

Das Rhenaniaphosphat.

Von Dr. A. MESSERSCHMITT, Aachen.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg am 7. Juni 1922.

(Eingeg. 13./7. 1922.)

Da alle Bodenarten Basen wie Kalk, Eisenoxyd, Tonerde, Magnesia im Überschuß enthalten, und alle mit Phosphorsäure wasserunlösliche Verbindungen eingehen, so wird die Phosphorsäure im Boden unlöslich festgelegt.

Es ist deshalb von untergeordneter Bedeutung, ob ein Phosphorsäuredünger wasserlöslich ist oder nicht, denn die Festlegung erfolgt fast augenblicklich und in den oberen Schichten des Bodens.

Daß unter diesen Umständen Phosphorsäureverbindungen überhaupt von der Pflanze aufgenommen werden, beruht im wesentlichen darauf, daß die im Boden auftretenden schwachen organischen Säuren, hauptsächlich aber die Kohlensäure, welche in jedem Kulturboden infolge der sich darin abspielenden Lebensvorgänge von Bakterien und Pflanzen in großen Mengen vorhanden ist, die unlöslichen Phosphorsäureverbindungen bei Gegenwart von Wasser mehr oder weniger anzugreifen vermögen, sie auflösen — wenn auch in sehr geringen Konzentrationen — im Boden verteilen und so den Pflanzenwurzeln die Aufnahme der Phosphorsäure vermitteln. Das Verhalten der Phosphorsäureverbindungen gegen schwache organische Säuren, insbesondere Kohlensäure, ist deshalb von großer Bedeutung für deren Düngewirkung.

In viel höherem Maße als bei anderen Düngestoffen, z. B. Stickstoff oder Kali, hängt die Zugänglichkeit und Düngewirkung bei Phosphorsäuredüngemitteln ab von Faktoren, die unabhängig von der Natur des Düngemittels sind, wie z. B. der chemischen Zusammensetzung, physikalischen Beschaffenheit und Reaktion des Bodens. Es ist deshalb erklärlich, daß je nach den Bedingungen der Anwendung ein und dieselbe Phosphorsäureverbindung bedeutende Unterschiede in der Düngewirkung aufweist, und daß deshalb auch von einem festen Wert- oder Wirkungsverhältnis verschiedener Phosphorsäuredünger untereinander keine Rede sein kann.

Die natürlichen Rohphosphate, im wesentlichen aus Tricalciumphosphat bestehend, sind in Wasser unlöslich und werden auch von schwachen organischen Säuren und Kohlensäure nur sehr schwer angegriffen.

Nur auf sauren Böden sind Rohphosphate der Pflanze zugänglich, auf allen anderen Böden ist ihre Düngewirkung fast Null.

Die Rohphosphate müssen deshalb erst aufgeschlossen werden. Die Aufschließung könnte durch Überführung in den kolloidalen Zustand erfolgen, doch ist dieser Weg meines Erachtens für den Großbetrieb ungangbar.

Nach dem ältesten, von Liebig angegebenen Verfahren, erfolgt der Aufschluß durch Versetzen mit ungefähr dem gleichen Gewicht Schwefelsäure, wobei ein Gemisch von wasserlöslichen Monocalciumphosphat und Gips, das sogenannte Superphosphat, hergestellt wird.

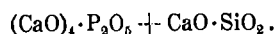
Monocalciumphosphat bindet, in den Boden eingebracht und in Berührung mit den Basen des Bodens und Wasser, infolge seiner sauren Reaktion sofort Basen, und geht in Dicalcium-, Tricalcium-, Eisen- oder Tonerdephosphat über, das sind sämtlich wasserunlösliche Phosphorsäureverbindungen von sehr verschiedener Zugänglichkeit für die Pflanze.

Bei genügendem Kalkgehalt des Bodens dürfte vorwiegend Dicalciumphosphat entstehen, welches in schwachen organischen Säuren und vor allem in Kohlensäure äußerst leicht löslich ist.

Dicalciumphosphat ist unter dem Namen Präzipitat auch direkt Gegenstand der Fabrikation, als Nebenprodukt der Knochenverarbeitungsindustrie, indem die Knochen in Salzsäure gelöst werden und aus der Lösung die Phosphorsäure mit Kalk gefällt wird.

Der Markt der Phosphorsäuredüngemittel wurde Mitte der 80er Jahre durch ein neues Produkt bereichert, die als Nebenprodukt der Stahlindustrie entfallende Thomasschlacke, nachdem Hoyer mann und H. Albert durch praktische Düngeversuche festgestellt hatten, daß die wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser bis dahin als wertlos angesehene Schlacke in feiner Mahlung und unter geeigneten Bedingungen eine vorzügliche Düngewirkung zeigte.

Auf Grund der Arbeiten von Blome ist anzunehmen, daß die Thomasschlacke eine Doppelverbindung von Tetracalciumphosphat und Calciumsilicat enthält von der Formel:



Da diese Doppelverbindung etwas schwieriger in organischen Säuren und Kohlensäure löslich ist als Dicalciumphosphat, so braucht Thomasmehl im allgemeinen längere Zeit, bis es zur Wirkung kommt, als wie Superphosphat und Präzipitat. Wo Kohlensäure usw. jedoch voll angreifen können, also auf durchlässigen und leichten Böden von saurer oder neutraler Reaktion oder auf Wiesen, steht die Wirkung des Thomasmehls der des Superphosphats nicht nach, während

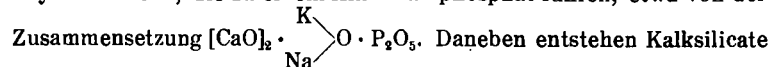
sie auf schweren und kalkreichen Böden beeinträchtigt wird. Zu der Phosphorsäurewirkung gesellt sich im Thomasmehl noch die wertvolle Nebenwirkung des basischen Kalks.

Vor etwa 25 Jahren versuchte Wolters durch Zusammenschmelzen von Rohphosphaten mit Soda oder Kaliumsulfat und Kohle unter Zuschlag von Kieselsäure (Sand) in Wannenöfen einen neuen Typus von Phosphorsäuredüngemitteln, die Phosphorsäureverbindungen der Alkalien enthalten, herzustellen, jedoch scheiterte die Fabrikation an unüberwindlichen technischen Schwierigkeiten. Da nämlich die Alkaliphosphatschmelzen bekanntlich die unangenehme Eigenschaft haben, alle Silicate aufzulösen, und die Herstellung genügend dünnflüssiger Schmelzen außerordentlich hohe Temperatur (Weißglut) erfordert, unterliegt das feuerfeste Material der Öfen schneller Zerstörung.

Das Produkt war gleichfalls in Wasser unlöslich, jedoch in schwachen organischen Säuren, wie Citronensäure, leicht auflösbar. In ammoniakalischer Citratlösung lösten sich nach Remy jedoch nur etwa ein Drittel der Phosphorsäure, in kohlenensäurehaltigem Wasser etwa 60% der Phosphorsäure. Die Düngewirkung war nach übereinstimmendem Urteil der Agrikulturchemiker vortrefflich und dem Superphosphat nicht nachstehend.

Nach langwierigen Studien, die 1911 im Forschungslaboratorium der Rhenania auf dem Werke Stolberg (Rhld.) begonnen wurden, gelang es mir, auf andere Weise das Problem zu lösen, auf pyrochemischem Wege Rohphosphate aufzuschließen. Es zeigte sich nämlich, daß innige Mischungen von Rohphosphat, Kalkstein und Alkalisilicat bei Einhaltung bestimmter Mischungsverhältnisse sich schon durch Zusammensintern, also ohne Herstellung einer Schmelze, völlig aufschließen lassen, und weiter, daß zu diesem Prozeß statt der künstlich hergestellten Alkalisilicate die natürlichen Alkali-Alumosilicate, wie z. B. die Feldspate, Phonolithe und Leucite verwendet werden konnten. Da zu erwarten war, daß beim Sinterprozeß die Angriffe des Ofeninhaltes auf das Ofenmaterial in erträglichen Grenzen bleiben würden, da man ferner derartige Prozesse analog der Zementherstellung in Dreh- oder Schachtöfen in größtem Maßstabe durchführen konnte, so war damit ein Weg gegeben, der für die Großtechnik gangbar erschien. Bis zur völligen Beherrschung des Verfahrens im Großbetriebe war allerdings noch ein langer, an unerwarteten Schwierigkeiten aller Art reicher Weg zurückzulegen. Zeitweise mußte fast am Erfolge gezweifelt werden, denn gegen die beim Brennen derartiger Mischungen auftretenden Schwierigkeiten ist Zementbrennen ein Kinderspiel. Da die genaue Konstitution der neuen Phosphorsäureverbindung infolge ihrer Einbettung in Silicate usw. analytisch nicht feststellbar war, und wissenschaftliche Grundlagen für die sich hier nahe am Schmelzpunkt oder auch im Schmelzfluß abspielenden chemischen und physikalischen Vorgänge nicht vorhanden waren, so mußten erst rein empirisch die Grundlagen für die Zusammensetzung der Gattierungen und deren Einfluß auf den Verlauf der Prozesse ermittelt werden. Nachdem nun das Verfahren theoretisch und praktisch gelöst ist, dürfte ein neues Herstellungsverfahren geschaffen sein, das für die Düngerindustrie aller Länder von Bedeutung ist.

Der Prozeß erfordert Weißglut zwischen 1200 und 1300° C. Bringt man bei dieser Temperatur eine innige Mischung von Tricalciumphosphat, kohlen-saurem Kalk und einem Alkalisilicat, wie z. B. Phonolith, zusammen, so stellen sich komplizierte Gleichgewichte ein, zwischen den beiden feuerbeständigen Säuren, Phosphorsäure und Kieselsäure einerseits, und den beiden Basen, Calciumoxyd und Alkali- oxyd andererseits, die zu einem Alkalikalkphosphat führen, etwa von der



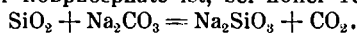
und Kalktonerdesilicate. Der aus dem Brennofen hervorgehende Klinker stellt eine braune homogen geschmolzene Masse dar und wird nach erfolgter Abkühlung auf das feinste gemahlen. Nach seiner Herstellerin: „Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G. zu Aachen“ wurde das neue basische Alkaliphosphorsäuredüngemittel in Deutschland unter dem Namen „Rhenaniaphosphat“ eingeführt, und es ist im Ausland unter dem Namen „Vestaphosphat“ bekannt.

Dieses neue Phosphorsäuredüngemittel kann je nach den verwendeten Ausgangsmaterialien mit verschiedenen Gehalten an Phosphorsäure hergestellt werden. Zum Unterschied von der Superphosphatfabrikation, für welche sich nur die hochprozentigen und eisen- und tonerdearmen Rohphosphate eignen, sind für die Herstellung dieses Düngers alle Rohphosphate ohne Ausnahme verwendbar. Insbesondere können die großen Lager an niedrigprozentigen Kreidephosphaten, sowie die eisen- und tonerdehaltigen Phosphate, welche sich in verschiedenen Ländern finden, nunmehr nutzbar gemacht werden. Während der Kriegezeit, wo nur belgische und französische Rohphosphate und größtenteils nur Waschrückstände von der Aufbereitung der Kreidephosphate mit einem Gehalt unter 20% Tricalciumphosphat zur Verfügung standen, konnte dennoch ein Rhenaniaphosphat mit etwa 12—13% Phosphorsäure hergestellt werden, während jetzt bei Verwendung von Rohphosphaten in Gehaltssagen von 35 bis

50% Tricalciumphosphat ein Produkt mit etwa 15–20% citronensäurelöslicher Phosphorsäure erzeugt wird, das in seinem Höchstgehalt an Phosphorsäure bis auf 25% gesteigert werden kann und somit die besten aus den höchstprozentigen Überseephosphaten herstellbaren Superphosphate übertrifft.

Bei der Herstellung des Rhenaniaphosphats tritt an die Stelle des sauren Aufschlusses mit Schwefelsäure der basische mit Alkalisilicat. Dies ist gegenwärtig um so mehr von Bedeutung, als sich in einzelnen Ländern die Grundlagen der Schwefelsäureindustrie völlig verändert haben. Da in Deutschland z. B. die Schwefelsäureindustrie nur zum Teil auf inländischen Ausgangsstoffen basiert ist, der größte Teil der benötigten Kiese jedoch unter sehr ungünstigen Valutaverhältnissen aus dem Auslande bezogen werden muß, so ist der Preis für Schwefelsäure auf dem freien Markte ein außerordentlich hoher geworden. Es muß daher die Frage aufgeworfen werden, ob es unter diesen Umständen volkswirtschaftlich richtig ist, weiter gewaltige Mengen von Schwefelsäure (vor dem Kriege waren es etwa rund 1 Million Tonnen) zur Herstellung von Superphosphat zu verwenden und in Form von Gips auf den Acker zu werfen. Volkswirtschaftlich beachtenswert ist hierbei noch der weitere Umstand, daß außer der Schwefelsäure auch der im Gips gebundene Kalk verloren ist, der als basischer Kalk sowohl als Dünger wie als Bodenverbesserungsmittel von großem Werte wäre. Es handelt sich dabei um beträchtliche Werte, denn bei der früheren Erzeugung von 2 Millionen Tonnen Superphosphat verschwinden außer 1 Million Tonnen Schwefelsäure etwa 350 000 Tonnen CaO (entsprechend etwa 700 000 Tonnen kohlen-saurem Düngekalk).

Was nun die Herstellung des Alkalisilicats anbelangt, so beruht sie auf der Umsetzung von Soda mit Kieselsäure, die meistens bereits ein Bestandteil der Rohphosphate ist, bei hoher Temperatur:



Ausgangsstoff ist also die Soda, deren Herstellung wiederum auf Kochsalz, Kalkstein und Kohle beruht, also Rohstoffe, die uns im Inlande in reichlichen Mengen zur Verfügung stehen.

Das Verfahren geht aber insofern noch einen Schritt weiter, als es ermöglicht, an Stelle der künstlich aus Soda hergestellten Alkalisilicate ganz oder teilweise die natürlichen Alkali-Alumosilicate zu verwenden. Für Deutschland kommt fast nur der Phonolith in Frage. Über einen reichen Schatz an diesem interessanten vulkanischen Gestein verfügen wir im Gebiete der Eifel, wo der Phonolith in ganzen Bergkuppen von homogener Beschaffenheit und fast frei von Abraum und Nebengestein vorkommt. Phonolith aus den Brohltalbrüchen enthält etwa 18% Alkalien, davon die Hälfte als K_2O , so daß 10 Tonnen dieses Gesteins nicht weniger als 3 Tonnen Soda und Pottasche ersetzen! Die Verwendung des Phonoliths als Aufschlußmittel bietet also den doppelten Vorteil, das für die Reaktion erforderliche Alkali in Form eines sehr billigen Naturproduktes einzuführen, und gleichzeitig durch Eintritt des wichtigen Pflanzennährstoffs Kali in die Phosphorsäureverbindung die physiologische Wirkung noch zu steigern.

Das Kali in den Feldspaten ist bekanntlich so fest gebunden und so schwer zersetzlich, daß es der Pflanze nicht zugänglich ist. Auch in den Phonolithen ist etwa 60% des Kalis als Feldspatkali vorhanden, dagegen sind die übrigen 40%, die in Form anderer Mineralien, wie Leucit und Nephelin, sowie in der Grundmasse sich befinden, durch die Pflanzen aufnehmbar. Durch die doppelte Umsetzung beim Rhenaniaphosphatverfahren wird jedoch das gesamte Kali dieser Gesteine aufgeschlossen. Außer der Phosphorsäure-Aufschließung löst das Verfahren also gleichzeitig auch ein weiteres, besonders für kalilarme Länder wichtiges Problem, nämlich die Nutzbarmachung der kalihaltigen Gesteine als Kalidüngemittel.

Der Kaligehalt des Rhenaniaphosphats hängt natürlich gleichfalls ganz von dem verwendeten Ausgangsmaterial ab. Bei Verwendung von separiertem Leucit kann man Gehalte bis zu 8% K_2O erzielen. In Deutschland, wo Kalisalze reichlich zur Verfügung stehen, wird weniger auf hohen Gehalt an Kali — das somit hier nur ein wertvoller Nebenbestandteil ist — als auf hohen Gehalt an P_2O_5 hingearbeitet.

Die Zusammensetzung des Rhenaniaphosphats bewegt sich etwa zwischen folgenden Grenzen:

15 bis 25%	P_2O_5
8 „ 15%	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$
davon „ 8%	K_2O
10 „ 20%	SiO_2
35 „ 40%	CaO

Rest Al_2O_3 neben wenig FeO, MgO usw.

Was die Löslichkeitseigenschaften betrifft, so ist die Phosphorsäure nur wenig wasserlöslich, steigt jedoch in manchen Produkten bis zu 10% der Gesamtphosphorsäure. Die Herstellung eines Produktes mit höherer Wasserlöslichkeit ist durchaus möglich, jedoch wird darauf kein Wert gelegt, da Wasserlöslichkeit — wie bereits oben dargelegt — für die Düngewirkung ohne Bedeutung ist. Höhere Wasserlöslichkeit läßt sich leicht erzielen durch Erhöhung des Alkaligehaltes, was natürlich auch die Kosten steigert. Die Aufwendungen hierfür wären aber schon darum zwecklos, weil die Wasserlöslichkeit viel einfacher und kostenlos durch die Kohlensäure des Bodens hervorgerufen wird.

Kohlensäurehaltiges Wasser löst aus Rhenaniaphosphat mit Leichtigkeit 75% der Phosphorsäure.

Bemerkenswert ist die große Leichtigkeit der Lösung in Kohlensäure, da schon der erste Auszug 40% der P_2O_5 enthält, ganz analog wie es beim Präzipitat beobachtet wird.

Schwache organische Säuren, wie Citronensäure, lösen ein gut aufgeschlossenes Produkt in wenigen Minuten, wobei außer der Phosphorsäure auch das gesamte Alkali und nahezu die gesamte Kieselsäure in kolloidaler Form in Lösung geht. Die Löslichkeit der Phosphorsäure bei halbstündigem Schütteln mit 2%iger Lösung beträgt mindestens 80%, meistens aber über 90%.

In alkalischer Ammoncitratlösung (Petermannscher Lösung) wird die P_2O_5 fast ebenso leicht wie in Citronensäure gelöst, ein Beweis, bis zu welchem hohen Löslichkeitsgrad die Fabrikation jetzt gelangt ist. Rhenaniaphosphat verhält sich also völlig analog dem Dicalciumphosphat, für welches die Löslichkeit in Petermannscher Lösung sehr charakteristisch ist. Aus diesem Grunde ist auch weitgehende Analogie zwischen Rhenaniaphosphat und Superphosphat zu erwarten. Dagegen unterscheidet sich hierdurch das Produkt scharf vom Thomasmehl, das in Petermannscher Lösung nur sehr wenig löslich ist, da sich das Doppelsilicat des Thomasmehls offenbar nur unter dem Einfluß freier Säure, also in saurer Citronensäurelösung, löst.

Wegen seines hohen Gehalts an Alkalioxyden und Calciumoxyd ist das Phosphat stark basischer Natur und verhält sich deshalb gegen Basen ganz indifferent. Es wird z. B. durch Kalk in seiner Citronensäurelöslichkeit nicht verändert. Es unterscheidet sich dadurch vom Superphosphat, das wegen seiner Säurenatur mit allen Basen Verbindungen von sehr verschiedenem Löslichkeitsgrad eingehen kann.

Aus der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften des Rhenaniaphosphats geht hervor, daß dieser neue Phosphorsäuredünger die Vorzüge des Superphosphats, das sind die große Löslichkeit und Zugänglichkeit des aus ihm im Boden entstehenden Präzipitats, mit denen des Thomasmehls, das sind basische Natur und hoher Kalkgehalt, vereinigt. Auf Grund der Löslichkeitseigenschaften ist zu erwarten, daß das Produkt — analog dem Präzipitat oder Superphosphat — auf allen Bodenarten, unabhängig von ihrer Zusammensetzung oder Reaktion, gut brauchbar ist. Auch sind wegen seiner Eigenart spezifische Wirkungen zu erwarten, die unter Umständen die mit den üblichen Phosphorsäuredüngern erzielbaren Wirkungen übertreffen. Solche Fälle scheinen nach mehreren vorliegenden Beobachtungen bei Klee und Bohnen vorzuliegen. Natürlich können nur längere Studien und Erfahrungen diese Fragen klären.

Die basische Natur des Rhenaniaphosphats ist ein großer Vorteil. Heute mehr als je! Da durch die üblichen, Säuren enthaltenden Kunstdünger (Superphosphat, Kalisalze, Ammoniumsulfat) den Böden viel Kalk entzogen wird, der während der langen Kriegsjahre und auch jetzt wegen Schwierigkeiten aller Art fast nirgends in genügender Weise ersetzt werden konnte, so sind viele Böden entkalkt und versäuert, was sehr zu dem bekannten Rückgang der Ernteerträge beigetragen hat.

Das Rhenaniaphosphat führt den Böden nicht nur keinerlei Säure zu, sondern den ganzen im Rohphosphate vorhandenen basischen Kalk und außerdem noch beträchtliche Mengen Alkalien in der Oxydform. Die Menge der Basen ist so beträchtlich, daß bei regelmäßiger Düngung mit Rhenaniaphosphat das Kalkbedürfnis des Bodens gedeckt wird, wenn der Boden nicht ausgesprochen kalkarm ist.

Der physiologische Wert eines neuen Düngemittels kann natürlich nur durch den praktischen Vegetationsversuch ermittelt werden. Da für die Phosphorsäuredünger ein allgemein gültiges Wertverhältnis nicht existiert, so kann es sich nur darum handeln, festzustellen, wie sich unter den verschiedensten Bedingungen der Anwendung, insbesondere der Boden- und Pflanzenart, das Produkt bewährt.

Die Düngewirkung des Rhenaniaphosphats ist seit Beginn der ersten Fabrikationsversuche im Jahre 1912 bis heute von Geheimrat Prof. Dr. Remy und Dr. Weiske im Institut für Bodenlehre und Pflanzenbau der Landwirtschaftlichen Hochschule Bonn-Poppelsdorf durch zahlreiche Vegetationsversuche unter den verschiedensten Bedingungen der Boden- und Pflanzenart geprüft worden. Die Ergebnisse sind niedergelegt in zwei umfangreichen Veröffentlichungen in den Landwirtschaftlichen Jahrbüchern, auf die hier verwiesen werden muß¹⁾.

Hier kann nur kurz referiert werden.

Remy konstatiert zunächst, daß die Düngewirkung der Phosphorsäure ungefähr proportional der Citronensäurelöslichkeit ist, wenn man mehrere Rhenaniaphosphate untereinander vergleicht. Es kann daraus gefolgert werden, daß nur der in Citronensäure lösliche Anteil der Phosphorsäure aufgeschlossen ist, und daß man diese Kontrolle mit Recht benutzen kann, um festzustellen, wie weit der Aufschluß gelungen ist. Grundfalsch wäre es aber, nun die „citronensäurelösliche Phosphorsäure“ — wie es vielfach geschieht — in dem Sinne zu gebrauchen, als ob dies ein Wertbegriff oder eine Ware wäre, denn die citronensäurelöslichen Phosphorsäureverbindungen in Thomasmehl, Präzipitat und bei Rhenaniaphosphat sind unter sich etwas total Verschiedenes.

In zahlreichen Vergleichsversuchen mit Thomasmehlen, wobei entweder gleiche Mengen Gesamtphosphorsäure oder gleiche Mengen des in Citronensäure löslichen Phosphorsäureanteils miteinander verglichen wurden, ergab sich, daß in 40% der Versuche die Phosphorsäurewirkung des Rhenaniaphosphats mit der des Thomasmehls gleichstand, während sie sich in 60% als dem Thomasmehl überlegen erwies. Da Remy größtenteils Kriegsprodukte zur Verfügung standen, die in ihrer Citronensäurelöslichkeit zu wünschen übrig ließen, so sind die nach Gesamtphosphorsäure angestellten Vergleichsversuche unter Be-

¹⁾ Landwirtschaftl. Jahrb. 49, 685–728 [1916]; 56, 1–57 [1921].

dingungen durchgeführt, die für das Rhenaniaphosphat ungünstig waren. Die Ergebnisse sind um so sicherer.

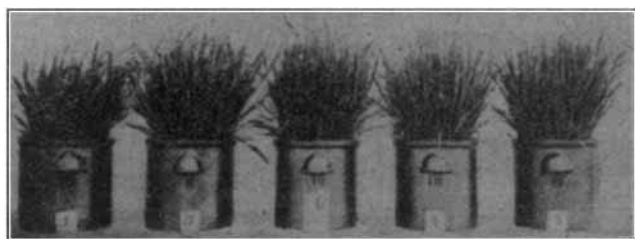
Remy machte ferner die wichtige Feststellung, daß es auf allen Bodenarten wirkt, also nicht nur auf neutralen und sauren, sondern auch kalkhaltigen alkalischen Böden. In diesem Verhalten gleicht das Produkt völlig dem Dicalciumphosphat, mithin auch dem Superphosphat, und unterscheidet sich scharf vom Thomasmehl, das in seiner Wirkung auf alkalischen Böden außerordentlich zurückbleibt. Nahezu gleichbleibende Wirkung bei zunehmender Bodenalkalität ist nach Remy ein sicherer Beweis für leichte Zugänglichkeit einer Phosphorsäureverbindung. Von dem starken Einfluß der

Gefäßversuch mit Hafer 1921

vom Institut für Boden- und Pflanzenbaulehre a. d. Landw. Hochschule Bonn-Poppelsdorf

mit Mischboden aus Quarzsand, Ton und Torfmull

A. Schwach saurer Boden



ohne P_2O_5 Thomasmehl Rhenaniaphosphat

B. Neutraler Boden



ohne P_2O_5 Thomasmehl Rhenaniaphosphat

C. Alkalischer Boden



ohne P_2O_5 Thomasmehl Rhenaniaphosphat

Der Versuch zeigt die **bedeutende Überlegenheit** von Rhenaniaphosphat auf alkalischem Boden

Fig. 1.

Bodenreaktion, mit Hafer als Versuchspflanze, gibt vorstehende Fig. 1 Zeugnis.

Vielfach wurde bei den Versuchen Wachsfreudigkeit und ein sichtbares Voraneilen der mit Rhenaniaphosphat gedüngten Pflanzen im ersten Jugendstadium beobachtet gegenüber den mit Thomasmehl gedüngten. Auch diese Erscheinung, die in ganz gleicher Weise beim Superphosphat beobachtet wird, läßt auf schnelle Zugänglichkeit, mindestens eines Teiles der Phosphorsäure, schließen.

Nachfolgende Fig. 2 zeigt die Wirkung auf jungen Hafer und Raps. Bei zwei verschiedenen Versuchen mit Bohnen übertraf das Rhenaniaphosphat in seiner Ertragswirkung sowohl Superphosphat wie Thomasmehl, was auf eine spezifische Wirkung schließen läßt.

Die Versuche wurden zum Teil in großen, im Freien eingegrabenen Kübeln durchgeführt, so daß ihnen als Feldversuchen kleinsten Umfangs eine besondere Beweiskraft zukommt.

Mehrere Versuche sind als viele Jahre laufende Dauerversuche angestellt, um auch eventuell Nachwirkungen zu erfassen.

Auch die Kaliwirkung des Düngemittels ist von Remy untersucht worden, und es wurde einwandfrei der erfolgte Aufschluß des Kalis erwiesen. Die Düngewirkung der Einheit K_2O schwankte zwischen 50 und 100% derjenigen des Chlorkaliums, im Mittel wurde sie zu 73% gefunden.

Die Resultate Remys werden voll bestätigt durch die Ergebnisse der Forschungen mehrerer belgischer Forscher. Molinari und Ligot zu Lüttich konstatieren Überlegenheit des Produktes bei Versuchen mit Hafer sowohl auf Sand- wie Leimboden gegenüber Thomasmehl. Versuche von Graffiau und Courtoy in Tervuren 1908 mit Futterkohl und Mais angestellt, zeigten bedeutende Überlegenheit des Rhenaniaphosphats über Superphosphat³⁾.

An der Staatlichen Versuchsanstalt in Gembloux wurden von deren Direktor Grégoire in den Jahren 1916—1919 vielfache Versuche mit Rhenaniaphosphat durchgeführt, und an Gerste, Senf, Hafer und Lieschgras, wobei bezüglich der Phosphorsäure Gleichwertigkeit mit Superphosphat und Thomasmehl, bezüglich des Kalis mit den Staßfurter Salzen festgestellt wurde⁴⁾.

Größere Feldversuche sind von der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Braunschweig unter Leitung von Dr. Nolte im Jahre 1920 zur Durchführung gebracht worden zur Feststellung des Phosphorsäurebedürfnisses der Braunschweiger Böden, wobei mit Kartoffeln bedeutende Mehrerträge erzielt wurden⁵⁾. (s. Fig. 3.)

Sehr interessante Versuche wurden von genannter Station 1921 auf mildem Leimboden mit Zuckerrüben angestellt, welche bekanntlich ein sehr hohes Phosphorsäurebedürfnis besitzen⁶⁾. Hierbei wurde der durch Superphosphat, Thomasmehl, Rhenaniaphosphat und Knochenmehl erzielte Mehrertrag miteinander verglichen. (s. Fig. 4.) Das Ergebnis kann dahin zusammengefaßt werden, daß die drei Phosphorsäuredünger sich in bezug auf die Rübenträge völlig ebenbürtig

Dauerdüngungsversuch in Kübeln

begonnen Frühjahr 1916

vom Institut für Boden- und Pflanzenbaulehre an der Landwirtschaftlichen Hochschule Bonn-Poppelsdorf

Hafer 1919 (aufgen. am 5. Juni)



Algier-phosphat Rhenania-phosphat Thomasmehl Super-phosphat ohne P_2O_5

Raps 1921 (aufgen. am 7. Mai)



Algier-phosphat Rhenania-phosphat Thomasmehl Super-phosphat ohne P_2O_5

Rhenaniaphosphat zeigt wie Superphosphat rasche Förderung der Jugendentwicklung; es ist dadurch wie dieses dem Thomasmehl überlegen

Fig. 2.

waren, während das Knochenmehl mit den anderen nicht wetteifern konnte. Bei den mit Rhenaniaphosphat und Thomasmehl gedüngten Rüben war durchweg ein höherer Zuckergehalt festzustellen als bei den mit Superphosphat und Knochenmehl gedüngten oder ohne Phosphorsäure gebliebenen Parzellen.

Von der Moorversuchsstation Bremen sind einige vergleichende Phosphorsäure-Düngungsversuche mit Rhenaniaphosphat und Thomasmehl angestellt worden⁶⁾. Bei Roggen und Hafer auf humosem Sandboden und schwach saurer Reaktion erwies sich ersteres als dem Thomasmehl mindestens gleich, teilweise überlegen. Ein ähnliches Resultat zeigte ein Versuch mit Kartoffeln auf humosem Sandboden von saurer Reaktion. Versuche auf Marschboden von neutralem Charakter zu Pferdebohnen zeitigten dagegen, sowohl in Verbindung mit einer Kalkung als ohne solche, geringere Erträge als Thomasmehl,

³⁾ Journal de la Société des Agriculteurs de la Belgique 37, 333.

⁴⁾ Rapport sur les travaux de la station de chimie et physique agricole de l'Etat par M. Ach. Grégoire, directeur.

⁵⁾ „Braunschweiger Land“, Nr. 3 vom 15. 1. 1921.

⁶⁾ Zeitschrift der Landwirtschaftskammer f. Braunschweig, Nr. 49 vom 3. 12. 1921.

⁷⁾ Illustrierte Landwirtschaftliche Zeitung 1921, S. 417 ff.

Düngungsversuch zu Kartoffeln bei Herrn Gutsbesitzer Fischer in Dorst bei Calvörde,
ausgeführt durch die Landwirtschaftliche Versuchsstation Braunschweig.

Art der Differenzdüngung	Kartoffelerträge von 1 ha Durchschnitt aus je 3 Parzellen	Vergleichende Ertragsdarstellung	Die Rhenaniaphosphatdüngung erbrachte je 1 ha einen	
			Mehrertrag:	Reingewinn:
Ohne Kali { Ohne Phosphorsäure Mit Rhenaniaphosphat	77 dz 137 dz		60 dz	M 5875,—
Mit 75 kg Kali { Ohne Phosphorsäure Mit Rhenaniaphosphat	87 dz 173 dz		86 dz	M 8475,—
Mit 150 kg Kali { Ohne Phosphorsäure Mit Rhenaniaphosphat	92 dz 178 dz		86 dz	M 8475,—
Mit 225 kg Kali { Ohne Phosphorsäure Mit Rhenaniaphosphat	103 dz 191 dz		88 dz	M 8675,—

Nährstoffmengen für 1 ha:

Grunddüngung:

70 kg Stickstoff als Harnstoff.

1. Differenzdüngung:

0 oder 75 oder 150 oder 225 kg Kali als
schwefelsaures Kali

2. Differenzdüngung:

0 oder 25 kg Phosphorsäure als Rhenaniaphosphat.

Fig. 3.

Düngungsversuch zu Zuckerrüben bei Herrn Löbbbecke (Üfingen), ausgeführt durch die Landwirtschaftliche Versuchsstation Braunschweig.

Durchschnittserträge von 1 ha aus 4 Parzellen, je 2 mit 60 kg und je 2 mit 80 kg Phosphorsäure gedüngt	Vergleichende Ertragsdarstellung	Die Phosphorsäuredüngung erbrachte je Hektar einen	
		Mehrertrag	Reingewinn
Ohne Phosphorsäure: 322 dz Rüben 175 dz Blatt 22,04 % Zucker			
Mit Superphosphat: 362,5 dz Rüben 195,0 dz Blatt 21,48 % Zucker		40,5 dz Rüben 20,0 dz Blatt	M 1725,—
Mit Thomasmehl: 361,5 dz Rüben 187,5 dz Blatt 21,90 % Zucker		39,5 dz Rüben 12,5 dz Blatt	M 1750,—
Mit Rhenaniaphosphat: 361,5 dz Rüben 188,5 dz Blatt 21,99 % Zucker		39,5 dz Rüben 13,5 dz Blatt	M 1760,—
Mit Knochenmehl: 337 dz Rüben 187 dz Blatt 21,42 % Zucker		15,0 dz Rüben 12,0 dz Blatt	M 608,—

Nährstoffmengen für 1 ha:

Grunddüngung:

100 kg Stickstoff als Ammonsulfatsalpeter
100 kg Kali als Kainit

Differenzdüngung:

60 oder 80 kg Phosphorsäure als Superphosphat, Rhenaniaphosphat
Thomasmehl, Knochenmehl.

Fig. 4.

ebenso bei einem kleinen Vegetationsversuch auf Sandboden zu Hafer. Diese Versuche stehen in diametralen Gegensatz zu denjenigen des Instituts für Bodenlehre und Pflanzenbau der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Bonn-Poppelsdorf, welche während einer Reihe von Jahren sowohl auf neutralem wie alkalischen Boden eine Überlegenheit gegenüber Thomasmehl erwiesen haben, und gerade bei Bohnen und Hafer eine besonders günstige Wirkung erkennen ließen.

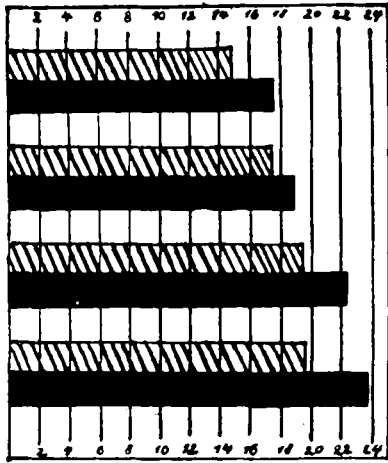
Offenbar diene, wie die geringe Citronensäurelöslichkeit erkennen läßt, zu den Bremer Versuchen 1916—1920 das im Kriege hergestellte

Produkt, welches in seinen Löslichkeitseigenschaften weit hinter dem jetzt hergestellten zurückstand.

Sehr lehrreiche Feldversuche auf mehreren Gutswirtschaften Braunschweigs bei Gegenwart und Abwesenheit von Phosphorsäure, und gleichzeitig mit Zusatz von steigenden Kaligaben sind von der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Braunschweig durch O. Nolte und A. Gehring 1922 veröffentlicht worden²⁾. Ein auf 24 Parzellen

²⁾ Ztschr. der Landwirtschaftskammer f. Braunschweig, Nr. 2 vom 14. 1. 1922.

Düngungsversuch zu Gerste bei Herrn Gutsbesitzer F. Köhler in Hüttenrode (Harz), durchgeführt durch die Landwirtschaftliche Versuchsstation Braunschweig.

Differenzdüngung auf 1 ha	Körnerertrag von 1 ha; Durchschnitt aus je 3 Parzellen	Vergleichende Ertragsdarstellung	Die Rhenaniaphosphatdüngung erbrachte von 1 ha einen	
			Mehrertrag	Reingewinn
Ohne Kali { Ohne Phosphorsäure Mit Rhenaniaphosphat	14,7 dz 17,7 dz		3 dz	M 1325,—
Mit 50 kg Kali { Ohne Phosphorsäure Mit Rhenaniaphosphat	17,4 dz 18,9 dz		1,5 dz	M 575,—
Mit 100 kg Kali { Ohne Phosphorsäure Mit Rhenaniaphosphat	19,5 dz 22,3 dz		2,8 dz	M 1225,—
Mit 150 kg Kali { Ohne Phosphorsäure Mit Rhenaniaphosphat	19,7 dz 23,9 dz		4,2 dz	M 1925,—

Nährstoffmengen für 1 ha:

Grunddüngung: 40 kg Stickstoff als Harnstoff. 1. Differenzdüngung: 0 oder 50 oder 100 oder 150 kg Kali als schwefelsaure Kalimagnesia. 2. Differenzdüngung: 0 oder 35 kg Phosphorsäure als Rhenaniaphosphat.

Fig. 5.

mit Kartoffeln auf leichtem Sandboden bei Gutsbesitzer Fischer in Dorst durchgeführter Versuch zeigt die außerordentliche Wirksamkeit des Rhenaniaphosphats, denn eine Phosphorsäuregabe von 25 kg Phosphorsäure pro Hektar steigerte im Mittel den Ertrag an Kartoffeln von 90 dz auf 170 dz und brachte einen Mehrertrag (bei einer Aus-

dikats in München angestellten Versuche dartun⁸⁾). (Fig. 6 und 7.) Die Düngung mit Rhenaniaphosphat verdoppelte resp. verdreifachte den Heuertrag. Der Versuch zeigt, welche ausschlaggebende Rolle die Phosphorsäuredüngung auf phosphorsäurearmen Böden spielt. Es ist eine Kurzsichtigkeit, bei hohen Phosphorsäurepreisen an Phosphor-

Düngungsversuch zu Wiese (Boden: Kies mit etwas Humus) bei Herrn J. Sailer in Mittenwald (Oberbayern).



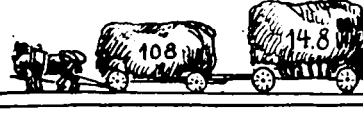

Düngung für 1 ha	Heuerträge von 1 ha	Vergleichende Ertragsdarstellung	Die gegebene Düngung erbrachte gegenüber „ungedüngt“ einen		Die Rhenaniaphosphatdüngung erbrachte gegenüber „ohne P ₂ O ₅ “ einen	
			Mehrertrag	Reingewinn	Mehrertrag	Reingewinn
Ungedüngt	10,8 dz					
600 kg Kalnit 300 kg Rhenaniaphosphat	34,4 dz		23,6 dz	M 5420,—	20 dz	M 4745,—
300 kg Rhenaniaphosphat	25,6 dz		14,8 dz	M 3445,—		
600 kg Kalnit	14,4 dz		3,6 dz	M 684,—		

Fig. 6.

gabe von 125 M für die Phosphorsäuredüngung und einem Kartoffelpreise von 100 M pro Doppelzentner) von etwa 8000 M pro Hektar. Einseitige Kalidüngung bei Mangel an Phosphorsäure brachte selbst in großen Gaben nur eine Steigerung des Ernteertrages um 13–33 %, während eine Phosphorsäuregabe von 25 kg pro Hektar den Ernteertrag um etwa 80 % ohne gleichzeitige Kalidüngung steigerte. „ „ 100 % mit gleichzeitiger „

Gleichsinnige Ergebnisse lieferte ein Düngungsversuch der gleichen Versuchsstation bei Gutsbesitzer Köhler in Hüttenrode im Harz auf tonigem Lehmboden zu Sommergerste. (Fig. 5.)

Außerordentliche Erfolge sind bei Wiesendüngung zu erzielen, wie folgende, von der Landwirtschaftlichen Auskunftsstelle des Kalisyn-

säure sparen zu wollen, denn bei Mangel an Phosphorsäure kommt auch die Stickstoff- und Kalidüngung nur wenig zur Wirkung. Maximalernten können nur durch Volldüngung mit allen Nährstoffen, Stickstoff, Kali und Phosphorsäure erzielt werden.

Über die bisherige Entwicklung der Rhenaniaphosphatindustrie mögen noch folgende kurze Ausführungen ein Bild geben: Nachdem 1912 ein kleiner Versuchsbetrieb auf dem Werke Stolberg der Rhenania befriedigende Resultate ergeben hatte, wurde die

⁸⁾ „Die Hälfte aller Teilstücke erhielt außerdem eine Kalkung; eine Wirkung derselben machte sich jedoch nicht bemerkbar.“

Düngungsversuch zu Wiese (Boden: Kies mit etwas Humus) bei Herrn J. Sailer in Mittenwald (Oberbayern).






Düngung für 1 ha	Heuerträge von 1 ha	Vergleichende Ertragsdarstellung	Die gegebene Düngung erbrachte gegenüber „ungedüngt“ einen		Die Rhenaniaphosphat- düngung erbrachte gegen- über „ohne P ₂ O ₅ “ einen	
			Mehrertrag	Reingewinn	Mehrertrag	Reingewinn
Ungedüngt	14,0 dz					
Volldüngung: 800 kg Kainit 500 kg Rhenaniaphosphat 200 kg Kalkstickstoff	38,5 dz		24,5 dz	M 5952,—	15,7 dz	M 4500,—
Ohne Kalkstickstoff: 500 kg Rhenaniaphosphat 800 kg Kainit	33,5 dz		19,5 dz	M 4162,—		
Ohne Kainit: 200 kg Kalkstickstoff 500 kg Rhenaniaphosphat	29,5 dz		15,5 dz	M 3010,—		
Ohne Rhenaniaphosphat: 800 kg Kainit 200 kg Kalkstickstoff	22,5 dz		8,8 dz	M 1452,—		

Fig 7.

Errichtung eines größeren Betriebes zur Verarbeitung belgischer Phosphatkreiden in Aussicht genommen.

Die Vorstudien hierfür wurden jedoch durch den Ausbruch des Krieges plötzlich unterbrochen, und erst Mitte 1915 wieder aufgenommen, da sich in Deutschland starker Mangel an Phosphorsäure-Düngemitteln geltend machte, infolge der Unterbindung der Zufuhr der für die Superphosphatherstellung erforderlichen Überseephosphate und Kiese durch die Blockade. Da schien die Herstellung des Rhenaniaphosphats aus den niedrigprozentigen Kreidephosphaten Belgiens und Nordfrankreichs ein glücklicher Ausweg zu sein. Ungeheure Schwierigkeiten stellten sich aber entgegen. Die Gruben an der Somme, Oise, dem Monser Gebiet lagen zum Teil direkt auf dem Kriegsschauplatz; die

manchmal dem Erliegen nahe, konnte das Werk und die dazu gehörigen Gruben doch die ganze Kriegszeit über — eine Stätte friedlicher Arbeit inmitten des ringsum tobenden Kriegsgewitters — im Betrieb gehalten werden und beträchtliche Mengen des Produktes herstellen.

Ende 1916 wurde noch eine zweite Fabrik in Diesdorf bei Diedenhofen eingerichtet, die während des ganzen Krieges besonders für die Versorgung Süddeutschlands gearbeitet hat.

Anfang 1918 wurde ein weiteres Werk in Brunsbüttelkoog an



Fig. 8. Gesamtansicht des Werkes Brunsbüttelkoog (Fliegeraufnahme).

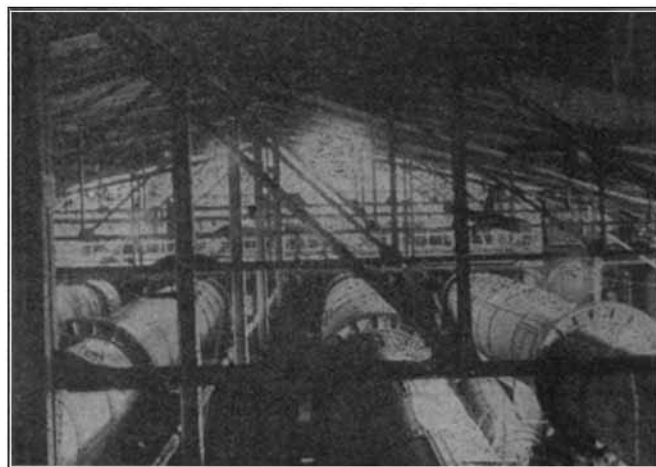


Fig. 9. Drehofenanlage des Werkes Brunsbüttelkoog (5 Drehöfen).

Gruben unter Wasser, die Maschinen vielfach zerstört. Die Beschaffung von Kohle und Öl und aller übrigen Rohmaterialien begegnete den größten Schwierigkeiten; der Transport der gewaltigen Massen an Rohstoffen und Fertigprodukten aus den Phosphatgruben, Kohlenbergwerken und Phonolithsteinbrüchen zu den Werken, und des Fertigprodukts an die Landwirtschaft auf Kanälen und Eisenbahnen war ein schwierig zu lösendes Problem. Es bedeutete deshalb ein großes Wagnis, als wir es Anfang 1916 unternahmen, eine Organisation zur Herstellung von Rhenaniaphosphat zu schaffen und selbst noch ohne eigene Erfahrungen in der Herstellung des Produktes im Großbetriebe daran gingen, in Obourg bei Mons in einer der größten seit Kriegsbeginn stillliegenden Portlandzementfabriken Belgiens, ein Phosphatwerk mit der hohen maximalen Tagesleistung von 400 Tonnen in Gang zu bringen. Wenn auch unter vielen Schwierigkeiten und

der Unterelbe, am Eingang des Kieler Kanals gelegen, in Betrieb gebracht (Fig. 8 und Fig. 9) und schließlich 1919 das Werk Porz bei Köln, direkt am Rhein gelegen, dessen Einrichtung sich durch den Zusammenbruch, Revolution und Besetzung der Rheinlande stark verzögert hatte, (Fig. 10.) Beide, der Rhenania gehörenden Werke haben, nach ihrem inzwischen erfolgten vollständigen Ausbau, nunmehr eine Leistungsfähigkeit von zusammen etwa 150 000 Tonnen jährlich, zählen also zu den größten Düngerefabriken des Kontinents.

Hand in Hand mit der Errichtung der Phosphatwerke ging der Ausbau der Phonolithbrüche im Brohltal und bedeutender Verladeanlagen am Rheinufer in Brohl, wo zwei Dampfkranne aufgestellt wurden (Fig. 11).

Die in diesen Betrieben verarbeiteten Rohphosphate entstammen hauptsächlich dem Monser Becken, sowie dem Gebiete der Oise, von

Lüttich, und neuerdings auch dem nordafrikanischen Phosphatgebiete, von dem hauptsächlich die niedrigprozentigen Sorten verarbeitet werden. Daneben werden auch deutsche Phosphate aus dem Gebiet der Lahn, des Harzes, Bayern und Bentheim verarbeitet. Gleich zu Beginn des Krieges war unter tatkräftiger Förderung des Preussischen Landwirtschaftsministeriums, namentlich des Geh. Oberregierungsrats, späteren Staatssekretärs Dr. Ramm der deutsche Phosphat-

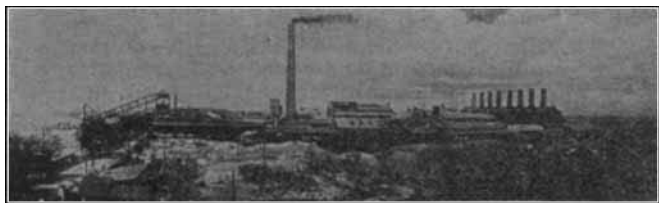


Fig. 10. Gesamtansicht des Werkes Porz a. R.

bergbau an den genannten Stellen, der überall schon seit Jahrzehnten eingestellt war, wieder aufgenommen und zu diesem Zweck die Kriegsphosphat-Gesellschaft gegründet worden, die spätere Deutsche Phosphatgewinnungs-Gesellschaft in Limburg. Nachdem während des Krieges die deutschen Phosphate fast ganz auf Superphosphat verarbeitet worden waren, wozu sie wegen ihres Gehaltes

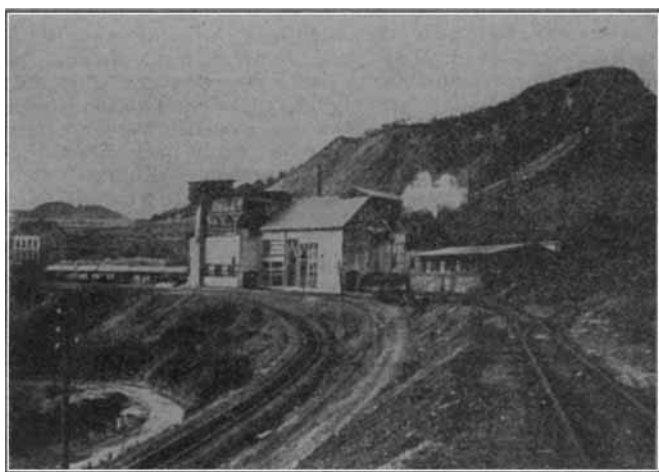


Fig. 11. Phonolithgewinnung im Brohltal, Bruch Brenk.

an Eisen, Tonerde und Wasser gar nicht geeignet waren, wurde dann seit 1919 die Hälfte, später die ganze Produktion, welche übrigens maximal nur 30000 Tonnen jährlich betrug, dem Phosphatwerk Porz zugewiesen. Nach der inzwischen erfolgten Auflösung der Deutschen Phosphatgewinnungs-Gesellschaft m. b. H. führt jetzt Rhenania die beiden wichtigeren und größten Betriebe weiter fort, nämlich den



Fig. 12. Phosphatgrube Wolfersberg a. Lahn.

Tiefbaubetrieb Wolfersberg a. d. Lahn, wo mittels Maschinenschachtes auf einer 60- und 90-m-Sohle ein größeres zusammenhängendes Vorkommnis gefördert wird mit einem Gehalt von etwa 40% Tricalciumphosphat (Fig. 12), sowie den Betrieb Amberg i. Bayern, wo im Tagebau und Stollenbetrieb ein stark eisen- und tonerdehaltiges Phosphat mit etwa 35–40% abgebaut wird.

Trotz der schwierigen Zeitverhältnisse ist es in den hinter uns liegenden Jahren gelungen, eine Organisation zur Herstellung des neuen Düngemittels aufzubauen und die Fabrikation zu entwickeln, wenn auch schwere Störungen infolge der Unmöglichkeit, die benötigten Roh- und Hilfsstoffe sowie die maschinellen Einrichtungen rechtzeitig zu beschaffen, nicht ausgeblieben sind und die Qualität des Produktes — wie es übrigens auch bei den alteingeführten Düngemitteln der Fall war — zeitweise dadurch beeinträchtigt wurde. Nachdem diese Schwierigkeiten jetzt behoben sind, dürfte im Rhenania-phosphat ein Phosphorsäure-Düngemittel vorliegen, das den höchsten Anforderungen genügt.

Die günstigsten Erfahrungen der praktischen Landwirtschaft haben dem Produkte bereits einen bedeutenden Absatz verschafft, der insgesamt bald 10.000.000 Zentner erreicht haben wird. Möge das neue Alkaliphosphorsäure-Düngemittel immer mehr die Beachtung und Wertschätzung finden, die es auf Grund seiner Eigenschaften verdient!

Dieses Geleitwort möchte ich nicht schließen, ohne einer Anzahl treuer Mitarbeiter bei der wissenschaftlichen Ausarbeitung und technischen Durchführung des Verfahrens mit Dank Erwähnung getan zu haben, die — ungeachtet der schweren Zeiten — durch ihre Tatkraft und ausdauernde Hingabe zu dem schließlichen Erfolge beigetragen haben.

Es sind dies die Herren Dipl.-Ing. Kayser († 1914 für das Vaterland), Dr. H. Brenek, Dr. F. Falco und Dipl.-Ing. C. Clar.

[A. 23.]

Die Polymerisation fester Öle.

2. Mitteilung.

Von Prof. Dr. J. MARCUSO Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 8./8. 1922.)

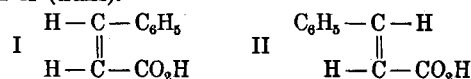
In der früheren Mitteilung¹⁾ sind die wichtigsten Polymerisation fester Öle bedingenden Faktoren, Erhitzen, Lufteinleiten, Aluminium- und Eisenchlorid behandelt. Weiterhin kommt als bedeutsames Agens das Licht in Betracht. In Glasflaschen dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzte Öle werden selbst bei völligem Luftabschluß mit der Zeit dicker, die Jodzahl sinkt, das spezifische Gewicht steigt; sie erleiden eine intramolekulare Polymerisation, indem sich je zwei ungesättigte Fettsäureradikale eines und desselben Glycerides unter Bildung eines Vierringes zusammenschließen. Weit schneller als das zerstreute Tageslicht wirkt ultraviolette Bestrahlung. Man hat von diesem Hilfsmittel auch technisch Gebrauch gemacht bei der Herstellung der sogenannten Uviolöle nach dem Gentheschen Verfahren²⁾.

Abweichend von den übrigen fetten Ölen verhält sich nach Literaturangaben unter Einwirkung des Lichtes das chinesische Holzöl. Es wird nach Cloez³⁾, auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, allmählich fest und bildet eine weiße, bei 32° schmelzende Masse, welche nach Normann⁴⁾ nicht als ein Polymerisationsprodukt angesprochen werden kann, da Jod- und Verseifungszahl fast unverändert bleiben. Die aus dem festgewordenen Holzöl abscheidbare Fettsäure schmilzt nach mehrfachem Umkristallisieren bei 71° und wird als β -Eläostearinsäure bezeichnet; sie ist der im unbelichteten Holzöl vorkommenden α -Eläostearinsäure vom Schmelzpunkt 48° isomer.

Eine erneute Prüfung dieser Verhältnisse hat folgendes ergeben: Der Schmelzpunkt des festgewordenen Holzöles läßt sich nicht auf 32° begrenzen, er ist schwankend, je nach Art und Intensität der Belichtung. Die Masse ist nicht einheitlich, läßt sich vielmehr durch Behandeln mit Aceton in zwei Hauptbestandteile zerlegen. Das Lösliche besteht im wesentlichen aus unverändertem Öl, der unlösliche Teil stellt das eigentliche Belichtungsprodukt dar, das durch Umkristallisieren aus heißem Aceton gereinigt werden kann. Der auskristallisierende Körper war β -Eläostearin vom Schmelzpunkt 61°. Unlöslich in heißem Aceton blieben geringe Mengen eines unschmelzbaren Produktes, das von keinem Fettlösungsmittel aufgenommen wurde.

Aus dem β -Eläostearin erhält man nach dem Verseifen ohne weiteres die hochschmelzende β -Eläostearinsäure, während man bisher, weil man vom festgewordenen Holzöl ausging, erst mehrfach umkristallisieren mußte, um die beträchtlichen Mengen anhaftender α -Säure zu entfernen.

Die Bildung der β -Eläostearinsäure verläuft, unter der Einwirkung des Lichtes, in gleicher Weise wie die Umwandlung von Allozimtsäure in gewöhnliche Zimtsäure, unter sterischer Umlagerung. Allozimtsäure hat die Konfiguration I (cis), gewöhnliche Zimtsäure die Konfiguration II (trans).



Erfahrungsgemäß sind die durch Lichtwirkung entstehenden (energieärmeren) Säuren trans-Säuren.

Man wird daher schließen, daß die β -Eläostearinsäure die trans-Form, α -Eläostearinsäure die cis-Form aufweist.

Die Analogie zwischen Zimtsäure und Eläostearinsäure geht noch weiter. Zimtsäure bildet bei fortschreitender Belichtung, unter Zu-

¹⁾ Angew. Chem. 33, 231 [1920].

²⁾ Farbenzeitung 13, 212 [1907].

³⁾ Compt. rend. 81, 469 [1875].

⁴⁾ Chem. Ztg. 31, 188 [1907].