mittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
2,2186	0,0686	3,09 <sub>2</sub>	+ 0,363	0,13177
2,4422	0,0667	2,73 <sub>1</sub>	+ 0,002	0,00000
2,3672	0,0670	2,83 <sub>0</sub>	+ 0,101	0,01020
2,4968	0,0660	2,64 <sub>3</sub>	- 0,086	0,00740
2,8568	0,0674	2,35 <sub>9</sub>	- 0,370	0,13690
2,4770	0,0674	2,72 <sub>1</sub>	- 0,008	0,00006
		Mittel- wert x 2,72 <sub>9</sub>		vv 0,28633

Titangehalt: 2,73 ± 0,10 %

Tabelle XXVI Titanbestimmung in Schutzmittel D 4

Einwaage g Schutz- mittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
2,5053	0,0670	2,67 <sub>4</sub>	- 0,141	0,01988
2,5575	0,0668	2,61 <sub>2</sub>	- 0,203	0,04121
2,0979	0,0668	3,18 <sub>4</sub>	+ 0,369	0,13616
2,3772	0,0683	2,87 <sub>3</sub>	+ 0,058	0,00336
2,5338	0,0692	2,73 <sub>1</sub>	- 0,084	0,00706
		Mittel- wert x 2,81 <sub>5</sub>		vv 0,20767

Titangehalt: 2,82 ± 0,10 %

Tabelle XXVII Titanbestimmung in Schutzmittel D 5

Einwaage g Schutz- mittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
2,1878	0,0700	3,20 <sub>0</sub>	+ 0,447	0,19981
2,4886	0,0687	2,76 <sub>1</sub>	+ 0,008	0,00006
2,8786	0,0670	2,32 <sub>8</sub>	- 0,425	0,18063
2,5115	0,0672	2,67 <sub>6</sub>	- 0,077	0,00593
2,4028	0,0673	2,80 <sub>1</sub>	+ 0,048	0,00230
		Mittel- wert x 2,75 <sub>3</sub>		vv 0,38873

Titangehalt:  $2,75 \pm 0,14 \%$

Tabelle XXVIII Titanbestimmung in Schutzmittel D 6

Einwaage g Schutz- mittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
2,3996	0,0698	2,90 <sub>9</sub>	+ 0,215	0,04623
2,6931	0,0670	2,48 <sub>8</sub>	- 0,206	0,04244
2,4879	0,0696	2,79 <sub>8</sub>	+ 0,104	0,01082
2,4360	0,0694	2,84 <sub>9</sub>	+ 0,155	0,02403
2,7756	0,0673	2,42 <sub>5</sub>	- 0,269	0,07236
		Mittel- wert x 2,69 <sub>4</sub>		vv 0,19588

Titangehalt:  $2,69 \pm 0,10 \%$

Tabelle XXIX Titanbestimmung in Schutzmittel D 7

Einwaage g Schutz- mittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
2,4296	0,0678	2,79 <sub>1</sub>	+ 0,038	0,00144
2,6603	0,0717	2,69 <sub>5</sub>	- 0,058	0,00336
2,3381	0,0682	2,91 <sub>7</sub>	+ 0,164	0,02690
2,8004	0,0690	2,46 <sub>4</sub>	- 0,289	0,08352
2,4218	0,0693	2,86 <sub>2</sub>	+ 0,109	0,01188
2,4406	0,0680	2,78 <sub>6</sub>	+ 0,033	0,00109
		Mittel- wert x 2,75 <sub>3</sub>		vv 0,12819

Titangehalt: 2,75 ± 0,07 %

Tabelle XXX Titanbestimmung in Schutzmittel D 9

Einwaage g Schutz- mittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
2,4865	0,0696	2,79 <sub>9</sub>	+ 0,022	0,00048
2,6084	0,0683	2,61 <sub>8</sub>	- 0,159	0,02528
2,2945	0,0690	3,00 <sub>7</sub>	+ 0,230	0,05290
2,5620	0,0666	2,60 <sub>0</sub>	- 0,177	0,03133
2,3944	0,0685	2,86 <sub>1</sub>	+ 0,084	0,00706
		Mittel- wert x 2,77 <sub>7</sub>		vv 0,11705

Titangehalt: 2,78 ± 0,08 %

Tabelle XXXI Titanbestimmung in Schutzmittel D 12

Einwaage g Schutz- mittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
2,4495	0,0695	2,83 <sub>7</sub>	+ 0,117	0,01369
2,5276	0,0687	2,71 <sub>8</sub>	- 0,002	0,00000
2,7379	0,0690	2,52 <sub>0</sub>	- 0,200	0,04000
2,4553	0,0685	2,79 <sub>0</sub>	+ 0,070	0,00490
2,4867	0,0687	2,76 <sub>3</sub>	+ 0,043	0,00185
2,5021	0,0674	2,69 <sub>4</sub>	- 0,026	0,00068
		Mittel- wert x 2,72 <sub>0</sub>		vv 0,06112

Titangehalt: 2,72 ± 0,05 %

Tabelle XXXII Titanbestimmung in Schutzmittel D 13

Einwaage g Schutz- mittel	Auswaage g TiO <sub>2</sub>	Titangehalt % TiO <sub>2</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
2,5330	0,0709	2,79 <sub>9</sub>	- 0,011	0,00012
2,2939	0,0700	3,05 <sub>2</sub>	+ 0,242	0,05856
2,3744	0,0700	2,94 <sub>8</sub>	+ 0,138	0,01904
2,6276	0,0702	2,67 <sub>2</sub>	- 0,138	0,01904
2,7134	0,0700	2,58 <sub>0</sub>	- 0,230	0,05290
		Mittel- wert x 2,81 <sub>0</sub>		vv 0,14966

Titangehalt: 2,81 ± 0,09 %

Tabelle XXXIII Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 1

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH		mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht					
0,20952	V <sub>1</sub>	7,10	0,9017	8,607	+ 0,118	0,01392
	V <sub>2</sub>	7,05	0,8954	8,440	- 0,049	0,00240
	E <sub>1</sub>	0,150	0,91	8,687	+ 0,198	0,03920
	E <sub>2</sub>	0,149	0,90	8,591	+ 0,102	0,01040
0,22180	V <sub>1</sub>	7,36	0,9347	8,424	- 0,065	0,00423
	V <sub>2</sub>	7,40	0,9398	8,474	- 0,015	0,00023
	E <sub>1</sub>	0,154	0,94	8,476	- 0,013	0,00017
	E <sub>2</sub>	0,154	0,94	8,476	- 0,013	0,00017
0,45163	V <sub>1</sub>	15,00	1,9050	8,436	- 0,053	0,00281
	V <sub>2</sub>	15,00	1,9050	8,436	- 0,053	0,00281
	E <sub>1</sub>	0,306	1,90	8,414	- 0,075	0,00563
	E <sub>2</sub>	0,307	1,90	8,414	- 0,075	0,00563
				Mittelwert x 8,48 <sub>9</sub>		vv 0,08760

Phosphatgehalt: 8,49 ± 0,03 %



Tabelle XXXIV Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 4

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH		mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt		Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht			% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,34251	V <sub>1</sub>	14,45	1,8352	10,71 <sub>6</sub>	+ 0,125	0,01563	
	V <sub>2</sub>	14,48	1,8389	10,73 <sub>8</sub>	+ 0,147	0,02161	
	E <sub>1</sub>	0,293	1,85	10,80 <sub>3</sub>	+ 0,212	0,04494	
	E <sub>2</sub>	0,290	1,83	10,80 <sub>3</sub>	+ 0,212	0,04494	
0,28194	V <sub>1</sub>	11,73	1,4879	10,55 <sub>5</sub>	- 0,036	0,00130	
	V <sub>2</sub>	11,75	1,4923	10,58 <sub>6</sub>	- 0,005	0,00003	
	E <sub>1</sub>	0,236	1,50	10,64 <sub>1</sub>	+ 0,050	0,00250	
	E <sub>2</sub>	0,236	1,50	10,64 <sub>1</sub>	+ 0,050	0,00250	
0,24479	V <sub>1</sub>	9,76	1,2395	10,12 <sub>7</sub>	- 0,464	0,21530	
	V <sub>2</sub>	9,73	1,2357	10,09 <sub>6</sub>	- 0,495	0,24503	
	E <sub>1</sub>	0,199	1,25	10,21 <sub>3</sub>	- 0,378	0,14288	
	E <sub>2</sub>	0,199	1,25	10,21 <sub>3</sub>	- 0,378	0,14288	
0,33746	V <sub>1</sub>	14,43	1,8326	10,86 <sub>1</sub>	+ 0,270	0,07290	
	V <sub>2</sub>	14,47	1,8377	10,89 <sub>1</sub>	+ 0,300	0,09000	
	E <sub>1</sub>	0,289	1,82	10,78 <sub>6</sub>	+ 0,195	0,03803	
	E <sub>2</sub>	0,289	1,82	10,78 <sub>6</sub>	+ 0,195	0,03803	
			Mittelwert x 10,59 <sub>1</sub>			vv 1,11850	

Phosphatgehalt: 10,59 ± 0,07 %

- 142 -

Tabelle XXXV Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 5

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH		mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht					
0,47877	V <sub>1</sub>	21,23	2,6962	11,26 <sub>3</sub>	- 0,157	0,02465
	V <sub>2</sub>	21,20	2,6924	11,24 <sub>2</sub>	- 0,173	0,02993
	E <sub>1</sub>	0,435	2,75	11,48 <sub>8</sub>	+ 0,068	0,00462
	E <sub>2</sub>	0,435	2,75	11,48 <sub>8</sub>	+ 0,068	0,00462
0,38599	V <sub>1</sub>	17,03	2,1628	11,20 <sub>7</sub>	- 0,213	0,04537
	V <sub>2</sub>	17,05	2,1654	11,21 <sub>9</sub>	- 0,201	0,04040
	E <sub>1</sub>	0,357	2,27	11,76 <sub>1</sub>	+ 0,341	0,11628
	E <sub>2</sub>	0,355	2,22	11,50 <sub>3</sub>	+ 0,083	0,00689
0,27133	V <sub>1</sub>	12,29	1,5608	11,50 <sub>5</sub>	+ 0,085	0,00723
	V <sub>2</sub>	12,30	1,5621	11,51 <sub>4</sub>	+ 0,094	0,00884
	E <sub>1</sub>	0,245	1,55	11,42 <sub>5</sub>	+ 0,005	0,00003
	E <sub>2</sub>	0,245	1,55	11,42 <sub>5</sub>	+ 0,005	0,00003
				Mittelwert x		vv
				11,42 <sub>0</sub>		0,28889

Phosphatgehalt: 11,42 ± 0,05 %

Tabelle XXXVI Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 6

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Einzelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH		mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt		Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht			% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,36745	V <sub>1</sub>	15,10	1,9177	10,43 <sub>8</sub>	- 0,261	0,06812	
	V <sub>2</sub>	15,10	1,9177	10,43 <sub>8</sub>	- 0,261	0,06812	
	E <sub>1</sub>	0,314	1,97	10,72 <sub>3</sub>	+ 0,024	0,00058	
	E <sub>2</sub>	0,314	1,97	10,72 <sub>3</sub>	+ 0,024	0,00058	
0,40660	V <sub>1</sub>	17,08	2,1692	10,66 <sub>9</sub>	- 0,030	0,00090	
	V <sub>2</sub>	17,00	2,1590	10,61 <sub>9</sub>	- 0,080	0,00640	
	E <sub>1</sub>	0,348	2,19	10,77 <sub>2</sub>	+ 0,073	0,00533	
	E <sub>2</sub>	0,348	2,19	10,77 <sub>2</sub>	+ 0,073	0,00533	
0,22607	V <sub>1</sub>	9,60	1,2192	10,78 <sub>6</sub>	+ 0,087	0,00757	
	V <sub>2</sub>	9,65	1,2256	10,84 <sub>2</sub>	+ 0,143	0,02045	
	E <sub>1</sub>	0,195	1,22	10,79 <sub>3</sub>	+ 0,094	0,00884	
	E <sub>2</sub>	0,195	1,22	10,79 <sub>3</sub>	+ 0,094	0,00884	
0,19746	V <sub>1</sub>	8,29	1,0452	10,58 <sub>6</sub>	- 0,113	0,01277	
	V <sub>2</sub>	8,23	1,0528	10,66 <sub>3</sub>	- 0,036	0,00130	
	E <sub>1</sub>	0,173	1,08	10,93 <sub>9</sub>	+ 0,240	0,05760	
	E <sub>2</sub>	0,170	1,05	10,63 <sub>5</sub>	- 0,064	0,00410	
				Mittelwert x 10,69 <sub>9</sub>		vv 0,27683	

Phosphatgehalt: 10,70 ± 0,03 %

Tabelle XXXVII Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 7

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH		mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht					
0,24844	V <sub>1</sub>	13,73	1,7437	14,03 <sub>7</sub>	- 0,105	0,01103
	V <sub>2</sub>	13,79	1,7513	14,09 <sub>8</sub>	- 0,044	0,00194
	E <sub>1</sub>	0,278	1,74	14,00 <sub>7</sub>	- 0,135	0,01823
	E <sub>2</sub>	0,278	1,74	14,00 <sub>7</sub>	- 0,135	0,01823
0,26475	V <sub>1</sub>	14,80	1,8796	14,19 <sub>9</sub>	+ 0,057	0,00325
	V <sub>2</sub>	14,83	1,8834	14,22 <sub>8</sub>	+ 0,086	0,00740
	E <sub>1</sub>	0,298	1,88	14,20 <sub>2</sub>	+ 0,060	0,00360
	E <sub>2</sub>	0,298	1,88	14,20 <sub>2</sub>	+ 0,060	0,00360
0,30099	V <sub>1</sub>	16,55	2,1019	13,96 <sub>7</sub>	- 0,175	0,03063
	V <sub>2</sub>	16,53	2,0993	13,94 <sub>9</sub>	- 0,193	0,03725
	E <sub>1</sub>	0,333	2,10	13,95 <sub>3</sub>	- 0,189	0,03572
	E <sub>2</sub>	0,335	2,11	14,02 <sub>0</sub>	- 0,122	0,01488
0,24943	V <sub>1</sub>	14,16	1,7983	14,41 <sub>9</sub>	+ 0,277	0,07673
	V <sub>2</sub>	14,15	1,7971	14,40 <sub>9</sub>	+ 0,267	0,07129
	E <sub>1</sub>	0,285	1,78	14,27 <sub>3</sub>	+ 0,131	0,01716
	E <sub>2</sub>	0,285	1,78	14,27 <sub>3</sub>	+ 0,131	0,01716
				Mittelwert x 14,14 <sub>2</sub>		vv 0,36810

Phosphatgehalt: 14,14 ± 0,04 %

Tabelle XXXVIII Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 8

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH		mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt		Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht			% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,27942	V <sub>1</sub>	12,30	1,5621	11,18 <sub>1</sub>		- 0,226	0,05108
	V <sub>2</sub>	12,30	1,5621	11,18 <sub>1</sub>		- 0,226	0,05108
	E <sub>1</sub>	0,255	1,60	11,45 <sub>2</sub>		+ 0,045	0,00203
	E <sub>2</sub>	0,255	1,60	11,45 <sub>2</sub>		+ 0,045	0,00203
0,25887	V <sub>1</sub>	11,45	1,4542	11,23 <sub>5</sub>		- 0,172	0,02958
	V <sub>2</sub>	11,50	1,4605	11,28 <sub>4</sub>		- 0,123	0,01513
	E <sub>1</sub>	0,238	1,50	11,58 <sub>9</sub>		+ 0,182	0,03312
	E <sub>2</sub>	0,238	1,50	11,58 <sub>9</sub>		+ 0,182	0,03312
0,25891	V <sub>1</sub>	11,66	1,4808	11,43 <sub>9</sub>		+ 0,032	0,00102
	V <sub>2</sub>	11,70	1,4859	11,47 <sub>8</sub>		+ 0,071	0,00504
	E <sub>1</sub>	0,239	1,50	11,58 <sub>7</sub>		+ 0,180	0,03240
	E <sub>2</sub>	0,239	1,50	11,58 <sub>7</sub>		+ 0,180	0,03240
0,29596	V <sub>1</sub>	13,10	1,6637	11,24 <sub>3</sub>		- 0,164	0,02690
	V <sub>2</sub>	13,10	1,6637	11,24 <sub>3</sub>		- 0,164	0,02690
	E <sub>1</sub>	0,270	1,70	11,48 <sub>8</sub>		+ 0,081	0,00656
	E <sub>2</sub>	0,270	1,70	11,48 <sub>8</sub>		+ 0,081	0,00656
				Mittelwert x 11,40 <sub>7</sub>			vv 0,35495

Phosphatgehalt: 11,41 ± 0,04 %

Tabelle XXXIX Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 9

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH		mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht					
0,39476	V <sub>1</sub>	14,83	1,8834	9,54 <sub>2</sub>	+ 0,149	0,02220
	V <sub>2</sub>	14,80	1,8796	9,52 <sub>3</sub>	+ 0,130	0,01690
	E <sub>1</sub>	0,296	1,87	9,47 <sub>4</sub>	+ 0,081	0,00656
	E <sub>2</sub>	0,296	1,87	9,47 <sub>4</sub>	+ 0,081	0,00656
0,29537	V <sub>1</sub>	10,99	1,3957	9,45 <sub>1</sub>	+ 0,058	0,00336
	V <sub>2</sub>	11,03	1,4008	9,48 <sub>5</sub>	+ 0,092	0,00846
	E <sub>1</sub>	0,208	1,40	9,47 <sub>9</sub>	+ 0,086	0,00740
	E <sub>2</sub>	0,205	1,39	9,41 <sub>2</sub>	+ 0,019	0,00036
0,26560	V <sub>1</sub>	9,73	1,2357	9,30 <sub>4</sub>	- 0,089	0,00792
	V <sub>2</sub>	9,75	1,2383	9,32 <sub>5</sub>	- 0,068	0,00462
	E <sub>1</sub>	0,197	1,24	9,33 <sub>7</sub>	- 0,056	0,00314
	E <sub>2</sub>	0,197	1,24	9,33 <sub>7</sub>	- 0,056	0,00314
0,36817	V <sub>1</sub>	13,56	1,7221	9,35 <sub>5</sub>	- 0,038	0,00144
	V <sub>2</sub>	13,52	1,7170	9,32 <sub>7</sub>	- 0,066	0,00436
	E <sub>1</sub>	0,270	1,70	9,23 <sub>5</sub>	- 0,158	0,02496
	E <sub>2</sub>	0,270	1,70	9,23 <sub>5</sub>	- 0,158	0,02496
				Mittelwert x 9,39 <sub>3</sub>		vv 0,14634

Phosphatgehalt: 9,39 ± 0,02 %

Tabelle XXXX Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 11

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH  Extinktion E in 1 cm Schicht	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt  ‰ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert  v	v <sup>2</sup>
0,4822	V <sub>1</sub> 27,55	3,4989	14,51 <sub>2</sub>	- 0,087	0,00757
	V <sub>2</sub> 27,50	3,4925	14,48 <sub>6</sub>	- 0,113	0,01277
	E <sub>1</sub> 0,559	3,50	14,51 <sub>7</sub>	- 0,082	0,00672
	E <sub>2</sub> 0,559	3,50	14,51 <sub>7</sub>	- 0,082	0,00672
0,3454	V <sub>1</sub> 19,93	2,5311	14,65 <sub>6</sub>	+ 0,057	0,00325
	V <sub>2</sub> 19,93	2,5311	14,65 <sub>6</sub>	+ 0,057	0,00325
	E <sub>1</sub> 0,404	2,54	14,70 <sub>7</sub>	+ 0,108	0,01166
	E <sub>2</sub> 0,402	2,52	14,59 <sub>2</sub>	+ 0,007	0,00005
0,4660	V <sub>1</sub> 26,76	3,3985	14,58 <sub>6</sub>	- 0,013	0,00017
	V <sub>2</sub> 26,76	3,3985	14,58 <sub>6</sub>	- 0,013	0,00017
	E <sub>1</sub> 0,541	3,40	14,59 <sub>2</sub>	- 0,007	0,00005
	E <sub>2</sub> 0,541	3,40	14,59 <sub>2</sub>	- 0,007	0,00005
0,3836	V <sub>1</sub> 22,10	2,8067	14,63 <sub>3</sub>	+ 0,034	0,00116
	V <sub>2</sub> 22,13	2,8105	14,65 <sub>3</sub>	+ 0,054	0,00292
	E <sub>1</sub> 0,446	2,81	14,65 <sub>1</sub>	+ 0,052	0,00270
	E <sub>2</sub> 0,446	2,81	14,65 <sub>1</sub>	+ 0,052	0,00270
			Mittelwert x 14,59 <sub>9</sub>		vv 0,06191

Phosphatgehalt: 14,60 ± 0,02 ‰

Tabelle XXXXI Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 12

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht		% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
0,40622	V <sub>1</sub> 22,03	2,7978	13,77 <sub>5</sub>	- 0,042	0,00176
	V <sub>2</sub> 22,06	2,8016	13,79 <sub>4</sub>	- 0,023	0,00053
	E <sub>1</sub> 0,445	2,80	13,78 <sub>6</sub>	- 0,031	0,00096
	E <sub>2</sub> 0,445	2,80	13,78 <sub>6</sub>	- 0,031	0,00096
0,41794	V <sub>1</sub> 22,50	2,8575	13,67 <sub>4</sub>	- 0,143	0,02045
	V <sub>2</sub> 22,50	2,8575	13,67 <sub>4</sub>	- 0,143	0,02045
	E <sub>1</sub> 0,456	2,86	13,68 <sub>6</sub>	- 0,131	0,01716
	E <sub>2</sub> 0,456	2,86	13,68 <sub>6</sub>	- 0,131	0,01716
0,23105	V <sub>1</sub> 12,70	1,6129	13,96 <sub>1</sub>	+ 0,144	0,02074
	V <sub>2</sub> 12,75	1,6193	14,01 <sub>7</sub>	+ 0,200	0,04000
	E <sub>1</sub> 0,257	1,62	14,02 <sub>2</sub>	+ 0,205	0,04203
	E <sub>2</sub> 0,257	1,62	14,02 <sub>2</sub>	+ 0,205	0,04203
0,24998	V <sub>1</sub> 13,56	1,7221	13,77 <sub>8</sub>	- 0,039	0,00152
	V <sub>2</sub> 13,52	1,7170	13,73 <sub>7</sub>	- 0,080	0,00640
	E <sub>1</sub> 0,272	1,71	13,68 <sub>1</sub>	- 0,136	0,01850
	E <sub>2</sub> 0,275	1,75	14,00 <sub>1</sub>	+ 0,184	0,03386
			Mittelwert x 13,81 <sub>7</sub>		vv 0,28451

Phosphatgehalt: 13,82 ± 0,03 %



Tabelle XXXII Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 13

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH		mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht					
0,33201	V <sub>1</sub>	12,23	1,5532	9,35 <sub>6</sub>	+ 0,125	0,01563
	V <sub>2</sub>	12,29	1,5608	9,40 <sub>2</sub>	+ 0,171	0,02924
	E <sub>1</sub>	0,248	1,56	9,39 <sub>7</sub>	+ 0,166	0,02756
	E <sub>2</sub>	0,248	1,56	9,39 <sub>7</sub>	+ 0,166	0,02756
0,30178	V <sub>1</sub>	11,05	1,4034	9,30 <sub>1</sub>	+ 0,070	0,00490
	V <sub>2</sub>	11,05	1,4034	9,30 <sub>1</sub>	+ 0,070	0,00490
	E <sub>1</sub>	0,207	1,40	9,27 <sub>8</sub>	+ 0,047	0,00220
	E <sub>2</sub>	0,207	1,40	9,27 <sub>8</sub>	+ 0,047	0,00220
0,64460	V <sub>1</sub>	23,26	2,9540	9,16 <sub>5</sub>	- 0,066	0,00436
	V <sub>2</sub>	23,29	2,9578	9,17 <sub>7</sub>	- 0,054	0,00292
	E <sub>1</sub>	0,470	2,98	9,24 <sub>6</sub>	+ 0,015	0,00023
	E <sub>2</sub>	0,470	2,98	9,24 <sub>6</sub>	+ 0,015	0,00023
0,54884	V <sub>1</sub>	19,56	2,4841	9,05 <sub>2</sub>	- 0,179	0,03204
	V <sub>2</sub>	19,56	2,4841	9,05 <sub>2</sub>	- 0,179	0,03204
	E <sub>1</sub>	0,390	2,49	9,07 <sub>4</sub>	- 0,157	0,02465
	E <sub>2</sub>	0,390	2,49	9,07 <sub>4</sub>	- 0,157	0,02465
0,42510	V <sub>1</sub>	15,38	1,9533	9,18 <sub>9</sub>	- 0,042	0,00176
	V <sub>2</sub>	15,40	1,9558	9,20 <sub>2</sub>	- 0,029	0,00084
	E <sub>1</sub>	0,320	1,96	9,22 <sub>2</sub>	- 0,010	0,00010
	E <sub>2</sub>	0,320	1,96	9,22 <sub>1</sub>	- 0,010	0,00010
				Mittelwert x 9,231		vv 0,23811

Phosphatgehalt: 9,23 ± 0,03 %

Tabelle XXXXIII Phosphatbestimmung in Schutzmittel D 14

Einwaage g aufgefüllt auf 500 ml 25 ml zur Ein- zelbestimmung	Verbrauch V ml 0,05 n NaOH		mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphatgehalt		Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert v	v <sup>2</sup>
	Extinktion E in 1 cm Schicht			% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,32498	V <sub>1</sub>	13,35	1,6955	10,43 <sub>4</sub>	+ 0,021	0,00044	
	V <sub>2</sub>	13,33	1,6929	10,41 <sub>8</sub>	+ 0,005	0,00003	
	E <sub>1</sub>	0,265	1,68	10,33 <sub>9</sub>	- 0,074	0,00548	
	E <sub>2</sub>	0,265	1,68	10,33 <sub>9</sub>	- 0,074	0,00548	
0,23271	V <sub>1</sub>	9,72	1,2344	10,60 <sub>9</sub>	+ 0,196	0,03842	
	V <sub>2</sub>	9,75	1,2383	10,64 <sub>2</sub>	+ 0,229	0,05244	
	E <sub>1</sub>	0,196	1,24	10,65 <sub>7</sub>	+ 0,244	0,05954	
	E <sub>2</sub>	0,196	1,24	10,65 <sub>7</sub>	+ 0,244	0,05954	
0,23188	V <sub>1</sub>	9,53	1,2103	10,43 <sub>9</sub>	+ 0,026	0,00068	
	V <sub>2</sub>	9,53	1,2103	10,43 <sub>9</sub>	+ 0,026	0,00068	
	E <sub>1</sub>	0,190	1,20	10,35 <sub>0</sub>	- 0,063	0,00397	
	E <sub>2</sub>	0,194	1,22	10,52 <sub>3</sub>	+ 0,110	0,01210	
0,30651	V <sub>1</sub>	12,30	1,5621	10,19 <sub>3</sub>	- 0,220	0,04840	
	V <sub>2</sub>	12,32	1,5646	10,20 <sub>9</sub>	- 0,204	0,04162	
	E <sub>1</sub>	0,263	1,56	10,17 <sub>9</sub>	- 0,234	0,05476	
	E <sub>2</sub>	0,254	1,56	10,17 <sub>9</sub>	- 0,234	0,05476	
				Mittelwert x 10,41 <sub>3</sub>		vv 0,43834	

Phosphatgehalt: 10,41 ± 0,04 %

