

# Beitrag zur Kenntnis der Phosphate

Von Dr. S. GERICKE, Landw. Versuchsanstalt Dahlem der Thomasphosphatfabriken G. m. b. H.

Die natürlichen und künstlichen Phosphate besitzen eine recht verschieden feste Bindung zwischen Phosphorsäure und Kalk, woraus sich auch die bekannten Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure in verdünnten Säuren erklären. Zum Teil steht diese mit Hilfe von verdünnten Säuren (2%ige Citronensäure) oder anderen Lösungsmitteln (Ammoniumcitrat) festgestellte Löslichkeit mit der vegetativen Wirkung der Phosphate in Zusammenhang. Bei Rohphosphaten ist dies jedoch nicht der Fall, die trotz u. U. rel. guter Löslichkeit in Citronensäure meist nur mäßige Düngewirkung aufweisen, so daß also bei der vegetativen Wirkung der Phosphate noch andere Momente eine Rolle spielen. Die Löslichkeit der Phosphorsäure in verd. Säuren gibt auch nur einen Einblick in das unter gewissen konventionell festgelegten Bedingungen erzielte statische Lösungsgleichgewicht und kann über die eigentlichen inneren Abbauvorgänge des Phosphatkomplexes, d. h. also über die Dynamik der Phosphatzersetzung, nichts aussagen. Es war daher von Interesse, Näheres über die Zersetzungsgeschwindigkeit der verschiedenen Phosphate zu erfahren.

## Elektrodialyse von Phosphaten<sup>1,2)</sup>.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf das 3-Stoffsysteem  $P_2O_5$ —CaO— $SiO_2$ , die übrigen Anteile der Phosphate wurden außer acht gelassen, um die Verhältnisse nicht zu sehr zu komplizieren. Da es zunächst nur darauf ankam, diese Vorgänge im 1. Stadium kennenzulernen, wurden die Säure- und Basen-Bestimmungen nach 20, 40, 60 und 80 min Stromeinwirkung vorgenommen. Zur Untersuchung kamen folgende Phosphate:

Tabelle 1.  
Analyse von Phosphaten.

%	Florida-phosphat	Estland-phosphat	Algier-phosphat	Knochenmehl	Glüh-phosphat	Thomas-phosphat A	Thomas-phosphat B
Gesamt- $P_2O_5$ .....	22,4	27,1	28,7	30,2	25,0	18,0	17,8
Citronens.-lös. $P_2O_5$	6,7	7,6	10,8	25,1	22,0	16,1	17,2
Relative Löslichkeit	29,9	28,1	37,6	83,1	88,0	88,9	96,5
$SiO_2$ .....	18,5	21,5	2,1	1,5	11,7	8,4	9,7
CaO .....	27,1	38,7	48,6	44,5	41,5	49,3	47,7

Die drei Rohphosphate zeigen recht bedeutende Unterschiede in ihrem CaO-Gehalt, außerdem fällt das Algier-Phosphat durch seinen geringen  $SiO_2$ -Gehalt auf; die Einbeziehung des Knochenmehl in diese Untersuchungen geschah ebenfalls zur Aufklärung der meist sehr mäßigen vegetativen Wirkung dieses Düngemittels und weiter zur Feststellung, ob die Entstehung dieses Kalkphosphats im Gegensatz zu den Rohphosphaten sich irgendwie beim Phosphatzersetzung bemerkbar macht. Die übrigen Phosphate besitzen gute vegetative Wirkungen und bilden damit das Gegenstück zu den Rohphosphaten.

Von den gelösten Stoffen wurden Phosphorsäure und Kieselsäure bestimmt, während die Gesamtmenge der titrimetrisch ermittelten Basen als CaO berechnet wurde, da es

Tabelle 2.  
Elektrodialyse von Phosphaten.  
(Werte bezogen auf 1000 mg Gesamt- $P_2O_5$ .)

Zersetzungsdauer in min	Florida-phosphat	Estland-phosphat	Algier-phosphat	Knochenmehl	Glüh-phosphat	Thomas-phosphat A	Thomas-phosphat B
$mg\ P_2O_5$							
20	0,5	0,3	2,8	2,4	2,9	25,1	28,2
40	0,5	0,4	3,0	2,3	3,2	18,1	22,2
60	0,4	0,3	3,0	2,5	3,2	16,0	18,8
80	0,4	0,4	2,8	2,2	3,6	13,9	16,8
Gesamt .....	1,8	1,4	11,6	9,4	12,9	73,1	86,0
$mg\ CaO$ (Gesamt-Basen)							
20	11,1	43,4	46,8	38,4	351,6	104,0	148,3
40	11,2	11,5	36,2	32,2	247,9	76,9	83,1
60	10,5	8,2	51,2	34,6	158,1	70,1	87,0
90	11,6	8,3	52,4	40,4	182,2	67,3	88,4
Gesamt .....	44,4	71,4	186,6	145,6	939,8	318,3	406,8
$mg\ SiO_2$							
20	3,7	16,6	12,7	13,7	64,8	0,6	2,4
40	3,3	3,2	7,6	7,5	41,5	0,0	0,0
60	3,3	2,6	9,5	7,7	33,8	0,0	1,2
80	3,6	2,6	23,4	9,0	84,2	0,5	2,6
Gesamt .....	13,9	25,0	53,2	37,9	174,3	1,1	6,2

<sup>1)</sup> Kötting u. Diehl, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. A 14, 65 [1929].

<sup>2)</sup> Kötting, ebenda 29, 275 [1933].

sich hier in erster Linie um Calcium handelt. Die z. T. vorhandenen geringen  $CO_2$ -Mengen brauchten keine Berücksichtigung zu finden, da sie vor der Titration entfernt wurden. Sämtliche Werte beziehen sich auf eine gemeinsame Grundlage von 1000 mg Gesamt- $P_2O_5$ . Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

Die Lösungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure ist bei den Rohphosphaten und Glühphosphat zum Teil sehr gering, dagegen zeigen die Thomasphosphate einen sehr leichten Zerfall des Phosphatkomplexes, der mit der guten vegetativen Wirkung in Übereinstimmung steht. Der Pflanzenertrag lag bei Gruppe B um 10%, die Aufnahme der Phosphorsäure um 8% höher als bei Gruppe A<sup>3)</sup>. Die verschiedene Lösungsgeschwindigkeit des Calciums deutet bei Florida- und Estland-Phosphat auf ein sehr festes Gefüge (Apatit-Bildung), bei Algier-Phosphat und Knochenmehl auf einen weicheren Charakter hin. Die großen Basenmengen beim Glühphosphat beruhen nicht nur auf einer starken Zersetzung des CaO-Anteils, sondern werden vor allem durch die Gegenwart größerer Mengen Na<sub>2</sub>O begründet, die dieses Phosphat enthält (14%). Durch die Alkalität der Natriumsilicate wird das Löslichkeitsprodukt des Ca-Phosphates herabgesetzt, so daß eine geringe Abspaltung der Phosphorsäure auftritt. Bei den Thomasphosphaten ist die CaO-Abgabe im Verhältnis zur Phosphorsäure wieder normal. Die Löslichkeitsverhältnisse der Kieselsäure entsprechen i. allg. derjenigen des Calciums, wobei die hohe  $SiO_2$ -Abgabe bei Glühphosphat mit seinem Gehalt an Natriumsilicaten in Verbindung steht. Wenn trotz der geringen P-Abgabe dieses Phosphat eine gute und schnelle vegetative Wirkung hat, so dürfte dies auf die hohe  $SiO_2$ -Löslichkeit zurückzuführen sein, die eine  $P_2O_5$ -sparende Wirkung in Boden und Pflanze ausübt und dadurch einen anfänglichen P-Mangel überbrücken kann<sup>4)</sup>.

Die hier kurz angedeuteten Ergebnisse zeigen, daß die Elektrodialyse einen recht guten Einblick in die Dynamik des Phosphatzersetzung gibt. Es lassen sich 3 Gruppen von Phosphaten unterscheiden: Florida- und Estland-Phosphat mit einer nur geringen  $P_2O_5$ - und im Vergleich dazu starken CaO- und  $SiO_2$ -Abgabe, Algier-Phosphat und Knochenmehl mit einer 6mal so starken Phosphorsäure-Löslichkeit und etwas höherer CaO- und  $SiO_2$ -Abgabe und schließlich Thomasphosphat mit schneller Zersetzung des Calciumphosphatkomplexes und geringer  $SiO_2$ -Abgabe. Eine Sonderstellung nimmt das Glühphosphat ein, das durch rasche Zersetzung der Ca- bzw. Na-SiO<sub>2</sub>-Verbindungen und durch verhältnismäßig geringe Lösungsgeschwindigkeit der  $P_2O_5$  charakterisiert ist. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Löslichkeitsverhältnissen der Phosphorsäure bei den einzelnen Phosphaten in 2%iger Citronensäure (Tabelle 1), so findet man keine Zusammenhänge, da die Citronensäure-Löslichkeit nur einen statischen Wert für einen bestimmten Punkt des Löslichkeitsgleichgewichtes angibt. Außerdem überdeckt die stark lösende Wirkung der Citronensäure sämtliche Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Der unterschiedliche Charakter der Phosphate ergibt sich noch besonders deutlich, wenn man das Verhältnis der bei der Elektrodialyse insgesamt gelösten Mengen  $P_2O_5$ , CaO und  $SiO_2$  berechnet, wie Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3.  
Verhältnis der gelösten  $P_2O_5$ , CaO- und  $SiO_2$ -Mengen.

	Florida-phosphat	Estland-phosphat	Algier-phosphat	Knochenmehl	Glüh-phosphat	Thomas-phosphat A	Thomas-phosphat B
$P_2O_5$ .....	1	1	1	1	1	1	1
CaO .....	24,6	51,0	16,2	15,5	72,7	4,3	4,7
$SiO_2$ .....	7,7	17,8	4,6	4,0	13,5	0,2	0,7

Man sieht aus diesen Verhältniswerten, daß sich die beiden ersten Phosphate vor allem durch eine hohe Zersetzung der CaO-SiO<sub>2</sub>-Verbindungen auszeichnen, während dieser Anteil bei den beiden folgenden Phosphaten stärker zurückgeht und bei Thomasphosphat nur einen geringen Bruchteil ausmacht. Im Thomasphosphat überwiegt also von Anfang an die Zersetzung der Calciumphosphatkomplexe, der gegenüber der Zersetzung der Calciumsilicat-Verbindungen

<sup>3)</sup> Gericke, Phosphorsäure 8/9, 126 [1939/40].

<sup>4)</sup> Wilhelmy u. Gericke, ebenda 8, 385 [1933].

vollkommen in den Hintergrund tritt. Beim Glühphosphat zeigen diese Verhältniswerte besonders deutlich den charakteristischen Unterschied zu den übrigen Phosphaten, der auf einer stark überwiegenden  $\text{CaO}$ - bzw.  $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ -Abgabe beruht.

Nimmt man an, daß bei den ersten 4 Phosphaten 1 Teil  $\text{P}_2\text{O}_5$  an 3  $\text{CaO}$  gebunden ist, so entfallen bei Knochenmehl auf 1 Teil  $\text{SiO}_2$  genau 3 Teile  $\text{CaO}$ . Die durch die Elektrodialyse abgebauten Verbindungen des Knochenmehls bestanden also aus  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Bei den 3 Rohphosphaten liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor, denn bei der gleichen Annahme wie vorher entfallen auf 1 Teil  $\text{SiO}_2$  2,7—2,9 Teile  $\text{CaO}$ . Es ist also ein kleiner Überschuß an  $\text{SiO}_2$  vorhanden, der möglicherweise aus Beimengungen von Gangart stammt, man kann daher das Vorliegen der gleichen Verbindungen annehmen. Nun haben *Trömel*<sup>6)</sup> und andere<sup>6,7)</sup> nachgewiesen, daß die Verbindung  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  nicht existenzfähig ist, sondern sich je nach den Vorbereidungen mehr oder weniger als Apatit von der Bruttoformel  $(3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)_3\text{CaO}\cdot\text{X}$  ausbildet, wobei in den Rohphosphaten stets geringe F-Mengen vorhanden sind, die zur Bildung von Fluorapatit führen. Die schwere Zersetzung der Rohphosphate deutet auf die Anwesenheit größerer Mengen des äußerst schwerlöslichen Apatits hin. Die stärkere Zersetzung von Algier-Phosphat und Knochenmehl legt die Vermutung nahe, daß hier der Anteil an Apatit geringer ist als bei Florida- und Estland-Phosphat. Ungeklärt sind die Verhältnisse beim Glühphosphat, da hier der große Überschuß an Natriumsilicaten die Bestimmung der P-Verbindungen unmöglich macht. Es ist aber auf Grund der guten vegetativen Wirkung dieses Phosphats anzunehmen, daß die Phosphorsäure nicht oder nur in sehr geringem Maße in Form von Apatit vorliegt. Mit einer längeren Durchführung der Dialyse dürften diese Verhältnisse näher geklärt werden.

Eindeutig liegen dagegen die Verhältnisse beim Thomasphosphat, hier entfallen auf 1  $\text{P}_2\text{O}_5$  4  $\text{CaO}$  und auf 1  $\text{SiO}_2$  1  $\text{CaO}$ , so daß sich aus den Werten der Elektrodialyse die Bestätigung für die bereits früher oft nachgewiesene Anwesenheit von Tetracalciumphosphat und Calciumsilicat in Form des sog. Silicocarnotits im Thomasphosphat ergibt<sup>8)</sup>.

### Hydrolyse von Thomasphosphaten.

Zu etwas anderen Verhältnissen gelangt man bei der Hydrolyse der P-Verbindungen im Thomasphosphat. Bei diesen Untersuchungen wurde eine Phosphat-Menge, die je 100 mg Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$  entsprach, mit insgesamt 10000  $\text{cm}^3$  dest. Wasser in Abständen von 20mal je 500  $\text{cm}^3$  hydrolysiert und die dabei in Lösung gehenden  $\text{P}_2\text{O}_5$ -,  $\text{CaO}$ - und  $\text{SiO}_2$ -Mengen bestimmt. Auf diese Weise ergibt sich ein Einblick in die Abbauvorgänge ausschließlich unter der Einwirkung des Wassers. Wir beschränken uns hier darauf, die Ergebnisse der Hydrolyse mit je 2500  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  anzugeben, da sie für die gewünschten Auskünfte genügen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.  
Hydrolyse von Thomasphosphaten.  
(Grundlage 100 mg Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Je 2500 $\text{cm}^3$ $\text{H}_2\text{O}$	Thomasphosphat A; mg			Thomasphosphat B; mg		
	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$
1	22,0	105,3	15,6	23,9	109,1	17,3
2	21,1	60,8	9,4	22,6	67,9	13,4
3	11,5	33,6	5,1	16,7	50,0	7,0
4	8,6	25,0	3,6	10,8	32,4	4,5
Gesamt .....	63,2	224,7	33,7	74,0	259,4	42,2

Da es sich hier um langdauernde Vorgänge sowie um die Einwirkung großer Wassermengen handelt, sind die in Lösung gehenden Anionen- und Kationenmengen natürlich wesentlich größer als bei der Elektrodialyse, die infolge der kurzen Dauer jeweils nur die am leichtesten zersetzbaren Anteile der Phosphate erfaßt. Wie die Analysenwerte im einzelnen zeigen, führt auch dieses Verfahren zu dem Ergebnis, daß die Phosphate der Gruppe B ein weicheres Gefüge besitzen, das ihre schnelle vegetative Wirkung begründet. Frühere Untersuchungen über die Zersetzung von Thomasphosphaten

<sup>5)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. **206**, 277 [1932]; Phosphorsäure **3**, 129 [1933].

<sup>6)</sup> Schleede, Z. Elektrochem. angew. Physik. Chem. **38**, 633 [1932].

<sup>7)</sup> Ratje, Bodenkunde u. Pflanzernähr. **12**, 121 [1938]; **23**, 129 [1942].

<sup>8)</sup> Bücking u. Link, Stahl u. Eisen **7**, 245 [1887]; Goddek u. Brookmann, ebenda **3**, Nr. 3 [1884]; Schneiderhöhn, Mitt. Kaiser Wilhelm-Iust. Eisenforsch. Düsseldorf **10**, 313 [1928]; Popp u. Mitarb., Landwirtsch. Versuchsstat. **78**, 229 [1918].

unter dem Einfluß von Ammonchlorid-Lösung ergaben ähnliche Verhältnisse<sup>9)</sup>.

Berechnet man die Verhältnisse, in denen die einzelnen Bestandteile der Phosphate hydrolysiert werden, so erhält man Tabelle 5.

Tabelle 5.  
Verhältnis der hydrolysierten Anionen- und Kationenmengen.

	Thomasphosphat A			Thomasphosphat B		
	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$
1	1	1	4,8	0,71	1	4,6
2	1	1	2,9	0,45	1	3,0
3	1	1	2,9	0,74	1	3,0
4	1	1	2,9	0,42	1	3,0
Gesamt .....	1	3,53	0,53	1	3,55	0,57

Man ersieht hieraus, daß zu Beginn der Hydrolyse die 3 untersuchten Stoffe in dem gleichen Verhältnis wie bei der Elektrodialyse in Lösung gehen, es handelt sich also auch hier um die wiederholt auf chemischen Wege festgestellte Verbindung Tetracalciumphosphat mit Calciumsilicat (Silicocarnotit). Dieser Anteil des Thomasphosphates ist derjenige, der am leichtesten und schnellsten zerfällt und auf den die gute Düngewirkung der Phosphorsäure im Thomasphosphat zurückzuführen ist. Im weiteren Verlauf der Hydrolyse verengt sich das Verhältnis von  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{CaO}$  auf rd. 1:3 und entspricht damit der Verbindung  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ , wie sie in den Rohphosphaten vorhanden ist. Es läßt sich jedoch auf Grund der vorliegenden Werte nicht bestimmen, ob hier ebenfalls eine apatit-ähnliche Verbindung vorliegt; jedenfalls bieten die höhere Lösungsgeschwindigkeit sowie die hohen Temperaturen bei der Entstehung der Phosphate im Thomasphosphat die Gegenwart von OH ausschließen, ferner die Abwesenheit von F und Cl, die zur Bildung von Apatit führen, für eine derartige Annahme nur eine geringe Wahrscheinlichkeit. Es bleibt aber bemerkenswert, daß nach diesen Ergebnissen die Phosphorsäure im Thomasphosphat nicht vollständig als Tetracalciumphosphat vorzuliegen scheint, sondern nur zu einem Teil (bei den untersuchten Phosphaten etwa 22—24%), während die größte Menge als Tricalciumphosphat unter Begleitung von  $\text{SiO}_2$  gebunden ist; es erscheint durchaus möglich, größere Lösungsgeschwindigkeit und bessere vegetative Wirkung mit einem höheren Anteil an Tetracalciumphosphat bzw. Silicocarnotit in Verbindung zu bringen. Wenn die gleichen Verhältnisse bei der Elektrodialyse nicht gefunden wurden, so liegt dies daran, daß die Dialyse nicht lange genug durchgeführt wurde, und man dadurch nicht aus dem Bereich des leicht zersetzbaren Silicocarnotits herausgekommen ist. Für weitere Untersuchungen, die nach den vorliegenden Ergebnissen als aussichtsreich erscheinen, müßte die Elektrodialyse möglichst weitgehend durchgeführt werden, um den weiteren Verlauf der Phosphat-Zersetzung kennenzulernen.

### Zusammenfassung.

1. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Elektrodialyse ein geeignetes Mittel ist, um einen Einblick in die Dynamik des Phosphat-Abbaus zu erhalten. Die untersuchten Phosphate zeigen charakteristische Unterschiede in der Zersetzung der Phosphat-Komplexe, die eine Erklärung für ihre verschiedenenartige vegetative Wirkung geben können. Die geringe Lösungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure in den Rohphosphaten deutet auf die bereits früher nachgewiesene Anwesenheit von Apatit hin, dessen Schwerlöslichkeit die langsame Wirkung der Phosphorsäure begründet. Im Algier-Phosphat und Knochenmehl ist wegen der leichteren Zersetzung der P-Verbindungen vermutlich mit einem geringeren Anteil an Apatit zu rechnen: Im Thomasphosphat liegt die Phosphorsäure als Silicocarnotit ( $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) vor, auf dessen leichten Zerfall die bekannte gute vegetative Wirkung dieses Phosphats zurückzuführen ist.

2. Die Hydrolyse des Thomasphosphats deutet jedoch darauf hin, daß die Phosphorsäure hier nur zu einem Teil in Form von Tetraphosphat bzw. von Silicocarnotit und mehr in Form von Tricalciumphosphat vorhanden ist. Die Gegenwart von Apatit ist unwahrscheinlich.

3. Zur näheren Klärung der  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-SiO}_2$ -Verhältnisse, vor allem im Thomasphosphat, erscheint die Durchführung der Elektrodialyse von Phosphaten bis zu ihrem vollständigen Abbau aussichtsreich.

Eintrag. 20. Februar 1943. [A. 10.]

<sup>9)</sup> Gericke u. Siemens, Phosphorsäure **3**, 665 [1933].