

Eine Energie von 27 Millionen Volt genügt aber nicht für die Erzeugung der kosmischen Strahlung. Es ist daher von Millikan der Aufbauprozess zu höheren Elementen in Betracht gezogen worden. Aus den bekannten Messungen von Aston kennen wir die Größe der Abweichung des Atomgewichtes der verschiedenen Elemente von demjenigen Gewicht, das es ohne Massenverlust beim Aufbau aus Wasserstoffkernen haben müßte. Dieser Massenverlust oder Massendefekt, wie er häufig genannt wird, gibt ein Maß für die gesamte Energieabgabe an, wenn man die Entstehung eines schwereren Kerns aus den vielen Wasserstoffkernen in einem einzigen Aufbauakt für möglich betrachten will. Millikan hat berechnet, daß, wenn 16 Wasserstoffkerne in einem Elementarakt mit den noch nötigen 8 Kernelektronen zu einem Sauerstoffkern zusammen treten, die abgegebene Energie schon sehr nahe der mittleren von ihm in der Höhenstrahlung gefundenen Wellenlänge entsprechen würde. Um die kurzwelligste Höhenstrahlung zu erzeugen, wäre eine Energie nötig, wie sie etwa bei der plötzlichen Bildung des Siliciumatomkerns aus 28  $H^+$  nach den Astonischen Messungen zu erwarten wäre. Millikan meint daher, daß im interstellaren Raum solche Aufbauprozesse höherer Atome vor sich gehen und dabei die kosmische Strahlung erzeugen. Es ist aber kaum vorstellbar, daß ein so kompliziertes System, wie es ein Sauerstoffkern und besonders ein Siliciumatomkern mit seinen 28  $H^+$  und 14 Elektronen darstellt, in einem einzigen Elementarakt und nicht stufenweise aufgebaut werden soll. Aber Millikan sieht eine besondere Stütze für seine Annahme in der Tatsache, daß in letzter Zeit durch den Astrophysiker Bowen gezeigt worden ist, daß die so lange rätselhafte, sogenannte Nebuliumlinie in den weit ausgedehnten interstellaren Nebeln nichts anderes als eine Sauerstofflinie ist, was sonach beweist, daß Sauerstoff auch im Weltall in außerordentlich großen Mengen verbreitet sein muß. Denn die in diesen diffusen Nebeln vorhandene Gasmenge ist trotz ihrer ungeheuren Verdünnung so groß, daß, wenn jedes vorhandene Sauerstoffatom nur einmal in einem Jahrhundert das

früher als Nebuliumlicht bezeichnete Licht ausstrahlte, die gesamte ausgestrahlte Helligkeit 100mal so groß wäre wie die Sonnenhelligkeit. Auch daß in diesen interstellaren Nebeln extrem kleine Drucke, Dichten und Temperaturen herrschen, führt Millikan zugunsten seiner Hypothese an. Denn, wenn solche Aufbauprozesse unter den auf den meisten Sternen herrschenden Bedingungen stattfinden würden, müßte unsere Sonne wegen ihrer großen Nähe einen großen Anteil zu der kosmischen Strahlung liefern. Der Nachweis, daß die Intensität der Höhenstrahlung zu Mittag und zu Mitternacht die gleiche ist, spricht nach Millikan dafür, daß weder auf der Sonne noch auf den meisten ihr ähnlichen Sternen solche die Höhenstrahlung erzeugenden Aufbauprozesse vor sich gehen, und daß als Ursprungsort nur die interstellaren Nebel in Frage kommen können. Schließlich sei noch erwähnt, daß als fragliche Energiequelle noch die Verwandlung der Masse eines Wasserstoffkerns + Elektrons in Strahlung in Betracht käme, also eine Vernichtung der Materie zugunsten entstehender Strahlung, worauf zuerst Jeans hingewiesen hat. Diese Umwandlung würde nach der Einsteinischen Formel eine Energiemenge von rund 900 Millionen Volt liefern.

Ob die Höhenstrahlung durch die von Neumann genommenen Transurane oder irgendwelche Aufbauprozesse oder etwa durch die Ausstrahlung der Masse eines Wasserstoffkerns + Elektron zustande kommt, ist heute ein ganz ungelöstes Problem. Sicher ist aber, daß wir in den angeführten Atomkernprozessen, möge es Massenausstrahlung, Kernabbau oder Kernaufbau sein, Energiequellen von der Größenordnung haben, wie sie jedenfalls bei der Entstehung der kosmischen Strahlung wirksam sein müssen. Und wenn die Erforschung der radioaktiven Substanzen dazu geführt hat, daß jetzt von verschiedenen Seiten versucht wird, elektrische Energien herzustellen, die es ermöglichen sollen, künstliche  $\alpha$ -Strahlen zu erzeugen, so zeigt uns die Natur durch die kosmische Strahlung, daß wir auch mit künstlichen  $\alpha$ -Strahlen noch immer sehr weit hinter den Leistungen der Naturprozesse zurückstehen. |A. 41.]

## Die Einwirkung wasserlöslicher Mono- und Diphosphate auf Permutit, ein Beitrag zur Festlegung der Phosphorsäure durch Bodenbestandteile.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. PH. SCHMITTNER.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. Februar 1928.)

Zur Erzielung guter Ernteerträge müssen den Kulturböden in erster Linie die Pflanzennährstoffe Stickstoff, Kali, Phosphor durch künstliche Düngemittel zugeführt werden. Phosphor wird sowohl in Form wasserlöslicher als auch wasserunlöslicher Phosphate ausgestreut. Die löslichen Phosphate zeigen dabei eine raschere Wirkung auf das Pflanzenwachstum, da die Pflanzenwurzeln imstande sind, sie direkt aufzunehmen. Soweit sie jedoch nicht bald nach der Zugabe von den Pflanzen verwertet werden, sind sie der Gefahr des Auswaschens in tieferen Erdschichten nicht so unterworfen wie andere lösliche Düngesalze, da sie durch Bodenbestandteile in unlösliche Phosphorsäureverbindungen übergeführt werden. Dieser Vorteil der Speicherung der Phosphorsäure löslicher Phosphate im Boden ist aber nur dann von praktischer Bedeutung, wenn die Pflanzen auch befähigt sind, ihren Phosphorbedarf aus diesen Umsetzungsprodukten ebenso zu entnehmen, wie es der Fall ist bei der Düngung mit unlöslichen Phosphaten, beispielsweise Thomasmehl oder Rhenaniaphos-

phat. Daraus ergibt sich die Bedeutung der Feststellung solcher Speicherungsprodukte des Bodens und deren Untersuchung auf die Ausnutzbarkeit ihres Phosphorsäuregehaltes durch die Pflanzen. Um auf diese Umsetzungsprodukte einzugehen, seien die beiden wirksamen Faktoren, die wasserlöslichen Phosphorsäuredünger und die Bodenbestandteile, kurz erörtert.

Von den Düngemitteln, die lösliche Phosphate enthalten, stand bis vor kurzer Zeit das Superphosphat an erster und alleiniger Stelle. In den letzten Jahren kommen die von der I. G. Farbenindustrie in steigendem Maße in den Handel gebrachten Misch- und Volldünger Leunaphos und Nitrophoska hinzu. Das Superphosphat, durch Aufschluß des Tricalciumphosphates der Rohphosphate dargestellt, enthält als Hauptbestandteil lösliches Monocalciumphosphat. Leunaphos besteht aus einer Mischung von Diammonphosphat und Ammoniumsulfat. Nitrophoska dagegen wird erhalten durch Zufügung von Diammonphosphat und Kaliumchlorid zu Ammonnitrat unter Bedingungen, die zu einer chemischen

Umsetzung führen. Es enthält also die drei Kernnährstoffe Stickstoff, Kali, Phosphor, und die verschiedenen gebräuchlichen Sorten dieses Düngemittels unterscheiden sich nur im Mengenverhältnis dieser drei Stoffe. Die Phosphorsäure liegt in diesen Misch- und Volldüngern somit als lösliches Dialkaliphosphat vor<sup>1)</sup>.

Im Boden trifft die Phosphorsäure auf Verbindungen des Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Eisens, ferner auf Silicate und Aluminiumsilicate. In guten Böden ist meist eine ausreichende Menge Calciumcarbonat vorhanden, mit der sich vornehmlich das saure Monocalciumphosphat des Superphosphates umsetzt, das dadurch, in feiner Verteilung niedergeschlagen, sehr gut von den Pflanzen ausnutzbar ist. Aber auch kalkarme Böden vermögen die Phosphorsäure zu binden, wie aus den Untersuchungen von Greisenegger<sup>2)</sup> hervorgeht. Er zeigte bei Versuchen mit Superphosphat, daß sowohl in kalkhaltigen wie in kalkarmen Bodenarten eine Festlegung der löslichen Phosphorsäure durch Umwandlung in unlösliche Verbindungen schon in den obersten Erdschichten erfolgt. Demnach sind auch andere Bodenbestandteile an den Umsetzungen beteiligt. Von diesen werden für die Möglichkeit der Bildung unlöslicher Phosphate meist Aluminium und Eisen angegeben, vor allem dann, wenn Aluminium und Eisen in Basenaustausch treten, eine Folge der Basenverarmung der Aluminiumsilicate in kalkarmen Böden<sup>3)</sup>. Daß aber Silicate und Aluminiumsilicate an sich schon auch im normalen Zustand in guten Böden an der Festlegung der löslichen Phosphorsäure beteiligt sein können, wird weniger in Betracht gezogen<sup>4)</sup>. Aber gerade die kolloiden Aluminiumsilicate, die als Ursache des Basenaustausches eine wichtige Rolle im Boden spielen und die Wiegner<sup>5)</sup> als gemengte Gele von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd auffaßt, müssen in dieser Hinsicht beachtet werden, da sie infolge ihrer Gelstruktur großoberflächig, leicht für Flüssigkeiten durchdringbar und daher sehr reaktionsfähig sind. Man kann diese Austauschzeolithe, wie sie Wiegner nennt, nicht aus dem Boden isolieren, besitzt aber in den Permutiten, wie sie zum Zwecke der Wasserreinigung dargestellt werden, ihnen völlig gleichwertige künstliche Produkte, die sich vortrefflich als Modellsubstanz für Versuchszwecke eignen.

Da wir im Verlaufe von anderen Versuchen beim Permutit eine erhebliche Phosphorsäureaufnahme aus sauren Phosphaten feststellten, untersuchten wir die Erscheinung näher in Anbetracht des Vorkommens und der Möglichkeit des gegenseitigen Einwirkens beider Stoffe im Boden.

Als Ausgangsmaterial zu vorliegenden Versuchen diente ein von der Permutit A.-G. überlassener

<sup>1)</sup> A. Mittasch: Über Misch- und Volldünger, Ztschr. angew. Chem. 41, 902 [1928].

<sup>2)</sup> J. K. Greisenegger: Über das Verhalten von Superphosphat im Boden, Ztschr. f. d. landw. Versuchswesen in Österreich 13, Heft 1 [1910].

<sup>3)</sup> K. Scharrer u. A. Strobel: Über die Löslichkeit, Aufschließbarkeit und Bewertung der verschiedenen Formen der Phosphorsäure und der phosphorsäurehaltigen Düngemittel, Ztschr. angew. Chem. 38, 953 u. 988 [1925]. Hierbei auch ausgedehnte Literaturübersicht der Arbeiten über dieses Gebiet. H. Wiegner: Die Bodenacidität und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben, Ztschr. angew. Chem. 39, 525 [1926].

<sup>4)</sup> K. Scharrer u. A. Strobel, loc. cit., S. 957, weisen auch darauf hin, daß bei der Festlegung der Phosphate im Boden auch Silicate und Aluminiumsilicate eine Rolle zu spielen scheinen.

<sup>5)</sup> G. Wiegner: Boden und Bodenbildung in kolloid-chemischer Betrachtung (Verlag Th. Steinkopff, 1926).

Natriumpermutit. Um ein einheitliches, von allen anderen Kationen, besonders Calcium, freies Material zu erhalten, wurde der Permutit so lange mit Natriumnitratlösung behandelt, bis im Filtrat kein Calcium mehr nachzuweisen war, darauf nitratfrei gewaschen, an der Luft getrocknet und so zur Anwendung gebracht. Ebenso war auch mit Ammoniumnitratlösung ein calciumfreier Ammoniumpermutit hergestellt worden. Der calciumfreie Permutit bürgte dafür, daß keine sekundären Reaktionen durch Bildung unlöslicher Calciumphosphate eintraten. Zur Einwirkung gelangten primäre und sekundäre wasserlösliche Phosphate, wie sie ja in den schon erwähnten Düngemitteln vorliegen und außerdem wässrige Auszüge von Superphosphat und Nitrophoska.

Um Übereinstimmung mit den im Boden gegebenen Verhältnissen zu erhalten, wurde bei den ersten Versuchen gewissermaßen eine Bodenschicht mit nur einem wirksamen Bestandteil, dem den Austauschzeolithen gleichwertigen Permutit nachgeahmt. 5 Gramm feinpulverisierten Natriumpermutits wurden zwecks Verdünnung und besserer Wasserdurchlässigkeit mit der 15fachen Menge Seesand (mit Säure gewaschen und geblüht) gemischt und in 25–30 cm hoher Schicht in ein Glasrohr von den Ausmaßen eines Verbrennungsrohres gefüllt. Das Rohr war senkrecht eingeklemmt und unten durch einen Gummistopfen mit Glashahn verschlossen. Zwischen Gummistopfen und Permutitsandschicht war eine Watteschicht von 1 cm Höhe eingebracht, um ein Mitnehmen von Sand- und Permutiteilchen durch die Flüssigkeit zu verhindern. Durch diese Schicht wurde eine ungefähr 0,1 molare Monoammonphosphatlösung unter geringem Druck gleichmäßig durchtropfen lassen. Das Filtrat wurde in Anteilen von je 100 ccm, deren Durchlaufszeit auf ungefähr 10 Stunden bemessen war, aufgefangen und analysiert. Schon das erste Filtrat zeigte eine Abnahme des Phosphorsäuregehaltes der zugeführten Lösung um 25%, die sich auch in den nachfolgenden Filtraten in dem gleichen Betrage zeigte. Was den Basenaustausch betrifft, so war in den ersten beiden Filtraten kein Ammonium nachzuweisen. Vom dritten Filtrat ab erschien wieder Ammonium und nach dem vierten sogar immer etwas mehr als die zugesetzte Lösung enthielt. Es wird eben zuerst das Natrium des Permutits verdrängt durch Ammonium- und Wasserstoffionen, wie sie ja beide in der  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung vorhanden sind, und dann wieder das Ammonium langsam durch das Wasserstoffion ersetzt, das leichter eintauscht als ersteres<sup>6)</sup>. Da dieser Mehrbetrag an Ammonium aber bei allen nachfolgenden Filtraten bestehen bleibt, deutet er auch auf eine Abnahme des Basengehaltes des Permutits überhaupt hin, was durch weitere Versuche bestätigt werden konnte. Durch die Einwirkung saurer Phosphate in der angewandten Konzentration werden nur ganz geringe Mengen Permutit aufgelöst; so waren bei der Filtration von 5 Liter 0,1 molarer  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung durch eine hohe Permutitschicht (10 g in engem Rohr) im Gesamtfiltrat nur 0,0362 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,0036 g  $\text{SiO}_2$  nachzuweisen.

Um festzustellen, aus welchen Phosphaten weiterhin noch Phosphorsäure aufgenommen wird, wurde einfacher verfahren. In Glasflaschen wurden zu je 1 g lufttrockenen Permutits 100 ccm 0,1 molarer Phosphatlösungen zugesetzt, die Flaschen mit Gummistopfen gut verschlossen, unter öfterem Schütteln acht Tage stehen gelassen und dann durch ein trockenes Filter filtriert. Die Differenz des Phosphorsäuregehaltes der an-

<sup>6)</sup> Vgl. hierzu H. Jenny: Kationen- und Anionenumtausch an Permutitgrenzflächen, Kolloidchem. Beih. 23, 428 [1927].

gewandten und der filtrierten Lösung ergab die aufgenommene Menge Phosphorsäure. Aus den Lösungen der primären Phosphate:  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  und einem wässrigen Superphosphatauszug wurden vom Permutit 10—15% seines Eigengewichtes (auf die Zugabe an lufttrockenem Material berechnet) an Phosphorsäure, als  $\text{P}_2\text{O}_5$  berechnet, aufgenommen. Bei den sekundären Phosphaten wurden trotz längerer Einwirkungsdauer (14 Tage) aus Lösungen von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  und einem Nitrophoskaauszug (Nitrophoska I) nur 1—3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  aufgenommen. Primäre Phosphate wirken also erheblich viel rascher und stärker auf Permutit ein als die sekundären Phosphate. Die Stärke der Aufnahme ist demnach vom pH-Werte der Lösungen abhängig, denn Rostworowsky und Wiegner<sup>7)</sup> stellten schon fest, daß aus neutralen Lösungen überhaupt keine Phosphorsäure durch Permutit aufgenommen wird. (Sie ließen Monokaliumphosphatlösungen, die mit Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert waren, auf Kaliumpermutit einwirken.) Kappes und Rung<sup>8)</sup>, die Permutit in anderem Zusammenhang mit verschiedenen Säuren behandeln, geben bei Phosphorsäure Bildung unlöslicher Phosphate an. Wie Rostworowsky und Wiegner zeigten, findet also primär keine Adsorption von Phosphorsäure durch Permutit statt. Die Aufnahme ist vielmehr durch die saure Reaktion der primären und weniger stark durch die alkalische Reaktion der sekundären Phosphate durch Bildung unlöslicher Umsetzungsprodukte mit dem Aluminiumhydr oxyd des Permutits bedingt.

Um die Festlegung der Phosphorsäure durch Permutit und die damit verbundenen Eigenschaftsänderungen desselben näher zu ermitteln, wurde Natriumpermutit ohne Zerkleinerung in der Kornform, in der er geliefert war, einer längeren Behandlung mit Monoalkaliphosphatlösungen ausgesetzt. Von 1%igen Lö-

werden die Permutitkörner zu Flocken aufgeteilt. So aber bleibt die Kornstruktur und die Form der Körner erhalten, lediglich ihre Farbe wechselt. Die hellgelben Natriumpermutitkörner werden zuerst etwas dunkler, bei weiterer Behandlung wieder hell und in den konzentrierten Lösungen sogar milchweiß. Als alle Körner in den verschiedenen Lösungen gleiches Aussehen hatten, wurde die Behandlung mit den 10%igen Lösungen abgebrochen, filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Da sich dabei herausstellte, daß nach einiger Berührungszeit mit Wasser immer wieder größere Mengen Phosphorsäure in Lösung gingen, wurde ein Teil der Produkte nur dreimal kurze Zeit mit Wasser in Berührung gelassen, um noch anhaftende Lösung zu entfernen, der Rest wurde dann so lange mit Wasser behandelt, bis nur noch Spuren Phosphorsäure im Filtrat nachzuweisen waren, ein Vorgang, der bei täglich erneutem Waschwasser und öfterem Umschütteln etwa 14 Tage beanspruchte. Die Produkte wurden an der Luft getrocknet und analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle wiedergegeben.

Es bedeuten:

1. Reiner Natriumpermutit (Ausgangsmaterial).
2. Reiner Ammoniumpermutit.
3. Natriumpermutit mit  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung behandelt und kurz gewaschen.
4. Produkt 3 mit Wasser längere Zeit gewaschen.
5. Natriumpermutit mit  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung behandelt und kurz gewaschen.
6. Natriumpermutit mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung behandelt und längere Zeit gewaschen.
7. Natriumpermutit mit  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung behandelt und längere Zeit gewaschen.

Von den drei Spalten der Tabelle enthält für jedes Produkt die erste die Prozentzahlen, die zweite die Molekularwerte, die dritte die Verhältniszahlen der Molekularwerte auf  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  bezogen.

Tabelle.

	1			2			3			4			5			6			7			
	%	Mol.-Werte	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$	%																		
$\text{SiO}_2$	47,39	0,786	3,46	47,48	0,787	3,15	32,62	0,541	3,53	34,77	0,577	3,32	30,96	0,515	4,98	29,80	0,494	3,53	30,86	0,511	3,11	$\text{SiO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,77	0,227	1	25,00	0,250	1	15,66	0,153	1	17,42	0,170	1	10,22	0,103	1	13,44	0,139	1	16,28	0,164	1	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,80	—	—	0,83	—	—	—	—	—	—	—	—	0,49	—	—	0,84	—	—	0,50	—	—	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{P}_2\text{O}_5$	—	—	—	—	—	—	23,30	0,164	1,07	18,66	0,131	0,77	21,73	0,153	1,48	20,44	0,146	1,04	20,98	0,147	0,90	$\text{P}_2\text{O}_5$
$\text{Na}_2\text{O}$	9,78	0,158	0,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,00	0,048	0,34	—	—	—	$\text{Na}_2\text{O}$
$\text{K}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,98	0,053	0,51	—	—	—	—	—	—	$\text{K}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	—	—	—	10,67	0,204	0,82	4,38	0,084	0,55	2,05	0,039	0,23	—	—	—	—	—	—	2,61	0,05	0,30	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	19,91	1,10	4,68	17,40	0,946	3,78	23,92	1,33	8,66	26,65	0,148	8,88	32,21	1,79	17,36	34,11	1,89	13,5	27,89	1,548	9,43	$\text{H}_2\text{O}$

sungen ausgehend, wurde die Konzentration allmählich gesteigert auf 2, 3, 5 und zuletzt 10%. Je 10 g Permutit wurden mit 100 ccm Lösung zwei Tage unter häufigem Durchschütteln in Berührung gelassen, dann die Flüssigkeit abgegossen und durch neue ersetzt. Jede Konzentrationsstufe wurde dreimal angewandt. Bei dieser Arbeitsweise findet nur eine geringe Auflösung des Permutits durch die sauren Phosphatlösungen statt, da seine Widerstandsfähigkeit mit steigender Phosphorsäureaufnahme so anwächst, daß selbst bei den 10%igen Lösungen nur eine minimale Zerteilung erfolgt. Wendet man jedoch sofort die hochprozentigen Lösungen an, so

7) S. Graf Rostworowsky u. G. Wiegner: Die Adsorption der Phosphorsäure durch Zeolithe, Journ. Landwirtsch. 60, 223 [1912].

8) H. Kappes u. F. Rung: Über den Ionenaustausch zeolithischer Silicate bei Beteiligung hydrolytisch gespaltener Salze, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung, Abt. A, 8 [1926/27].

Vergleicht man die in der Tabelle angegebenen Produkte auf Grund der Verhältniszahlen für  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ , so ersieht man, daß das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  in allen mit Phosphatlösungen behandelten Produkten, ausgenommen 5, nahezu konstant ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1$  : etwa 3,3) und gleich dem des reinen Natriumpermutits ist. Es wird also auch durch Behandlung mit 10%igen Lösungen weder der  $\text{SiO}_2$ - noch der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Permutits geändert, und die geringe Trübung, die sich bei hochprozentigen Lösungen bemerkbar macht, entstand nur durch Zerteilung des Gesamtkörpers. Der Basengehalt der Produkte 3—7 hat dagegen abgenommen, und zwar bei den nicht gewässerten um rund ein Fünftel und bei den gewässerten um rund zwei Fünftel des Basengehaltes des Ausgangsproduktes. Dem erhöhten Wassergehalt kommt keine Bedeutung zu, da er als Gelwasser je nach Trocknung bald mehr, bald weniger betragen kann. Sehr hoch ist die Phosphorsäureeinlagerung in

den Produkten 3—7 mit 1 Mol  $P_2O_5$  und mehr. Der kleinere Teil davon ist nur locker, allmählich mit Wasser auswaschbar gebunden, der größere Teil unlöslich, wohl als Aluminiumphosphat gebunden. Durch den Auswaschvorgang werden z. B. aus Produkt 3 0,30 Mol  $P_2O_5$  und 0,32 Mol  $(NH_4)_2O$  entfernt, d. h. im selben Verhältnis, wie sie im primären Ammoniumphosphat, aus welchem Produkt 3 hergestellt ist, vorliegen [ $(NH_4)_2O : P_2O_5 = 1:1$ ]. Auch die Analyse des Waschwassers ergibt neben beträchtlichem Gehalt an Phosphorsäure nur Spuren von  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ . Durch das Auswaschen wird folglich nur Monoammoniumphosphat entfernt, das adsorptiv gebunden scheint.

Die erhaltenen Umsetzungsprodukte unterscheiden sich vom Ausgangsmaterial außer in der Farbe auch durch größere Härte und Sprödigkeit beim Zerreiben im Mörser und in ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren. Natriumpermutit löst sich in verdünnter Salzsäure. Nach einigen Stunden scheidet sich aus der Lösung eine Gallerte von koagulierter Kieselsäure ab. Behandelt man dagegen die phosphorsäurehaltigen Produkte in Kornform mit Salzsäure, so werden die Körner zwar hell und durchsichtig in der Flüssigkeit, behalten aber ihre Form bei und lösen sich nicht restlos auf wie der Permutit, auch nicht nach öfterem Ausziehen mit starker Säure. Sammelt man das Unlösliche auf dem Filter und trocknet, so erhält man wieder weiße Körner, die sich äußerlich kaum von nicht mit Säure behandeltem Material unterscheiden. Beim Abrauchen mit Flußsäure erweisen sie sich aber als reine Kieselsäure von 99,96%  $SiO_2$ -Gehalt. Aluminium, Alkali und Phosphorsäure sind also in Lösung gegangen, und ein Gerüst von Kieselsäure in der Form des Ausgangsmaterials ist zurückgeblieben. Die durch Säure zerteilbare Kieselsäure des Permutits ist in die säurebeständige Gelform übergegangen. Nach der Bezeichnungsweise von Kohlschütter<sup>9)</sup> liegt hier ein Fall einer topochemischen Reaktion vor, d. h. einer Reaktion, bei der „Ergebnis und Verlauf durch örtliche Festlegung des chemischen Prozesses bestimmt wird“. Bei den Graphitsäuren zeigt Kohlschütter, daß sie unter Beibehaltung der Blättchenstruktur des Graphits durch Oxydation daraus entstehen. In der Abhandlung „Über disperses Aluminiumhydroxyd“ stellt er fest, daß beim Einlegen von Alaunkristallen in Ammoniaklösungen Aluminiumhydroxyd sich bildet unter Beibehaltung der äußeren Kristallform des Alauns. Ein weiteres Beispiel einer topochemischen Reaktion ist die Umwandlung von Cellulose in Cellulosenitrat, die, wie R. O. Herzog<sup>10)</sup> bewies, erfolgt, „ohne daß die Kristallite ihre gegenseitige Lage und die Fasern ihre mikroskopische Struktur ändern“.

In unserem Falle liegt also auch eine Stoffumwandlung vor, unter Beibehaltung der äußeren Form, und sie läßt sich folgendermaßen veranschaulichen. Freudlich bezeichnet allgemein Stoffe, die durch und durch reagieren wie Permutit, als Permutoide und sagt von ihrer Struktur, „daß sie gelartig aus kleinsten Teilchen aufgebaut, die so angeordnet sind, daß die einzelnen Moleküle durchaus zugänglich bleiben“<sup>11)</sup>. Durch die Ein-

wirkung der sauren Phosphate wird also die Kieselsäure des Permutits überall, da ja alle Teilchen zugänglich sind, in die säurebeständige Form übergeführt unter Verwachsung der Teilchen, so daß aus dem säureunbeständigen Gerüst des Permutits ein säurebeständiges und verfestigtes Gerüst aus Kieselsäure von gleicher äußerer Form entsteht. Der Vorgang wird um so vollständiger sein, je länger die Einwirkung dauert. Gleichzeitig mit der Umwandlung der Kieselsäure finden auch die übrigen Veränderungen statt. Es wird Aluminiumphosphat gebildet, und die Basen werden teilweise verdrängt. Behandelt man jetzt mit Säure, so geht außer der Kieselsäure alles in Lösung. Diese verbleibt in der Gestalt der ursprünglichen Permutikörper und in der Beschaffenheit eines Kieselsäuregels, wie es auch durch Koagulation von Natriumsilicatlösungen mit Säure entsteht. Bei der Festlegung der Phosphorsäure beteiligt sich nur das Aluminium, zum Teil als unlösliches Phosphat  $AlPO_4$ , zum Teil vielleicht als ein Alkalialuminium-doppelphosphat, wie es z. B. als  $AlPO_4 \cdot NH_4H_2PO_4^{12)}$  bekannt ist, und dessen Alkalikomponente dann mit Wasser herauslösbar wäre, denn bei Versuchen mit Silicagel und Phosphatlösungen ergab sich keine Einwirkung, keine Adsorption von Phosphorsäure.

Was den Basenaustausch betrifft, so zeigen die neuen Produkte trotz der erfolgten tiefgreifenden Umwandlungen doch noch Austauschvermögen bei entsprechenden Versuchen mit Kaliumchlorid- und Ammoniumchloridlösungen. Die austauschbare Basenmenge war entsprechend dem Rückgang des Basengehaltes im Vergleich mit Permutit ebenso geringer geworden. Sie betrug bei Produkt 5 40% und bei 6 und 7 je 20% der austauschbaren Menge des Natriumpermutits. Es ist also noch ein Teil des Permutitkörpers intakt geblieben.

Im Boden liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung der löslichen Phosphorsäure auf die kolloiden Aluminiumsilicate natürlich wesentlich anders als bei den oben angegebenen Versuchsbedingungen. Die Konzentration der Bodenflüssigkeit an Phosphorsäure ist viel geringer, und außerdem ist die Zahl der zur Umsetzung verfügbaren Stoffe größer. Die Einwirkung der Phosphorsäure auf die Austauschbestandteile des Bodens bleibt also dadurch in sehr gemäßigten Grenzen und kann keine so weitgehenden strukturellen Veränderungen zur Folge haben, wie es bei unseren Versuchen der Fall war. Doch ist es möglich, wie am Permutit gezeigt wurde, daß die kolloiden Aluminiumsilicate im Boden Phosphorsäure aus löslichen Mono- und Diphosphaten aufnehmen. Es ist nun noch festzustellen, ob die so festgelegte Phosphorsäure für die Pflanzen ausnutzbar ist. Wir untersuchten daher unsere Produkte nach den Methoden der handelsüblichen Bewertung der Phosphorsäuredüngemittel. Danach wird außer der Gesamtphosphorsäure der citrat- und citronenlösliche Anteil bestimmt. Diese beiden empirisch festgelegten Anteile haben sich als sehr gut von der Pflanze verwertbar erwiesen. Unter citratlöslicher Phosphorsäure versteht man dabei den durch eine Ammoncitratlösung (nach Petermanns Vorschrift<sup>13)</sup>) und unter citronensäurelöslicher Phosphorsäure den durch eine 2%ige Citronensäurelösung in Lösung gehenden Anteil der wasserunlöslichen Phosphorsäure. Die dargestellten Produkte ergaben in dieser Hinsicht, daß die darin fest-

<sup>9)</sup> V. Kohlschütter: Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäuren, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 105, 121. Über disperses Aluminiumhydroxyd I daselbst 105, 1.

<sup>10)</sup> R. O. Herzog u. G. L. L. Berg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 329 [1924]; vgl. auch H. Mark u. K. H. Meyer, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, 2, 115 [1929].

<sup>11)</sup> H. Freudlich, Kolloidchemie und Biologie. Stein kopff 1924.

<sup>12)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. II, 2, S. 642.

<sup>13)</sup> Lunge-Berl., Taschenbuch f. d. anorg. chem. Großindustrie, S. 291 (J. Springer, Berlin 1921).

gelegte Phosphorsäure zu 95% citrat- und zu 100% citronensäurelöslich, also den Pflanzen durchaus zugänglich ist.

Außer dem künstlichen Produkt Permutit wurde ein natürliches Produkt, der Traß, auf sein Verhalten gegen saure Phosphatlösungen geprüft, da der eine von uns im Anschluß an andere Untersuchungen bei Eifelträß Austauschfähigkeit festgestellt hatte<sup>1a)</sup>). Bei unseren Versuchen benutzten wir dieselben Traßsorten, zwei Eifeltrasse: ein scharfkantiges, hartes Material (Traß I) und ein weiches, leicht zerbröckelndes Material (Traß II). Zum Vergleich wurde Permutit denselben Bedingungen ausgesetzt wie die Trasse und auch die Austauschfähigkeit der drei Stoffe geprüft. Je 1 g lufttrockenen Materials wurde mit 100 ccm  $\frac{1}{5}$  Ammoniumchloridlösung in dicht verschlossenen Flaschen unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und nach Filtration in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit die Abnahme an Ammonium festgestellt und daraus der Eintausch an Ammonium pro 1 g Substanz berechnet.

Die aufgenommenen Mengen sind nachstehend angegeben.

	pro 1 g Substanz	Verhältnis der aufgenommene Menge	aufgenommenen Ammonium Mengen
Natriumpermutit . . .	0,0525 g	8	
Traß I . . . . .	0,0278 g	4	
Traß II . . . . .	0,0064 g	1	

Bei der Behandlung mit Phosphatlösungen wurden je 3 g Substanz mit 100 ccm 0,1 molarer Monoammonphosphatlösung ebenso wie früher behandelt. Nach achtätigiger Einwirkung wurde analysiert und gefunden:

<sup>1a)</sup> E. Berl u. W. Urban: Beiträge zur Kenntnis der hydraulischen Bindemittel, Ztschr. angew. Chem. 36, 568 [1923].

	pro 1 g Substanz	Verhältnis der aufgenommene Menge	aufgenommenen Mengen
	$P_2O_5$		
Natriumpermutit . . .	0,0926 g	20	
Traß I . . . . .	0,0128 g	3	
Traß II . . . . .	0,0045 g	1	

Es nehmen also beide Traßsorten ebenfalls Phosphorsäure aus primärem Phosphat auf, wenn auch entsprechend ihrem geringeren Austauschvermögen und der damit verbundenen geringeren Reaktionsfähigkeit weniger als Permutit.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde auf die Möglichkeit der Festlegung wasserlöslicher Phosphorsäure durch kolloide Aluminiumsilicate im Boden hingewiesen und gezeigt, daß Permutit als Modellsubstanz für diese Bodenbestandteile aus wasserlöslichen Mono- und Diphosphaten, wie sie in den gebräuchlichen Düngemitteln vorliegen, und aus wässrigen Auszügen dieser selbst (Superphosphat und Nitrophoska) Phosphorsäure aufnimmt.

2. Durch längere Behandlung von Natriumpermutit mit Monoalkaliphosphatlösungen steigender Konzentrationen wurden Produkte erhalten, in deren Grundkörper mit rund 3,3 Mol.  $SiO_2$  und 1 Mol.  $Al_2O_3$  Phosphorsäure im Betrage von 1 Mol.  $P_2O_5$  und mehr eingelagert war, zum kleineren Teil als auswaschbares Alkaliphosphat, zum größeren Teil als unlösliches Aluminiumphosphat. Die Eigenschaften der Produkte wurden dargelegt und die Umwandlung als Beispiel einer topochemischen Reaktion betrachtet.

3. Die Phosphorsäure der Produkte war zu 95% citrat- und zu 100% citronensäurelöslich.

4. Auch bei einem natürlichen, austauschfähigen Produkt, dem Traß, konnte Phosphorsäureaufnahme aus primären Phosphaten festgestellt werden. [A. 25.]

## Das thermische Verhalten der Phenole.

Von Dr. A. HAGEMANN, Berlin.

Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

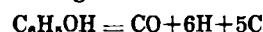
(Eingeg. 7. Februar 1929.)

#### Einleitung.

Bei der Verschmelzung sowohl der Braunkohle als auch der Steinkohle fällt ein Teer an, der je nach Herkunft größere Mengen Urteerphenole enthält, die heute nur eine geringe nutzbringende Verwendung finden. Ihre Verwendung als Imprägnieröl oder als Rohstoff für die Kunstharpindustrie ist begrenzt; deshalb wurden viele Versuche unternommen, auf anderen Wegen eine Wertsteigerung dieser Abfallprodukte zu erreichen.

Hauptsächlich suchte man durch thermische Behandlung der Urteerphenole mit oder ohne reduzierende Mittel dieses Ziel zu erreichen. Abgesehen von den zahlreichen Patentschriften, finden sich Angaben auf diesem Gebiete über wissenschaftliche Versuche nur spärlich in der Literatur. Von den älteren Arbeiten wäre eine kurze Mitteilung von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> zu erwähnen, der durch Zinkstaubdestillation Phenol in Benzol neben anderen, nicht näher untersuchten, höher siedenden Stoffen überführte, und eine Notiz von Smith<sup>2)</sup>, der die Bildung von Benzol in der Hauptsache durch Reduktion des Phenols mit Kohlenstoff erklärt, ohne dabei irgendwelche Versuchsdaten anzuführen. Eingehendere Versuche wurden von Kramers<sup>3)</sup> und von Müll-

ler<sup>4)</sup> unternommen. Der erstere krackte in einer indifferenten Gasatmosphäre ein flüssiges Phenol-Wasser-Gemisch und untersuchte die entstandenen kondensierten Reaktionsprodukte, während er die Zusammensetzung und Menge der Zersetzungsgase nicht berücksichtigte. Neben unverändert gebliebenem Wasser fand er in den Reaktionsprodukten Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, Asphalt und Kohlenstoff. Müller dagegen beschränkte sich auf die Untersuchung der gebildeten Reaktionsgase und formulierte den thermischen Zerfall des Phenols folgendermaßen:



Die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete beruhen auf der Verwendung der verschiedensten Katalysatoren. In dieser Richtung sind zu nennen die Versuche von Sabatier und Mailhe<sup>5)</sup>, die unter Benutzung von Thoriumdioxid die entsprechenden Oxyde ergaben, ferner die Versuche von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern<sup>6)</sup>, die die Kresole mit Hilfe des verzinkten Eisenrohres, Koks oder Holzkohle in neutrale Kohlen-

<sup>1)</sup> A. v. Baeyer, LIEBIGS Ann. 140, 295 [1866].

<sup>2)</sup> Smith, Journ. Soc. chem. Ind. 9, 445 [1890].  
<sup>3)</sup> Kramers, LIEBIGS Ann. 189, 129 [1877].  
<sup>4)</sup> Müller, Journ. prakt. Chem. 58, 1 [1898].  
<sup>5)</sup> Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences 151, 492 [1910]; 155, 260 [1912]; 151, 494 [1910]; Bull. Soc. Chem. (4) 11, 843 [1912].

<sup>6)</sup> Fischer, Fr., Mülh. Abh. 4, 373 [1919]; 5, 413, 439 [1920]; 6, 128 [1920].