

Über Umsetzung von Rohphosphat mit schwefliger Säure und deren Ammonsalz<sup>1)</sup>.

Von WILHELM STOLLENWERK.  
Pflanzenernährungsheim Hohenstein.

(Eingeg. 26. Aug. 1926.)

Die Gewinnung der Phosphorsäure und ihrer Salze spielt eine wichtige Rolle, sei es für die Landwirtschaft als Düngesalze oder sei es als Hilfsmittel einer Industrie — z. B. als Schönungsmittel in der Weinindustrie der Südländer. Trotzdem die Phosphatindustrie ebenso weit verbreitet wie alt ist, befinden sich fast alle Werke mehr oder weniger auf dem Anfangsstand der ersten Zeit. Von einem Fortschritt ist nichts zu merken; schreibt doch Waggamann und Easterwood im Jahre 1923 in einem mir erst nach Abschluß vorliegender Arbeit bekannt gewordenem Artikel<sup>2)</sup>: „But while the mechanics of this process (Superphosphat) have been pretty thoroughly worked out, there still appears to be room for further chemical research“ und an einer anderen Stelle: „The fourth end sought—namely the reduction of the quantity of sulfuric acid to the lowest point where it is still theoretically possible to produce available phosphate—has never been satisfactorily solved.“

Was hier in bezug auf Superphosphat gesagt ist, gilt in gleichem Maße für die gesamte Phosphatindustrie. In der Literatur sind mir außer russischen Arbeiten aus dem Jahre 1921 keine neueren bekannt geworden; von deutschen existieren nur ältere Angaben. Daher war es von wissenschaftlichem wie von praktischem Interesse, zu untersuchen, ob sich der Phosphataufschluß nicht vereinfachen und infolgedessen die ganze Fabrikation verbilligen lassen könnte.

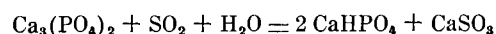
Die Untersuchungen erstrecken sich auf zwei Aufschlußmittel: die schweflige Säure und die Schwefelsäure. Die schweflige Säure wurde aus zwei Gründen gewählt, 1. weil sie bei Selbstherstellung billiger als Schwefelsäure ist und 2. weil sie in vielen Betrieben selbst oder als schwefligsaures Salz Abfallprodukt ist. Bei der Schwefelsäure handelte es sich darum, ob die bisherige Aufschlußweise nicht verbesserungsfähig ist\*).

#### Untersuchungen über die Einwirkung von schwefliger Säure und deren Ammonsalz auf Rohphosphat.

Wenn in der Einleitung gesagt wurde, daß in der Literatur nur ältere Angaben zu finden sind, so bezog sich dies nur auf die Behandlung von Phosphat mit Schwefelsäure. Über Umsetzungen mit schwefliger Säure dagegen findet man die verschiedensten Angaben, und zwar in der Patenliteratur; denn alle angegebenen Verfahren sind patentiert worden.

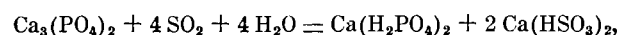
Das anscheinend älteste ist von Grillo in Oberhausen, D. R. P. 79 156, 1893<sup>3)</sup>. Hier handelt es sich in erster Linie

um Leimgewinnung aus Knochen, wobei sekundär Dicalciumphosphat nach der Gleichung:

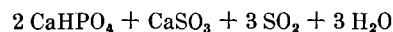


auf trockenem Wege in der Kälte durch Aufschließung mit gasförmiger schwefliger Säure erhalten wird.

Während bei diesem Verfahren die schweflige Säure nicht zurückgewonnen wird, will dies E. Bergmann (D. R. P. 170 631, 1902) tun, da die Reaktion nicht nach der Grillo'schen Angabe verläuft, sondern in der Kälte nach der Gleichung:

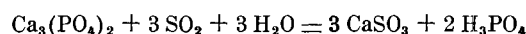


und für die Reaktion in der Hitze die rechte Seite der Gleichung:

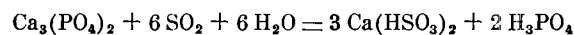


lautet<sup>4)</sup>. Um ein sulfittreies Dicalciumphosphat für Futterzwecke zu erhalten, gibt Bergmann eine Säure (Phosphor-, Schwefel-, Salzsäure usw.) zu und gewinnt statt des Calciumsulfits das Kalksalz der zugegebenen Säure neben freier schwefliger Säure. Ein weiterer Unterschied gegen die Grillo'sche Angabe ist die Benutzung wässriger statt gasförmiger schwefliger Säure. Angaben über das Verhältnis von Tricalciumphosphat zu schwefliger Säure sind in beiden Patenten nicht gemacht. Grillo gibt nur an, daß von den Knochen bis zu 16% Schwefeldioxyd aufgenommen werden, was besagen würde, daß die Knochen zu zwei Drittel als Tricalciumphosphat und ein Drittel als organische Substanz angenommen werden; denn aus 310 Teilen  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  entstehen 392 Teile  $(\text{CaHPO}_4 + \text{CaSO}_3)$  oder in 392 Teilen sind 64 Teile  $\text{SO}_2 = 16,3\%$ .

Außer diesen beiden Verfahren liegen noch drei amerikanischen vor. Das erste ist von H. Blumenberg<sup>5)</sup>, nach dessen Angabe die Zersetzungsgleichung

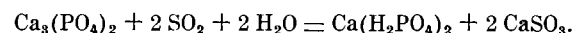


sein soll. Bei einem Überschuß von schwefliger Säure soll diese



sein. Nach Konzentration der entstandenen Phosphorsäure wird diese mit Phosphat direkt zu Monocalciumphosphat oder Doppelsuperphosphat umgesetzt.

Das zweite Verfahren von Machalske<sup>6)</sup> gibt wieder eine andere Reaktionsgleichung an:



Die schweflige Säure wird auch hier wieder zurückgewonnen, und zwar durch Erhitzen des abfiltrierten Calciumsulfits, welches dabei in Calciumoxyd und Schwefeldioxyd zerlegt wird, während das Monocalciumphosphat mit einem Sulfat in ein wasserlösliches Phosphat umgewandelt wird.

Das dritte Verfahren von Williams unterscheidet sich von den vorhergehenden nur dadurch, daß ein wasserlösliches Sulfat vor der Behandlung mit schwefliger Säure mit dem Rohphosphat gemischt wird<sup>7)</sup>.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß keine reine Phosphorsäure gewonnen wird. Blumenberg

<sup>1)</sup> Aus der Habilitationsschrift an der landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim.

<sup>2)</sup> Chem. metallurg. Engin. 29, 528 [1923]. The basis of the present fertilizer industry.

<sup>3)</sup> Über Umsetzung von Rohphosphat mit Schwefelsäure s. Ztschr. angew. Chem. 1927.

<sup>4)</sup> Deutsches Patentamt, 2. 1. 1895, Nr. 79 156, Klasse 22.

Angew. Chemie 1927. Nr. 20.

<sup>5)</sup> Deutsches Patentamt, 28. 10. 1902, Nr. 170 631, Klasse 16.

<sup>6)</sup> United States Office 1917. 1 246 036.

<sup>7)</sup> Ebenda 1908, 902 428. <sup>7)</sup> Ebenda 1907, 852 371—852 372.

erwähnt nur, daß dies nach seinen Angaben geschehen könne. Verschieden sind aber die sämtlichen Angaben in der Umsetzungsgleichung, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Autor	Reaktionsprodukt	
	in der Kälte	in der Hitze
Grillo . . . . .	Dicalciumphosphat und Sulfit	—
Bergmann . . . .	Monocalciumphosphat und Bisulfit	Dicalciumphosphat und Sulfit
Blumenberg . . .	Phosphorsäure und Sulfit	—
Machalske . . . .	Monocalciumphosphat und Sulfit	Monocalciumphosphat und Sulfit

Hier liegen zweifellos Widersprüche vor, da einerseits nicht in der Kälte einmal Mono- und das andere Mal Dicalciumphosphat entstehen kann, und andererseits nicht einmal in der Hitze das Di- und in der Kälte das Monosalz erhalten wird. Das Grillosche bzw. das verbesserte Verfahren Bergmanns wird heute noch in der Praxis durchgeführt, allerdings, soweit mir bekannt ist, nur für Knochen; ob die amerikanischen Verfahren verwertet werden, konnte ich nicht feststellen. Das erzeugte deutsche Endprodukt enthält aber nicht, wie man annehmen sollte, 41%  $P_2O_5$ , sondern bis zu 48% und ist nicht wasserunlöslich. Vielmehr sind zwischen 30 und 40% wasserlösliche Phosphorsäure vorhanden, so daß man etwa 60–80% Monophosphat vor sich hat. Außerdem ist das Produkt nicht sulfittfrei, wie es nach der Patentschrift sein soll, sondern es sind bis zu 1½% Calciumsulfit vorhanden.

Nach dem bisher Gesagten lag es daher nahe, festzustellen, ob Rohphosphat sich durch schweflige Säure bis zur Phosphorsäure zersetzen läßt, oder ob durch schwefligsaure Salze wasserlösliche Phosphatverbindungen gewonnen werden können.

Im ersten Teil der nachfolgenden Untersuchungen wird die Einwirkung reinen Schwefeldioxyds behandelt, im zweiten Teil diejenige von Ammonsulfit bzw. -bisulfit.

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen seien die angewandten analytischen Methoden mitgeteilt.

#### Analytische Methoden, die in vorliegender Arbeit verwandt wurden.

##### Phosphorsäurebestimmungen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in den Lösungen der Aufschlüsse aus Phosphat und Schwefelsäure gab es drei Möglichkeiten. Von diesen lehnten sich zwei an die Praxis an, die dritte war die klassische Bestimmungsmethode mit Ammoniummolybdat. Von den Analysen der Praxis war die erste, die auch in den landwirtschaftlichen Versuchstationen üblich ist, die Fällung als Magnesiumphosphat in Ammoncitratlösung und Bestimmung als Pyrophosphat, und die zweite die Titriermethode.

Von den drei Bestimmungen fiel die zweite, die Titriermethode, wegen großer Ungenauigkeit ganz weg. In der nachstehenden Tabelle ist sie mit den beiden anderen verglichen.

Tabelle 1.

Angewandt:	$CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$	$NH_4H_2PO_4$
Gefunden:	Proz. $P_2O_5$	Proz. $P_2O_5$
Bei Bestimmung als $Mg_3P_2O_7$ in Ammoncitratlösung . . . . .	41,59	61,75
nach Fällung mit Molybdat. . .	41,30	61,73
Durch Titration . . . . .	43,90	61,73
Theoretisch . . . . .	41,28	61,74

Bei Gegenwart von Kalk ist bei der Titration ein Fehler in vorliegender Tabelle von 2,7%, bei der Citratmethode von 0,31% und bei der Molybdatmethode von 0,02%; bei kalkfreien Phosphaten dagegen ist der Fehler 0,02–0,03% bei allen

Methoden. Da es sich hier immer um kalkhaltige Lösungen handelte, mußte vom Titrieren abgesehen werden. In den meisten Fällen wurde die Citratmethode angewandt, die von Zeit zu Zeit durch Bestimmung mit Molybdat nachkontrolliert wurde. Der größte Unterschied war bei diesen Kontrollen mit 0,4% gefunden worden.

Bei den Sulfitlösungen konnte ohne weiteres die Phosphorsäure nach keiner dieser Methoden bestimmt werden. Vielmehr war vorherige Oxydation notwendig, die entweder mit Salpetersäure oder Brom-Salzsäure bewirkt wurde. Die Citrat- und die Titriermethode wurde hier nicht angewandt, da die Resultate zu unsicher waren. Es gab bei Gegenwart geringster Mengen von schwefliger Säure Unterschiede von 10–80% zwischen einer der beiden und der Bestimmung mit Molybdat. Bei vollständiger Oxydation stimmten die Fällungsmethoden gut überein, während die Titration, wie in obiger Tabelle 1 gezeigt wurde, auch hier aus dem gleichen Grund Fehler bis zu 3% ergab. Bei den kleinen Mengen, die teilweise zur Auswage kamen, wurde nach Stutzer direkt der Molybdatniederschlag gewogen.

Die Erklärung für die analytische Schwierigkeit, in Gegenwart von schwefliger Säure in Ammoncitratlösung Phosphorsäure durch Magnesia einwandfrei zu bestimmen, kann nicht ohne weiteres gegeben werden. Um dem Grunde für diese Erscheinung näher zu kommen, wurden zwei Wege eingeschlagen. Erstens wurde ein Alkaliphosphat in schwefliger Säure verschiedener Konzentration gelöst und in Gegenwart von Ammoncitrat mit Magnesiamischung gefällt. In allen Fällen wurde die gesamte Phosphorsäure gefällt.

Die gleiche Untersuchung wurde sodann mit Monocalciumphosphat ausgeführt. Auffallend war äußerlich, daß bei Zugabe von Ammoncitrat bei Gegenwart von Schwefeldioxyd auch vorübergehend kein Niederschlag entstand, wie dies in der Vergleichslösung ohne Schwefeldioxyd der Fall war. Auf Grund dieser Erscheinung könnte man die Bildung leichtlöslicher Komplexsalzen von Kalk, Phosphor- und schwefliger Säure annehmen. Bei dieser zweiten Untersuchung wurde außerdem einmal die Säure vor, das andere Mal nach der Fällung zur Phosphatlösung gegeben, um zu sehen, ob sich auch nachträglich der Ammonmagnesiumphosphatniederschlag verändert. Das Ergebnis der Untersuchung war folgendes:

1. Bei kleinen Mengen von Phosphorsäure und geringer Konzentration von Schwefeldioxyd wird die Phosphorsäure quantitativ gefällt.

2. Bei großen Mengen von Phosphorsäure und geringer Konzentration von Schwefeldioxyd wird das Resultat zu hoch durch Ausfällen von Kalksalzen.

3. Mit steigender Konzentration von Schwefeldioxyd wird die Phosphorsäure immer stärker in Lösung gehalten.

4. Die in Lösung gehaltene Phosphorsäure kann durch sehr großen Überschuß von Ammoniak oder durch starkes Verdünnen der Lösung zur Ausfällung gebracht werden; doch besteht die Gefahr, daß der unter 2. genannte Fall der Fällung von Kalksalzen eintritt.

5. Bei nachträglicher Zugabe von schwefliger Säure wird der schon entstandene Niederschlag vergrößert; es fällt in diesem Fall noch Calciumsulfit aus, wie die Untersuchung des Niederschlages zeigte.

Nachstehend sind die Analysenbelege angegeben:

Tabelle 2.

In Lösung waren			Gefunden wurden g $P_2O_5$	Fehler Proz.
g $P_2O_5$	g $SO_2$	Proz. $SO_2$		
4,5	—	—	4,49	— 0,2
4,5	35	10	4,0	— 11,11
4,5	3	5	4,72	+ 4,88
0,6	0,2	1	0,605	+ 0,83
0,6	1	5	0,530	— 11,66
0,6	2	10	0,501	— 13,16
SO <sub>2</sub> nachträglich zugegeben				
0,6	0,2	1	0,600	0
0,6	1	5	0,592	— 1,33
0,6	2	10	0,620	+ 3,33

Hiernach muß man als wahrscheinlich annehmen, daß die durch große Mengen von schwefliger Säure bedingten übergroße Mengen von Ammonsalzen den Magnesium-Phosphatniederschlag in Lösung halten, wie ja auch bekanntlich in der Analyse ein großer Überschuß von Ammoniak bei der Fällung vermieden werden muß.

#### Calciumbestimmung.

Der Kalk wurde bei den Analysen der Phosphatlösungen als Oxalat gefällt, nachdem vorher die Phosphorsäure mit Molybdat entfernt worden war. Bei den Untersuchungen des Calciumsulfats wurde der Kalk als Sulfat in alkoholischer Lösung bestimmt.

#### Rohphosphat und schweflige Säure

Die Arbeitsweise war eine zweifache:

1. Wurde in der Kälte eine bekannte Menge schwefliger Säure zum Rohphosphat gegeben und eine bestimmte Zeit geschüttelt;

2. wurde unter Umrühren Schwefeldioxyd flüssig oder gasförmig in eine wässrige Aufschwemmung des Rohphosphats eingeleitet und gleichzeitig mit größerem als Atmosphärendruck gearbeitet.

Um festzustellen, bei welchem Verhältnis von Schwefeldioxyd : Phosphat die gesamte Phosphorsäure löslich wurde, wurde das Rohmaterial in verschiedenen Mengen mit der gleichen Menge schwefliger Säure behandelt. In den abfiltrierten Lösungen wurde jeweilig die Phosphorsäure bestimmt.

#### Versuche der ersten Art.

Rohphosphat wird mit der dem Kalkgehalt entsprechenden Menge schwefliger Säure verschiedene Stunden lang geschüttelt und das Filtrat auf Phosphorsäuregehalt analysiert. Verwandt wurde ein Floridaphosphat mit 38,0%  $P_2O_5$  und 46% CaO.

Tabelle 3.

Phosphat g	Angewandt			Zeitdauer Std.	Filtrat enthält	
	$P_2O_5$ g	CaO g	$SO_2$ g		$P_2O_5$ g	Proz. der angewandten Menge
100	38	46	52,5	$\frac{1}{2}$	6,0	15,8
100	38	46	52,5	1	6,3	16,5
100	38	46	52,5	$1\frac{1}{2}$	6,3	16,5
100	38	46	52,5	2	6,2	16,5

Weil schon nach einer Stunde ein Lösungstillstand eintrat, wurde ein zweiter Versuch mit der halben Menge Phosphat, aber der gleichen Menge Schwefeldioxyd gemacht.

Tabelle 4.

Phosphat g	Angewandt			Zeitdauer Std.	Filtrat enthält	
	$P_2O_5$ g	CaO g	$SO_2$ g		$P_2O_5$ g	Proz. der angewandten Menge
50	19	23	52,5	$\frac{1}{2}$	6,4	33,3
50	19	23	52,5	1	6,5	34,3
50	19	23	52,5	$1\frac{1}{2}$	6,5	34,3
50	19	23	52,5	2	6,6	34,8

Da der Vergleich der beiden Tabellen zeigt, daß im zweiten Fall etwa die gleiche Menge an löslicher Phosphorsäure entsteht, wurde noch ein dritter Versuch mit verschiedenen Mengen Phosphat angesetzt.

Tabelle 5.

Phosphat g	Angewandt			Zeitdauer Std.	Filtrat enthält	
	$P_2O_5$ g	CaO g	$SO_2$ g		$P_2O_5$ g	Proz. der angewandten Menge
25	9,5	11,5	52,5	$\frac{1}{2}$	6,4	67,5
20	7,6	9,2	52,5	$\frac{1}{2}$	6,4	83,3
15	5,8	6,9	52,5	$\frac{1}{2}$	5,8	100,0

Hieraus ergibt sich, daß bei dem angewandten Phosphat nur etwa ein Sechstel der theoretischen Menge Schwefeldioxyd wirksam ist.

Daß entsprechend der spezifischen Löslichkeit andere Phosphate geringe Abweichungen zeigen, geht aus nachstehenden Versuchen mit vier verschiedenen Rohphosphaten hervor.

Tabelle 6.

Phosphat	Angewandt				Zeitdauer Std.	Filtrat enthält	
	g	$P_2O_5$ g	CaO g	$SO_2$ g		$P_2O_5$ g	Proz. der angewandten Menge
Hardrock ..	15	4,02	5,35	52	$\frac{1}{2}$	3,9	96,8
Hardrock ..	25	6,70	9,25	52	$\frac{1}{2}$	6,5	97,0
Pebble ..	15	5,30	7,35	52	$\frac{1}{2}$	5,1	96,2
Pebble ....	25	8,84	12,25	52	$\frac{1}{2}$	6,0	68,2
Deutsches ..	15	2,76	4,05	52	$\frac{1}{2}$	2,3	83,5
Deutsches ..	25	4,60	6,75	52	$\frac{1}{2}$	4,3	93,5
Deutsches ..	35	6,44	9,45	52	$\frac{1}{2}$	6,4	99,4
Curaçao ...	15	5,85	7,20	52	$\frac{1}{2}$	5,8	99,2

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei allen natürlichen Phosphaten etwa 16% der angewandten schwefligen Säure wirksam oder zur vollständigen Löslichmachung der Phosphorsäure sechsfacher Überschuß notwendig ist.

Zieht man hier die Angaben Blumenbergs zum Vergleich heran (s. S. 553), so kann man wohl schließen, daß er ähnliche Erfahrungen gemacht hat, ohne jedoch die Gesetzmäßigkeit gefunden zu haben. Er spricht nur von überschüssiger Säure.

#### Versuche der zweiten Art.

Für die Versuche mit flüssiger schwefliger Säure wurden nur zwei Reihen angestellt, in der Weise, daß in einem Autoklaven Rohphosphat in verschiedenen Mengen mit 1 l Wasser angerührt wurde. Das flüssige Schwefeldioxyd ließ man unter Umrühren solange zufließen, bis es aus dem Entlüftungsventil entwich. Von diesem Augenblick ab konnte das Wasser als mit der Säure gesättigt betrachtet werden. Da Wasser etwa 11% Schwefeldioxyd aufnimmt, waren im ganzen in der Lösung 110 g vorhanden. Der Unterschied in den beiden Versuchsreihen war nur, daß im ersten Fall Atmosphärendruck herrschte, im zweiten  $1\frac{1}{2}$  Atmosphären.

Tabelle 7.

Druck 1 Atm.

Phosphat g	Angewandt			Zeitdauer Std.	Filtrat enthält	
	$P_2O_5$ g	CaO g	$SO_2$ g		$P_2O_5$ g	Proz. der angewandten Menge
10	3,8	4,6	110	1	3,9	102
50	19	23	110	1	12,8	67,5
100	38	46	110	1	12,9	34
200	76	92	110	1	13	17,2

Tabelle 7 a.

Druck  $1\frac{1}{2}$  Atm.

10	3,8	4,6	150—160	1	3,8	100
50	19	23	150—160	1	18,6	97
100	38	46	150—160	1	18,5	48,7
200	76	92	150—160	1	18,4	24,3

Diese Versuche zeigen, daß sich kein allzu großer Unterschied zwischen gewöhnlichem und Überdruck ergibt. Da in den beiden Lösungen keine flüssige schweflige Säure als solche vorhanden ist, muß eingeleitete gasförmige Säure die gleichen Ergebnisse bei Einhaltung derselben Bedingungen erzielen. Um dies zu zeigen, wurden die nachstehenden Versuchsreihen aufgenommen.

Tabelle 8.  
Druck 1 Atm.

Phosphat g	Angewandt P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	SO <sub>2</sub> g	Zeitdauer Std.	Filtrat enthält P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g
10	3,8	110	1	3,7
100	38	110	1	13,0
200	76	110	1	13,6
Druck 1½ Atm.				
10	3,8	150—160	1	3,8
100	38	150—160	1	19,9
200	76	150—160	1	20,0

Die Werte der Tabelle 8 zeigen das erwartete Resultat. Der Gehalt an schwefliger Säure bei 1½ Atm. ist berechnet. 1½ Atm. würden genau 154 g pro Liter in Lösung enthalten, wenn bei 760 mm Druck 110 g vorhanden sind. Legt man den Wert von 154 g zugrunde, so sieht man eine etwas größere Umsetzung als bei gewöhnlichem Druck. Dieser Unterschied kann jedoch allein durch Temperaturschwankungen hervorgerufen sein.

Um ein einwandfreies Bild der Umsetzungen zu erhalten, war in den Lösungen noch der Kalkgehalt festzustellen. Dieser wurde in einigen Filtraten bestimmt; die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 9.

Versuch aus Tabelle Nr.	mit		Filtrat enthält CaO g	Verhältnis von P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : CaO im Filtrat
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	CaO g		
3	38	46	7,0	142 : 166
4	19	23	6,8	142 : 151
5	5,8	6,9	5,0	142 : 122
7	3,8	4,6	3,8	142 : 142
7	38	46	16,0	142 : 176
7a	3,8	4,6	4,0	142 : 148
7a	38	46	14,4	142 : 112

Aus den Verhältnissen geht ohne weiteres hervor, daß der sämtliche der Phosphorsäure entsprechende Kalk in Lösung gegangen ist, sich also in den Filtraten keine freie Phosphorsäure sondern Monocalciumphosphat und Bisulfit in Lösung vorfindet.

Ob sich auf Grund dieser Ergebnisse eine praktische Durchführung der Herstellung von leichtlöslichem Monocalciumphosphat aus Rohphosphat lohnen würde, hängt weniger vom Kostenpunkt der schwefligen Säure ab, als davon, ob sich Lösungen ohne großen Kostenaufwand hinreichend von ihr befreien lassen. Außerdem ist die Löslichkeit des sauren Phosphates zu berücksichtigen<sup>8)</sup>.

Eine Möglichkeit, die Lösungen von Schwefeldioxyd zu befreien, ist durch Evakuieren gegeben. Hierbei fällt fast quantitativ das schwerer lösliche Calciumsulfit aus; denn nachdem die Lösung unter Vakuum gesetzt war, ergab die Analyse nach nochmaliger Filtration nur noch einen Gehalt von etwa ein Drittel der ursprünglich vorhandenen Kalkmenge. Einige Werte sind nachstehend aufgeführt.

Tabelle 10.

Vorhandene Menge g CaO	
Ursprünglich	Nach Evakuierung
7,0	2,5
6,8	2,6
5,0	1,7
4,0	1,6

<sup>8)</sup> Über Löslichkeit des Monocalciumphosphats s. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 156 (1926), 1.

Demnach ist die vorhin geäußerte Ansicht, in der Lösung sei Monocalciumphosphat und Calciumbisulfit vorhanden, bis zu einem gewissen Grade richtig, wenn wir es tatsächlich auch mit Ionen zu tun haben.

Läßt sich also der Kalk auf diesem Wege nicht vollständig von der Phosphorsäure trennen, so ist die weitere Frage zu stellen, ob sich dies nicht durch Sulfit-salze ermöglichen läßt.

Betrachtet man noch einmal die Vorschriften der amerikanischen Patente, so muß man schließen, daß Machalske und Williams zu den gleichen Resultaten gekommen sind, daß sich mit schwefliger Säure Rohphosphate nicht zur freien Phosphorsäure aufschließen lassen. Sie wollen ja beide durch schwefelsaure Salze den Rest Kalk von der vorhandenen Phosphorsäure trennen. Außerdem möchte man schließen, daß Blumenberg, wenn er wirklich freie Phosphorsäure erhält, dies nicht auf dem Wege tut, den er in seiner Patentschrift angibt.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde als Sulfit-salz immer die Ammonverbindung gewählt. Dies geschah aus einem äußeren Grunde, weil das Ammonphosphat für landwirtschaftliche Zwecke das am wichtigsten war.

#### Rohphosphat und Ammonsulfit.

Das Ammonsulfit wurde nie in fester Form benutzt, sondern als Lösung, die in der Weise hergestellt wurde, daß in eine wässrige Ammoniaklösung Schwefeldioxydgas eingeleitet wurde. Diese Ammonsulfitlösung enthielt 55,5% SO<sub>2</sub> und 12,7% NH<sub>3</sub>. Sie war also fast reine Bisulfitlösung; sie enthielt darüber hinaus noch 7,3% freies SO<sub>2</sub>.

Die Vorversuche zeigten, daß sich nur kleine Mengen umsetzten, weshalb zur Untersuchung im Durchschnitt 5 g Phosphat genommen wurden. Diese wurden in einer Schüttelflasche verschieden lang geschüttelt. Es wurden gleichzeitig Proben mit verschieden großen Mengen Schwefeldioxydlösungen angesetzt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 11.

Phosphat g	Angewandt		Schüttel- zeit Std.	Filtrat enthält	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Sulfitlösung ccm		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Proz. der ange- wandten Menge
5	1,935	100	3	0,657	34
5	1,935	100	24	0,870	45
5	1,935	250	3	0,677	35
5	1,935	250	24	0,937	48,5
5	1,935	500	3	0,329	17
5	1,935	500	24	0,491	25,4

Die gleiche Versuchsreihe wurde mit einem niedrigprozentigen Phosphat gemacht.

Tabelle 12.

5	0,92	100	½	0,227	24,7
5	0,92	100	3	0,40	43,5
5	0,92	100	24	0,38	40,2
5	0,92	250	½	0,235	25,0
5	0,92	250	3	0,52	56,0
5	0,92	250	24	0,51	55,7

Aus den Versuchszahlen und der ersten Zeichnung geht hervor, daß durch großen Überschuß von schwefligsaurem Ammon nicht mehr, sondern weniger P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Lösung geht. Der zweite Versuch zeigt, daß einmal verschiedene Phosphate verschieden reagieren und andererseits schon nach drei Stunden das Maximum der Löslichkeit erreicht ist.

Um die wirkliche Konzentration zu bestimmen, bei der das Maximum der Löslichkeit erreicht wird, wurde bei den Phosphaten Versuche mit steigender Schwefeldioxydkonzentration gemacht. Dabei wurde stets drei Stunden geschüttelt auf Grund der Ergebnisse des vorhergehenden Versuches.

Tabelle 13.

Phosphat g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Angewandt			In Lösung P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Proz. der angewandten Menge
		SO <sub>2</sub> (auf 500 ccm)				
		ccm	g	Proz.		
5	1,935	85	46,6	9,3	0,4	21
5	1,935	100	55,5	11,1	0,6	30,7
5	1,935	125	69,5	13,9	0,61	32
5	1,935	165	91,7	16,3	0,75	39,5
5	1,935	250	137,5	27,5	0,54	31,0
5	1,935	335	184,5	36,9	0,24	12,8

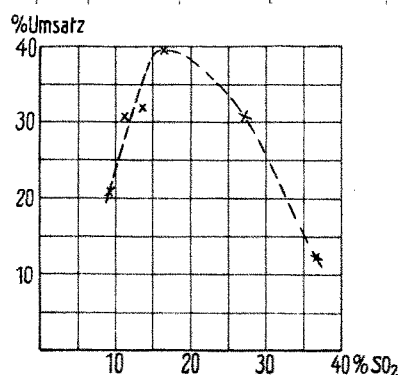


Fig. 1.

Die Versuchsergebnisse mit niedrigprozentigem Phosphat zeigt die Tabelle 14 und die Zeichnung 2.

Tabelle 14.

Phosphat g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Angewandt			In Lösung P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Proz. der angewandten Menge
		SO <sub>2</sub> (auf 500 ccm)				
		ccm	g	Proz.		
5	0,92	85	46,6	9,3	0,457	50,7
5	0,92	100	55,5	11,1	0,545	61,2
5	0,92	125	69,5	13,0	0,558	62
5	0,92	165	91,7	16,3	0,535	60,2
5	0,92	250	137,5	27,5	0,305	34,0
5	0,92	335	184,5	36,0	0,375	41,6

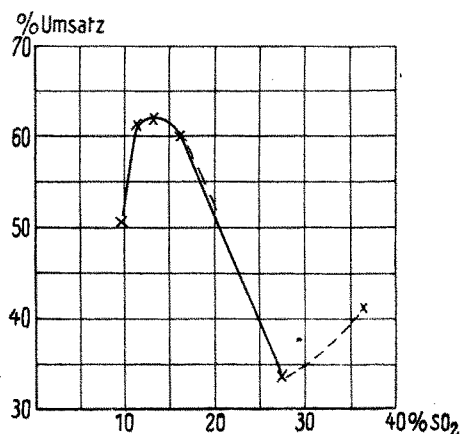


Fig. 2.

Daß bei der höchsten Konzentration wieder ein Anstieg in der Löslichkeit erhalten wurde, kann wohl als Zufallsergebnis angesehen werden. Auf das Gesamtergebnis übt es keinen Einfluß aus.

Bei beiden Phosphaten wurden noch zur Ergänzung zwei Versuche mit 25 und 50 ccm der schwefligsauren Lösung gemacht, die ebenfalls auf 500 ccm aufgefüllt und drei Stunden geschüttelt wurden.

Tabelle 15.

Phosphat g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Angewandt			In Lösung P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Proz. der angewandten Menge
		SO <sub>2</sub> (auf 500 ccm)				
		ccm	g	Proz.		
5	1,935	25	13,6	2,7	0,326	17,2
5	1,935	50	27,2	5,4	0,377	20
5	0,92	25	13,6	2,7	0,235	26
5	0,92	50	27,2	5,4	0,339	37

Es ergibt sich hiernach: Der Verbrauch an Schwefeldioxyd in Form von Ammonsulfit ist im Vergleich zu dem an freier Säure (im vorigen Abschnitt) sehr groß. Berücksichtigen wir aber, daß in den schwefligsauren Lösungen von 55,5 g nur 7,3 g freier Säure sind, so sehen wir, daß etwa ein Fünftel der freien Säure ausgenutzt wird, also eine Parallele mit den Resultaten des vorigen Abschnitts gezogen werden kann, wo etwa 16% freie schweflige Säure in Wirksamkeit trat. Man erkennt hieraus, daß Ammonsulfit nur geringe Einwirkung auf das Phosphat ausübt, wie dies noch deutlicher aus den Versuchen hervorgeht, die in der Tabelle 17 zusammengestellt sind.

Um einen Einblick in die Art des Umsatzes zu erhalten, wurde bei den Versuchen mit dem niedrigprozentigen Phosphat in den Lösungen der Kalkgehalt bestimmt. Von dem ursprünglich vorhandenen Kalk (das Phosphat enthielt 27% CaO) waren die in nachstehender Tabelle angegebenen Gramme in Lösung. In der Tabelle sind gleichzeitig die in Lösung befindlichen Gramme Phosphorsäure und ihr Verhältnis zu den Grammen Kalk angegeben.

Tabelle 16.

Angewandt SO <sub>2</sub> ccm	Umsatz Proz.	CaO %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g CaO
85	50,7	5,1	9,1	1,78
100	61,2	5,6	10,9	1,92
125	62	5,4	11,1	2,07
165	60,2	4,95	10,7	2,7
250	34	2,4	6,1	2,5
335	41,6	3,25	7,5	2,3

Das Verhältnis von g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : g CaO im Monocalciumphosphat ist 2,55, im Dicalciumphosphat 1,38 und im Tricalciumphosphat 0,84. Aus der Tabelle ergibt sich demnach, daß das Verhältnis von Kalk zu Phosphorsäure in der Lösung dem des Monocalciumphosphats zustrebt. Damit ist also schon jetzt der Schluß zulässig, daß auch durch schwefligsaure Salze die vollständige Trennung des Kalkes von der Phosphorsäure nicht zu erreichen ist. Da diese Erscheinung noch durch die überschüssige Säure bedingt sein kann, so werden im folgenden noch Versuche mit verschiedenem Ammoniakgehalt mitgeteilt.

Die zur Verwendung gelangenden Lösungen waren wie folgt zusammengesetzt.

- (1) 55,5g SO<sub>2</sub>, 12,7g NH<sub>3</sub> + 2,1g NH<sub>3</sub> = NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>
- (2) 55,5g „ 12,7g „ + 9,5g „ = NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
- (3) 55,5g „ 12,7g „ + 16,9g „ = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
- (4) 55,5g „ 12,7g „ + 21,7g „ = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 4,8% freies NH<sub>3</sub>

Zum Vergleich ist als fünfter Versuch ein früheres Resultat mit freier schwefliger Säure in der nachfolgenden Tabelle mit aufgenommen.

- (5) 55,5g SO<sub>2</sub>, 12,7g NH<sub>3</sub> + 7,3g freie SO<sub>2</sub>

In der Tabelle sind noch die Molverhältnisse von Ammoniak zu schwefliger Säure aufgeführt. Die ersten fünf

Versuche sind mit 38 % igem Phosphat, die zweiten fünf mit 18 % igem angestellt.

Tabelle 17.

Angewandt	SO <sub>2</sub> -Lösung Nr.	Mol. NH <sub>3</sub> Mol. SO <sub>2</sub>	Filtrat enthält P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g
5 g à 38 %	5	0,86	0,602
5 g à 38 %	1	1,00	0,277
5 g à 38 %	2	1,5	0,056
5 g à 38 %	3	2,00	0,056
5 g à 38 %	4	2,33	0,054
5 g à 18 %	5	0,86	0,545
5 g à 18 %	1	1,00	0,174
5 g à 18 %	2	1,5	0,054
5 g à 18 %	3	2,00	0,050
5 g à 18 %	4	2,33	0,050

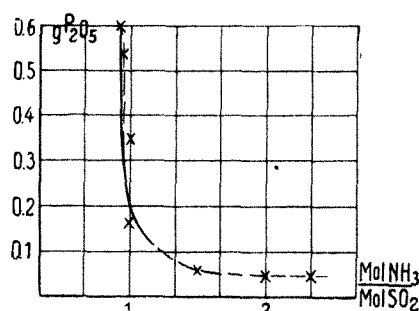


Fig. 3.

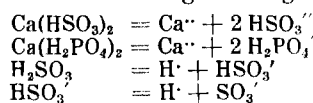
Aus den vorliegenden Resultaten geht hervor, daß mit steigendem Gehalt an Ammoniak die Löslichkeit stark zurückgeht. Außerdem werden durch die gleiche Menge Sulfatlösung aus verschiedenen Phosphaten fast absolut gleiche Mengen Phosphorsäure freigemacht.

In Anbetracht der geringen Umsetzungen wurde von einer Kalkbestimmung in den Lösungen abgesehen. Außerdem zeigt die Tabelle 17, daß ein Überschuß an Säure für die zu erzielende Phosphorsäurekonzentration nur von Vorteil ist, also auch daß das zu erstrebende Ziel eine Lösung von reinem Monocalciumphosphat ist.

#### Theoretische Bemerkungen zu dem vorhergehenden Abschnitt.

In den vorhergehenden Untersuchungen hatte sich als Schlußergebnis gezeigt, daß zur vollständigen Löslichmachung der Phosphorsäure etwa ein sechsfacher Überschuß an freier schwefliger Säure gegenüber der theoretischen Menge notwendig war. Nachstehend sollen diese Ergebnisse auf Grund des Massenwirkungsgesetzes untersucht werden.

In Lösung sind vorhanden Calciumbisulfit und Calciumdihydrophosphat neben schwefliger Säure. Für diese gelten die Dissoziationsgleichungen:



Infolge der Anwesenheit von H- und H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Ionen gelten ferner die Gleichungen:



Für die letzten fünf Gleichungen gelten die Dissoziationskonstanten

$$\begin{aligned} (1) \quad \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} &= k_1 \\ (2) \quad \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4'']}{[\text{H}_2\text{PO}_4']} &= k_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \quad \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4''']}{[\text{HPO}_4'']} &= k_3 \\ (4) \quad \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3']}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} &= k_4 \\ (5) \quad \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3'']}{[\text{HSO}_3']} &= k_5 \end{aligned}$$

Aus der Gesamtkonzentration der Salze einerseits und dem Gehalt der Lösungen an Schwefeldioxyd und Phosphorpentoxyd andererseits ergeben sich die Gleichungen:

$$\begin{aligned} (6) \quad A &= 2[\text{Ca}^{++}] = [\text{H}_2\text{PO}_4'] + [\text{HSO}_3'] \\ (7) \quad B &= [\text{SO}_2] = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3'] + [\text{SO}_3''] \\ (8) \quad C &= [\text{P}_2\text{O}_5] = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4'] + [\text{HPO}_4''] + [\text{PO}_4'''] \end{aligned}$$

Vorhanden sind hier acht Gleichungen mit sieben Unbekannten:

[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>], [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>'], [HPO<sub>4</sub>'], [PO<sub>4</sub>'''], [H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>], [HSO<sub>3</sub>'], [SO<sub>3</sub>']; es muß sich also eine Gleichung durch die anderen ausdrücken lassen oder nur unter ganz bestimmten Bedingungen bestehen können. Man findet aus Gleichungen 1—3 und 6:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{PO}_4'] &= A - [\text{HSO}_3'] \\ [\text{H}_3\text{PO}_4] &= \frac{a}{k_1} (A - [\text{HSO}_3']), \text{ wo } a = [\text{H}^+] \text{ gesetzt ist;} \\ [\text{HPO}_4''] &= \frac{k_2}{a} (A - [\text{HSO}_3']), \\ [\text{PO}_4'''] &= \frac{k_3 \cdot k_2}{a^2} (A - [\text{HSO}_3']). \end{aligned}$$

Aus der Gleichung 8 ergibt sich für [PO<sub>4</sub>']:

$$[\text{PO}_4'''] = C - (A - [\text{HSO}_3']) \left( 1 + \frac{a}{k_1} + \frac{k_2}{a} \right).$$

Die beiden Werte für [PO<sub>4</sub>'] geben die Gleichung

$$(9) \quad C = (A - [\text{HSO}_3']) \left( \frac{k_2 \cdot k_3}{a^2} + 1 + \frac{a}{k_1} + \frac{k_2}{a} \right).$$

Verbinden wir Gleichung 9 mit der umgeformten Gleichung 7,

$$\begin{aligned} (7) \quad B &= \frac{a \cdot [\text{HSO}_3']}{k_4} + [\text{HSO}_3'] + \frac{k_5 \cdot [\text{HSO}_3']}{a} \\ &= [\text{HSO}_3'] \cdot \left( \frac{a}{k_4} + 1 + \frac{k_5}{a} \right), \end{aligned}$$

so erhalten wir eine Beziehung zwischen den Molkonzentrationen von [Ca<sup>++</sup>], [P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] und [SO<sub>2</sub>], welche lautet:

$$(10) \quad C = \left( A - \frac{B}{\frac{a}{k_4} + 1 + \frac{k_5}{a}} \right) \left( \frac{k_3 \cdot k_2}{a^2} + 1 + \frac{a}{k_1} + \frac{k_2}{a} \right).$$

Setzen wir in 10 den Wert für a, der durch elektrometrische Messung mit 10<sup>-1,256</sup> bestimmt wurde, und für k<sub>1</sub> bis k<sub>5</sub> nach Landolt-Börnstein 1,1 · 10<sup>-2</sup>, 2,0 · 10<sup>-7</sup>, 3,6 · 10<sup>-13</sup>, 1,7 · 10<sup>-2</sup> und 5 · 10<sup>-6</sup> ein, so geht Gleichung 10 über in

$$(10a) \quad [\text{SO}_2] = 8,525[\text{Ca}^{++}] - 0,6[\text{P}_2\text{O}_5]$$

Da die Molkonzentration an Ca<sup>++</sup> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in den Lösungen von Monocalciumphosphat gleich sind, so ist das Ergebnis der theoretischen Überlegung, daß die SO<sub>2</sub>-Konzentration rund 8 mal so groß sein muß wie die des Kalks. Berücksichtigt man, daß eine Änderung der p<sub>H</sub>-Werte um 0,05 einen 7fachen, und eine Änderung um 0,1 p<sub>H</sub> einen 6fachen Überschuß ergibt, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse und ihre Auswirkung auf die Technik.

Es wurde gezeigt, daß Rohphosphat durch freie schweflige Säure, wenn sie in 6fachem Überschuß vorhanden ist, vollkommen, dagegen nicht vollkommen durch schwefligsaure Ammonverbindungen in eine lösliche Form übergeführt wird. Die Zersetzung geht hier-

bei nur bis zum Calciumbiphosphat, da der Kalk nur zu zwei Drittel als Sulfit gefällt wird. Freie Phosphorsäure kann nur durch Heranziehung eines anderen Angriffsmittels als schweflige Säure erhalten werden, nämlich durch Hitze. Denn bei der Löslichkeitsbestimmung des Monocalciumphosphats wurde gefunden<sup>9)</sup>, daß einerseits keine an Monocalciumphosphat gesättigte Lösung herstellbar ist, weil sich das Phosphat in einer konzentrierten Lösung schon in der Kälte zu Dicalciumphosphat

<sup>9)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 156 (1926).

und Phosphorsäure zersetzt, andererseits durch Erhitzung einer verdünnten Lösung der gleiche Zerfall hervorgerufen wird. Mit anderen Worten heißt dies auch, daß aus einer verdünnten Lösung Monocalciumphosphat nicht ohne weiteres gewonnen werden kann. Andererseits geht wieder aus der Tabelle 3 hervor, daß die Zersetzung verhältnismäßig langsam verläuft, so daß unter den richtigen Bedingungen bei hinreichend raschem Arbeiten das Salz rein gewonnen werden kann.

[A. 237.]

## Beiträge zur Giftwirkung der Quecksilberalkyle.

Von Prof. Dr. A. KLAGES, Magdeburg-Südost.

(Eingeg. am 18. Februar 1927.)

Gassner und Esdorn<sup>1)</sup> haben in ihrer Arbeit über die chemotherapeutische Bewertung von Quecksilberverbindungen als Beizmittel den Versuch gemacht, eine Anzahl von Quecksilberverbindungen auf ihre Wirksamkeit nach einheitlichen Gesichtspunkten zu prüfen. Sie stellten zu diesem Zwecke die von ihnen untersuchten Quecksilberverbindungen auf einen Gehalt von 17,5 % Quecksilber ein, um sie bezüglich ihrer Wirksamkeit vergleichen zu können. Außer einer Anzahl von sehr komplizierten Quecksilberverbindungen z. B. Chlorphenol-Quecksilbersulfat (Uspulun) oder Cyan-Merkuricresol-Natrium (Germisan), untersuchten Gassner und Esdorn auch organische Quecksilberverbindungen von sehr einfacher Konstitution, wie beispielsweise das Quecksilbermethyljodid. Sie stellten fest, daß diese außerordentlich giftige Substanz auf Steinbrandsporen etwa 25mal stärker einwirkt als Quecksilbersublimat.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, den Einfluß der Halogene und den Einfluß der Alkyle bei einfach zusammengesetzten organischen Quecksilberverbindungen auf Keimfähigkeit von Getreide und auf Sporenabtötung zu untersuchen.

Die von Gassner<sup>2)</sup> für seine Untersuchungen aus bestimmten Gründen gewählte Quecksilberzahl von 17,5 % Hg für jede einzelne Verbindung wurde nicht beibehalten, sondern es wurde ohne Ausnahme mit „Hg-molaren“ Lösungen gearbeitet, das heißt, die Konzentration dieser Lösungen wurde als Molekularkonzentration des Quecksilbers angegeben, unabhängig von der Frage, in welcher Form oder Verbindung das Quecksilber in der Lösung enthalten ist. Es entsprechen dann 0,2 g Hg im Liter einer  $\frac{1}{10\,000}$  Hg-molaren Lösung, 0,1 g Hg im Liter einer  $\frac{1}{20\,000}$  Hg-molaren Lösung usw., wobei zu bemerken ist, daß beim Quecksilber  $\frac{1}{10\,000}$  Mol. Hg. =  $\frac{1}{10\,000}$  Atom ist.

In den benutzten Hg-molaren Lösungen war also der Gehalt an dem wirksamen und allen untersuchten Verbindungen gemeinsamen Hg bei allen geprüften Stoffen der gleiche, d. h. in einer  $\frac{1}{10\,000}$  Hg-molaren Quecksilbersublimatlösung z. B. ebenso groß, wie in einer  $\frac{1}{10\,000}$  Hg-molaren Lösung von Quecksilbermethylchlorid, nämlich 0,2 g Hg im Liter, und in einer  $\frac{1}{100\,000}$  Hg-molaren Lösung von Quecksilberjodid ebenso groß wie in einer  $\frac{1}{100\,000}$  Hg-molaren Lösung von Quecksilberisopropyljodid, nämlich 0,02 g Hg im Liter.

Dadurch wird die Giftwirkung der verschiedenen geprüften Verbindungen, da sie stets die gleiche Menge von dem giftigen, allen gemeinsamen Hg enthielten, miteinander unmittelbar vergleichbar.

Als Testobjekt für die fungizide Wirkung diente Gerstenhartbrand (*Ustilago hordei*), der sich durch schnelle Keimung auszeichnet, und als Mittel zur Fest-

stellung der Keimfähigkeit Winterweizen (General v. Stocken). Das Sporenmaterial zeigte eine Keimfähigkeit von 60 %, der Weizen eine solche von 98,25 %.

Die fungizide Wirkung auf das Sporenmaterial wurde in der Weise vorgenommen, daß etwa 25 mg Brandsporen in einem Schüttelzylinder mit der zu prüfenden Lösung eine Stunde lang mäßig geschüttelt wurden. Nach einer Stunde wurden die Sporen abfiltriert und während einer halben Stunde sechsmal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Sporen wurden dann bei Zimmertemperatur getrocknet und zur Untersuchung gebracht. Als Keimflüssigkeit wurde eine 0,2%ige Zuckerlösung verwendet. Die Auskeimung selbst wurde in Petrischalen bei 15° in der Dunkelheit bewirkt.

In der nachfolgenden Tabelle ist die Sporenkeimung durch Kreuze gekennzeichnet.

### Sporenkeimung.

Versuchsobjekt Gerstenhartbrandsporen.  
Tabelle 1.

Lfd. No.	Verbindung:	Beizdauer	Temp.	Sporenkeimung i. 10 Tagen:	
				1/1 000 000 Mol. Hg.	1/100 000 Mol. Hg.
1	Quecksilberchlorid	1 Std.	180 C.	× × × × × ×	× × × × × ×
2	Quecksilberbromid	"	"	× × × × ×	× ×
3	Quecksilberjodid	"	"	× ×	0
4	Quecksilbermethylchlorid	"	"	× × ×	0
5	Quecksilbermethylbromid	"	"	× ×	0
6	Quecksilbermethyljodid	"	"	×	0
7	Quecksilberäthylchlorid	"	"	×	0
8	Quecksilberäthylbromid	"	"	× ×	0
9	Quecksilberäthyljodid	"	"	×	0
10	Quecksilberisopropylchlorid	"	"	× × × ×	0
11	Quecksilberisopropylbromid	"	"	× × × ×	0
12	Quecksilberisopropyljodid	"	"	× × ×	0
13	Quecksilbermethylhydroxyd	"	"	× × × ×	0
14	Quecksilberäthylhydroxyd	"	"	×	0
15	Quecksilberisopropylhydroxyd	"	"	× × × × ×	0
16	Quecksilberdimethyl	"	"	× ×	× ×
17	Quecksilberdiäthyl	"	"	× × ×	× ×
18	Gerstenhartbrandsporen, unbehandelt			× × × × × ×	

0 = keine Keimung.

× = Keimung bis zu 15%.

× × = " " 20%.

× × × = " " 30%.

× × × × = " " 40%.

× × × × × = " " 50%.

× × × × × × = " " über 50%.

<sup>1)</sup> Arb. biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. 11, 371 [1923].

<sup>2)</sup> Gassner, ebenda.