

Abb. 4.

Selbstverständlich handelt es sich bei dieser Vorstellung nur um eine spekulative Hypothese, die aber tatsächlich eine Reihe schwer verständlicher Tatsachen, wie z. B. auch die leichte Oxydierbarkeit des nativen Lignins, erklärt, und u. a. auch die Ergebnisse von Hilpert zwanglos verstehen lassen könnte. Möglicherweise werden durch diese Faltung die festigenden Eigenschaften des Lignins in der Faser hervorgerufen.

Nebenbei bemerkt würde die Nachprüfung der Richtigkeit dieser Ansicht auch von praktischem Interesse sein. Wenn es z. B. gelänge, diese ungesättigten Ligninogene chemisch so schenend zu verändern, daß ihre aliphatische Struktur erhalten bleibt — sei es durch milde Oxydation und anschließende Hydrolyse zu Zuckern, sei es durch katalytische Hydrierung bei niedriger Temperatur zu Kohlenwasserstoffen —, dann wären neue Möglichkeiten des Holzaufschlusses bzw. der Holzverwertung gegeben.

Die Bildung der Huminsäure aus dem nativen Lignin wäre dann durch eine wahrscheinlich mikrobiell bewirkte

Oxydation und eine allerdings nicht so weitgehende Aromatisierung, wie sie bei der Darstellung der Kunst-Lignine stattfindet, verständlich. Solange wir jedoch über die Struktur der Huminsäuren keine Klarheit haben, kann über diese Reaktionen nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Die von den Humifizierungsvorgängen ausgehenden Betrachtungen des Lignin-Problems unter dem Gesichtspunkt der zentralen Bedeutung, die der Triose X auch bei der Umwandlung der Kohlenhydrate in Lignin bzw. Huminsäuren zukommen dürfte, entsprechen dem Bestreben, das auf diesem dunklen Sektor der Chemie gemeinsame Prinzip zu erkennen. Tatsächlich wird eine Reihe von bisher bestehenden Widersprüchen dadurch beseitigt. Es ist zu hoffen, daß trotz der Schwierigkeit der außerordentlich komplexen Materie, die offenbar der Grund dafür ist, daß sich die exakte organische Chemie diesem Arbeitsgebiet bisher noch nicht in einem der Bedeutung des Humus entsprechenden Maße zugewendet hat, durch experimentelle Untersuchungen die Richtigkeit der vorgebrachten Vorstellungen, soweit sie nicht bewiesen sind, nachgeprüft werden kann.

Für die Praxis der Humus-Bereitung ergibt sich, daß die Rolle der Mikroben bei der Humus-Bildung aus der Cellulose und aus dem Lignin zum mindesten eine doppelte ist. Während die Bodenmikroben bei der Humifizierung der Cellulose absterben müssen und durch ihren Tod gewissermaßen die Wegbereiter für das Leben der höheren Pflanzen werden, ist für die Humifizierung, d. h. die Oxydation des Lignins, vermutlich eine intensive Lebenstätigkeit von Mikroorganismen notwendig. Dieser zweifachen Beteiligung der Mikroorganismen bei den Humifizierungsvorgängen entsprechend werden auch die in der Praxis zur Förderung der Humus-Bildung stattfindenden Maßnahmen, die offenbar in der Beeinflussung der mikrobiellen Tätigkeit bestehen müssen, doppelter Art sein:

Einmal muß entsprechend dem Vorhergesagten zur Steigerung der Cellulose-Humifizierung auf eine wiederholte Abtötung der Mikroben unter Vermeidung der Fermentinaktivierung geachtet werden, zum anderen muß zum Zweck der Lignin-Humifizierung ein möglichst intensives Mikrobenwachstum angestrebt werden. Wie sich dieses komplizierte Spiel der Natur durch den Menschen zum Zwecke der gelenkten Humus-Anreicherung der Böden im Zuge der ständigen Bemühungen läßt, muß weiteren Untersuchungen und praktischen Erfahrungen überlassen werden.

Eingeg. 15. Juli 1943. [A. 32.]

Bekämpfung von Getreidekrankheiten durch chemische Mittel

Von Prof. Dr. AUGUST KLAGES, Göttingen

Die vier Hauptgetreidekrankheiten Weizensteinbrand (*Tilletia*), Schneeschimmel (*Fusarium*), Streifenkrankheit (*Helminthosporium*) und Haferflugbrand (*Ustilago avenae*) können mit vollem Erfolg durch Beizen des Saatgutes bekämpft werden. Die Saatgutbeizen sind Zubereitungen für den praktischen Gebrauch des Landwirts. Sie enthalten den wirksamen Stoff in Verbindung mit indifferenten wasserlöslichen Substanzen (Naßbeizen) oder mit indifferenten Pulvern (Trockenbeizen). Die Beizen werden auf einen bestimmten Gehalt an wirksamen Stoffen eingestellt, deren Gehalt gewährleistet wird. Sind sie gegen alle vier Getreidearten sowohl als Naß- als auch als Trockenbeize wirksam, so werden sie als Universalbeizmittel bezeichnet. Die Anwendungsf orm der Beizmittel besteht darin, daß man entweder wäßrige Lösungen der Beize benutzt und damit das Saatgut eine bestimmte Zeit behandelt: Tauch- oder Benetzungsbeize. Oder man bestäubt das Saatgut mit dem feingemahlenen Wirkstoff, der mit einem indifferenten Pulver, z. B. Talkum, verdünnt ist: Staub- oder Trockenbeize. Bei dem ersten Vorgang bedarf das Getreide vor der Aussaat einer Nachrocknung, bei der Staubbeize erübrigts sie sich. Dadurch ist es möglich, große Mengen Getreide schnell und sicher zur Aussaat zu bringen. Diese Vorteile haben es mit sich gebracht, daß jetzt nahezu zwei Drittel der Saatgutmenge mit Trockenbeizmitteln behandelt wird. Durch Konstruktion geeigneter Apparate hat man erreicht, die beim Einstauben entstehenden Belastigungen der Arbeiter zu beheben und den Vorgang auch in hygienischer Hinsicht einwandfrei zu gestalten. Der Verbrauch an Saatbeizmitteln liegt bei Trockenbeize etwas höher

als bei Naßbeize, man rechnet für Weizen, Roggen und Gerste je 1000 kg Saatgut 2 kg, für Hafer 3 kg Trockenbeize.

Die große wirtschaftliche Bedeutung, die die Saatgutbeizung für die Steigerung der Ernteerträge besitzt, hat dazu geführt, auf dem Verordnungswege die Anwendung der Beizmittel für das gesamte Reichsgebiet zu regeln. Ein Beizzwang als solcher besteht jedoch nicht. Die Zulassung einer Saatbeize erfolgt durch die Biologische Reichsanstalt nach gründlicher Erprobung durch mehrjährige Feldversuche. Auf diese Weise werden die als Saatbeize brauchbaren Mittel aus der Fülle der von Wissenschaft und Technik vorgeschlagenen Stoffe ausgesondert und in dem Pflanzenschutzmittelverzeichnis bekanntgegeben. Diese von der Biologischen Reichsanstalt herausgegebenen Merkblätter bilden daher ein wichtiges Material für die Feststellung des Standes der Technik, so daß, vom rein wissenschaftlichen Erwägungen abgesehen, der Fortschritt, der auf dem Beizgebiet erzielt worden ist, durch die vom Pflanzenschutz ermittelten Werte am klarsten zum Ausdruck kommt.

Sämtliche für die Getreidebeizung zurzeit empfohlenen Mittel, mit Ausnahme von Formaldehyd, dem Spezifikum für Hafer, enthalten komplexe Quecksilber-Verbindungen. Es ist bisher nicht gelungen, quecksilber-freie Mittel von gleicher Wirkung herzustellen. Beachtenswerte Anläufe in dieser Richtung¹⁾ liegen jedoch vor.

Die Entwicklung auf dem Saatbeizgebiet²⁾, die heute zu einem gewissen Abschluß gelangt ist, hat sich in den letzten 25 Jahren folgendermaßen vollzogen:

¹⁾ D. R. P. Anm. 68013 IVa/45, I. G. Farbenindustrie A.-G., 10. 10. 40.

²⁾ Diese Ztschr. 40, 559 [1927]; 49, 136 [1936]. G. Gassner, Phytopathol. Z. 14, 385 [1943].

1906 ist von *Hiltner* Quecksilbersublimat in die Beizpraxis eingeführt worden. Es konnte sich wegen seiner Gifigkeit und wegen der schweren Keimschädigungen, die bei geringer Überdosierung eintraten, nicht durchsetzen. 1914 wurde von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. gefunden, daß die komplexen Quecksilber-Verbindungen der Phenole, insbes. das Chlorphenolquecksilbersulfat, ausgezeichnete Eigenschaften als Saatgutbeize aufwiesen (D. R. P. 234851 vom 5. April 1914). Durch dieses Patent wurde die Entwicklung der komplexen Quecksilber-Saatbeizen eingeleitet. „Sie gelangten unter dem Sammelnamen „Uspulun“ in den Handel. Seit jener Zeit sind eine große Zahl phenolartiger Verbindungen und andere der aromatischen Reihe angehörende Substanzen in Quecksilber-Verbindungen übergeführt und auf ihre Eignung als Saatbeize geprüft worden. Der starke Wettbewerb, der auf diesem Gebiet einsetzte, kam in einer ständigen Verbesserung der Beizmittel sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrer Anwendungsweise zum Ausdruck.

1920 wurden in den Kresolquecksilbercyaniden³⁾ und deren Alkali-Salzen Saatbeizmittel gefunden, die die Wirksamkeit der Chlorphenolquecksilber-Verbindungen übertrafen. Sie fanden unter der Bezeichnung „Germisan“ Eingang in die Beizpraxis. 1926 waren Uspulun und Germisan die besten Quecksilber-Beizen⁴⁾.

1923 fanden *Gassner* u. *A. Klages* bei einer systematischen Durchnprüfung komplexer Quecksilber-Verbindungen⁵⁾, daß eine der einfachst gebauten Hg-Verbindungen der aliphatischen Reihe, nämlich das Methylquecksilberjodid, $\text{CH}_3\cdot\text{Hg}\cdot\text{J}$, auf Steinbrandsporen eine 25fach stärkere Wirkung aufwies als Quecksilberchlorid. Das war ein völlig unerwartetes Ergebnis, denn über die fungizide Wirkung dieser Verbindung sowie der aliphatischen Hg-Verbindungen überhaupt war nichts bekannt. Dieser Befund zeigte, daß es möglich war, bei der Getreidebeizung mit sehr viel geringeren Mengen Quecksilber als bisher auszukommen.

Der praktischen Verwendung stand allerdings die große Giftigkeit⁶⁾, die den Alkylquecksilber-Verbindungen zugeschrieben wurde, ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und die erhebliche Keimschädigung entgegen, die diese Stoffe im Naßbeizverfahren aufwiesen.

Aus diesem Grunde ging man nur zögernd daran, sie in die Beiztechnik zu übernehmen. Die ersten Versuche in dieser Richtung erfolgten etwa vier Jahre später, nachdem *A. Klages* 1927 erneut auf die hohe fungizide Wirksamkeit der Alkylquecksilberhalogenide hingewiesen²⁾ und auch das Dimethylquecksilber und das Methylquecksilberhydroxyd in die Untersuchungen einbezogen hatte. Erleichtert wurden die Forschungen dadurch, daß inzwischen neue Methoden zur Darstellung von Alkyl- und Arylquecksilber-Verbindungen⁷⁾ aufgefunden wurden. Der ursprünglich von *Dimroth*⁸⁾ für die Herstellung von komplexen aromatischen Verbindungen geprägte Begriff der Mercurierung, nach *Dimroth* ein Substitutionsvorgang, hatte inzwischen eine Erweiterung erfahren. Man versteht heute unter „Mercurierung“ ganz allgemein einen Vorgang, Quecksilber-Atome in direkte Bindung mit Kohlenstoff-Resten zu bringen, sie also in metallorganische Stoffe überzuführen.

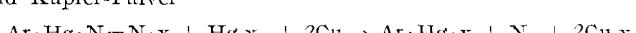
Derartige Reaktionen sind z. B. Umsetzung organischer Magnesium-Verbindungen mit Quecksilber-Salzen



Addition von Quecksilber-Salzen an Äthylen-Doppelbindungen



Umsetzungen von Diazo-Verbindungen mit Quecksilber-Salzen und Kupfer-Pulver



Diese Mercurierungen gehen verschieden leicht vor sich. So erfolgt die Mercurierung von Oxyarylen (Phenolen) und Oxyarylcarbonsäuren, ebenso die von aromatischen Amino-Verbindungen, ferner die Addition von Quecksilber-Salzen an Äthylen-Doppelbindungen mit bemerkenswerter Leichtigkeit, während die Mercurierung aromatischer Kohlenwasserstoffe höhere Temperaturen und in manchen Fällen die Anwendung von Druck erfordert.

³⁾ D. R. P. 423378, 445647, 445648, *Fahlberg List A.-G.*

⁴⁾ Pflanzenschutzverz. B. R. A. Merkbl. 7 [1926].

⁵⁾ *Gassner* u. *Esdorn*, Mitt. Biol. Reichsanstalt 11, 373 [1923].

⁶⁾ *Levin*: Toxikologie, Berlin 1927; *Hepp*, Naunyn-Schmeiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 23, 91 [1887]; *Schöller* u. *Schrauth*, Biochem. Z. 33, 405 [1911].

⁷⁾ *E. Krause* u. von *Grosst*: Chemie metallorg. Verbindungen. Berlin 1934.

⁸⁾ Habil-Schrift Tübingen 1900.

Nach diesen und anderen Methoden, deren Aufzählung hier unterbleiben kann, sind im Laufe der letzten 20 Jahre zahlreiche mercurierte Verbindungen hergestellt worden.

Nur wenige dieser Stoffe haben sich als Saatgutbeizen durchsetzen können. Es sind dies durchweg Derivate von mercurierten Alkyl- und Arylkohlenwasserstoffen, die sich sowohl als Naß- als auch als Trockenbeizmittel bewährt haben. Der technische Fortschritt, der dadurch erzielt worden ist, ergibt sich aus dem erheblichen Minderverbrauch an Quecksilber, wie aus Tab. 1 zu erkennen ist:

Tabelle 1.

| Name | Hg % | Wirksam gegen | 360 l Tauchbeize % | Aufwandsmenge für 1000 kg Getreide | |
|---|---------|------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------|
| | | | | Beize g | Quecksilber g |
| Germisan (Kresolquecksilber- cyanid) | 17,5 | Schneeschimmel Weizensteinbrand | 0,125 0,125 | 450 450 | 78,25 78,25 |
| Naßbeize Heyden (Äthanolqueck- silberchlorid) | 16,5 | Schneeschimmel Weizensteinbrand | 0,125 0,125 | 450 450 | 74,25 74,25 |
| Ceresan (Methoxyäthyl- (quecksilberchlorid) | 3,5 | Schneeschimmel Weizensteinbrand | 0,1 0,1 | 360 360 | 12,6 12,6 |

Tauchbeize⁹⁾ untere Grenze: 330 l Beizlösung auf 1000 kg Roggen und Weizen, 640 l für Hafer. Trockenbeize: 2 kg Beize für 1000 kg Roggen und Weizen, 3 kg für Hafer.

Das bedeutet: 1000 kg Getreide konnten 1936 mit 78,25 g Quecksilber in Form von Germisan gebeizt werden, während der gleiche Erfolg durch Ceresan mit 12,6 g Quecksilber erreicht wurde.

Dieser Erfolg ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß man an Stelle der Phenolquecksilber-Verbindungen, die dem Uspulun und Germisan ursprünglich zugrunde lagen, mercurierte Alkyl- und Arylkohlenwasserstoffe oder deren Abkömmlinge zur Anwendung brachte. Dabei hat sich u. a. gezeigt, daß die Nachteile, die man bei Verwendung dieser Stoffe zunächst glaubte in Kauf nehmen zu müssen, wie die Schwerlöslichkeit der Alkylquecksilberhalogenide und die Keimschädigung, sich ausschalten ließen. So sind z. B. die Nitrate, Sulfate, Cyanide der Alkylquecksilber-Verbindungen¹⁰⁾ in Wasser leicht lösliche Substanzen. Es können somit durch den Ersatz der Halogene durch andere elektro-negative Gruppen die physikalischen Eigenschaften weitgehend geändert werden. In diese Rubrik sind die komplexen Verbindungen einzureihen, die durch Umsetzung von Alkyl- und Arylquecksilber-Salzen mit Phenolen, Dioxybenzolen und Salicylsäure¹¹⁾ entstehen. Diese Hg-Verbindungen sind an sich schwerlöslich, bilden aber, sobald freie Oxy-Gruppen vorhanden sind, mit Alkalien leichtlösliche Salze. Sie sind daher als Naß- und als Trockenbeize¹²⁾ verwendbar. Ihre fungizide Wirkung wird durch den ihnen zugrunde liegenden elektropositiven Atomkomplex $R\cdot Hg$ bedingt, wie sich leicht nachweisen läßt.

Durch Zusätze von Alkali- und Schwermetallsalzen oder durch hydrotropisch wirkende Stoffe läßt sich die Löslichkeit der Alkyl- und Arylquecksilberhalogenide¹³⁾ ebenfalls steigern. Die Doppelverbindungen der Alkylquecksilberhalogenide mit Äthylendiamin ($\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HgCl})_2$) zeichnen sich durch große Leichtlöslichkeit in Wasser¹⁴⁾ und geringe Keimschädigung aus.

Sehr beachtenswert war die Erkenntnis, daß die Alkylquecksilber-Verbindungen als Trockenbeize bei hoher fungizider Wirkung geringe Keimschädigungen aufweisen, und daß die Arylquecksilber-Verbindungen sowohl als Naßbeize als auch als Trockenbeize verwendbar sind¹⁵⁾. Eine besondere Berücksichtigung verdienen noch die von *Spahr-Vogt* und *Nieuwland*¹⁶⁾ aufgefundenen Acetylide. Es sind dies Acetylen-Derivate von Alkyl- und Arylquecksilber-Verbindungen vom Typ $R\cdot Hg\cdot C\ddot{C}C\cdot Hg\cdot R$, die sich als unlösliche Substanzen beim Einleiten von Acetylen in die alkalischen Lösungen der

⁹⁾ *Trappmann*: Schädlingsbekämpfung. Leipzig 1927, S. 303.

¹⁰⁾ *H. Stötta*, J. prakt. Chem. 120, 250 [1929].

¹¹⁾ *M. C. Hart* u. *Andersen*, J. Amer. chem. Soc. 56, 2752 [1934]; 57, 1059 [1935].

¹²⁾ D. R. P. 696408, *Fahlberg List A.-G.*, Aum. F 82776 IVc.

¹³⁾ Anm. F. 87316 IVA (Protektorat), *Fahlberg List A.-G.*; Anm. C. 52129 IVc, Anm. 51184 IVa, *Chem. Fabrik Marktredwitz*.

¹⁴⁾ Anm. Sch. 113516 IVa, *Schering A.-G.*

¹⁵⁾ D. R. P. 515957, 515859, 515075, *I. G. Farbenindustrie A.-G.*

¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 2466 [1933].

Alkylquecksilber-Verbindungen abscheiden. Sie eignen sich als Trockenbeizmittel¹⁷⁾.

Weniger gut als Saatbeizmittel haben sich die Äthanolquecksilber-Verbindungen $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{x}$ bewährt¹⁸⁾. Sie unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit bei gleichem Hg-Gehalt nicht erheblich vom Chlorphenolquecksilbersulfat und Kresolquecksilbercyanid, d. h. den Stoffen, die ursprünglich dem Uspulum und Germisan zugrunde lagen. Das gleiche gilt für die Ester dieser Carbinole¹⁹⁾, die durch Anlagerung von Quecksilberacetat an Äthylen entstehen. Abgesehen von ihrer nicht ausreichenden Wirksamkeit zeigen sie stark ätzende Eigenschaften und erzeugen schwer eiternde Wunden.

Dagegen sind die Äther der Äthanolquecksilber-Verbindungen vom Typ $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{x}$ ausgezeichnete Saatbeizmittel²⁰⁾, die sich als Naß- und auch als Trockenbeize bewährt haben.

Tab. 2 gibt einen Überblick der für das Reich und die besetzten Gebiete 1943 zugelassenen Saatbeizmittel:

¹⁷⁾ Ann. Sch. 105251, Schering A.-G. ¹⁸⁾ D. R. P. 501186, Chem. Fabrik v. Heyden.
¹⁹⁾ D. R. P. 509379, Chem. Fabrik v. Heyden; Schöller u. Schrauth, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2867 [1913].
²⁰⁾ D. R. P. 519859, I. G. Farbenindustrie A.-G.

Tabelle 2.

| 1943 | Name | Hg-Gehalt % | Wirksamer Bestandteil |
|-----------------------------|------|--|-----------------------|
| Abavit-Naßbeize | 3 | [Äthylendiamin]-Äthyl-Hg-chlorid | |
| Abavit-Trockenbeize | 2,5 | Di-[Methoxyäthyl-Hg]-acetylid | |
| Ceresan-Naßbeize | 3,5 | } Methoxyäthyl-Hg-acyl-Verbindungen | |
| Ceresan-Trockenbeize | 1,5 | | |
| Fusariol-Naßbeize | 2,5 | Alkyl-Hg-Halogenide und hydrotrope Salze | |
| Fusariol-Trockenbeize | 1,5 | Alkyl-Hg-Verbindg. u. Füllstoffe | |
| Germisan-Naßbeize | 3 | Phenyl-Hg-brenzatechinatrium | |
| Germisan-Trockenbeize | 2,5 | Phenyl-Hg-brenzatechin | |

Bei den Beizmitteln Abavit, Fusariol und Germisan hat man den Namen beibehalten, aber die Zusammensetzung²¹⁾ geändert, beim Ceresan sind Name und Zusammensetzung unverändert geblieben.

Es sind demnach unter den zahlreichen Quecksilber-Verbindungen, die geprüft wurden, nur wenige Stoffe, die den hohen Anforderungen entsprechen, die heute an Getreidebeizmittel gestellt werden. Sämtliche von der Biologischen Reichsanstalt zugelassenen Saatbeizmittel sind quecksilberhaltig und als Universal-Beizmittel für alle vier Getreidearten brauchbar.

Eingeg. 19. August 1943. [A. 35.]

²¹⁾ Bodnár, Roth u. Tergina, Z. analyt. Chem. **74**, 81 [1928].

Beitrag zur Kenntnis der Phosphate II.

Von Dr. S. GERICKE, Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Dahlem
Großdeutscher Phosphatverband G. m. b. H.

Unsere Untersuchungen über die Zersetzungskinetik von Phosphaten¹⁾ bei der Elektrodialyse und Hydrolyse haben das verschiedene Verhalten der einzelnen Phosphat-Gruppen deutlich aufgezeigt, insbes. kommen die grundlegenden Unterschiede zwischen den Rohphosphaten mit geringer vegetativer Wirkung und den Handelsphosphaten mit schneller Düngewirkung dadurch zum Ausdruck. Neben der Geschwindigkeit der P_2O_5 -Lösung ist das Verhalten des Calciums von besonderem Interesse, denn bei den Rohphosphaten gehen CaO -Mengen in Lösung, die der P_2O_5 -Abgabe im Verhältnis von 3:1 entsprechen, während bei den Düngephosphaten wesentlich stärkere CaO -Mengen abgespalten werden, ohne daß dadurch die Löslichkeit der Phosphorsäure verringert wird, im Gegenteil die vegetative Wirkung erhöht ist. Bei diesen Vorgängen spielt die Kieselsäure eine wichtige Rolle, da das vorhandene Calcium nicht in seiner Gesamtheit als Phosphat vorliegt, sondern z. T. an SiO_2 gebunden ist.

Um die CaO -Verhältnisse näher kennenzulernen, wurden die Phosphate mit Hilfe der elektrometrischen Titration untersucht. Auch hier wird also eine statische Methode vermieden, die nur einen Punkt aus den gesamten Untersuchungen herausgreift, vielmehr wird der Gesamtverlauf der Vorgänge verfolgt. Die Ergebnisse werden in Form von Pufferkurven dargestellt, die wesentlich einfacher als die zahlreichen Einzelwerte eine Übersicht über den Ablauf der Reaktionen ermöglichen.

Da die Phosphate nicht direkt mit Säure zu titrieren sind, wurden in Anlehnung an die bekannten Vorschriften der Landw. Versuchsanstalten zur Prüfung der basischen Bestandteile in Kalkdüngemitteln 1000 mg CaO in Form der Phosphate mit $150 \text{ cm}^3 \frac{n}{2} \text{ HCl}$ in der Wärme behandelt und nach dem Auffüllen auf 250 cm^3 mit $\frac{n}{10} \text{ NaOH}$ stufenweise bis zur schwachen Alkalität elektrometrisch titriert. Da hier stets unter gleichen Bedingungen gearbeitet wird, kann von einer weiteren Umrechnung der Ergebnisse abgesehen werden, denn es kommt dabei weniger auf die absoluten Werte als auf den Vergleich im Verhalten der Phosphate an.

Als Bezugswert wurde die Neutralisationskurve von reinem CaCO_3 verwendet, die durch ihren klaren Verlauf das Verhalten einer einfachen CaO -Verbindung unter den gewählten Versuchsbedingungen zeigt.

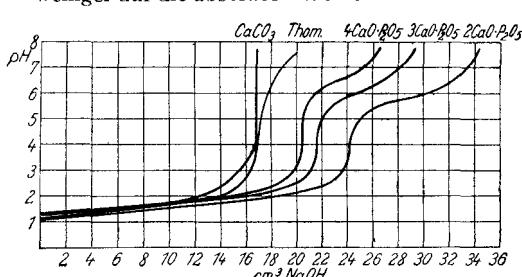


Abb. 1. Pufferkurven von reinen Phosphaten.

Zunächst wurde das Verhalten des Calciums in reinen P-Verbindungen und im Thomasphosphat geprüft (Abb. 1). Während die CaCO_3 -Kurve einen scharf definierten

¹⁾ Gericke, diese Ztschr. **56**, 149 [1943].

Umschlagspunkt aufweist, bei dem die Neutralisation plötzlich eintritt, besitzen die Phosphate den bekannten typischen S-förmigen Kurvenverlauf, der bedeutet, daß die Phosphorsäure einer Reaktionsänderung der Lösung starken Widerstand entgegenseetzt. Diese Eigenschaft ist für die Anwendung der Phosphate als Düngemittel bedeutungsvoll, da durch die Anwesenheit der Phosphorsäure im Boden die Bodenlösung unempfindlicher gegen Reaktionsänderungen wird und die Pflanzen vor plötzlichen ungünstigen Veränderungen der Wachstumsbedingungen geschützt werden. Die S-Form der Pufferkurven ist um so stärker ausgeprägt, je mehr P_2O_5 mit der gewählten stets gleichen CaO -Menge in Lösung gelangt. Das $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis beträgt bei $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 1:1,27, bei $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 1:0,84, bei $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 1:0,63 und bei Thomasphosphat 1:0,36. Aus dem Verlauf der Kurven ergibt sich, daß das Thomasphosphat als Ganzes nicht als ein Tetraphosphat aufgefaßt werden kann, sondern daß es sich hier um einen stark mit CaO übersättigten Komplex handelt. Tatsächlich entfallen auf $1\text{P}_2\text{O}_5$ auch insgesamt 6,8 Teile CaO , wobei ein Teil davon als Silicat vorliegt, während die übrigen Anteile, wie unsere früheren Untersuchungen gezeigt haben, als Tetracalciumphosphat bzw. $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ gebunden sind. Wenn also Thomasphosphat nicht die gleiche Pufferkurve zeigt wie $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, so liegt dies daran, daß durch die Gegenwart von Ca-Silikaten der Phosphat-Komplex als Ganzes einen höheren CaO -Gehalt aufweist. Ein Teil der Silicate wird besonders schnell aus dem Komplex abgespalten, wie der Anfang der Kurve mit stärkerer Neutralisationsfähigkeit zeigt (links von der CaCO_3 -Kurve). Später kommt dann der Silicocarnotit zur Reaktion.

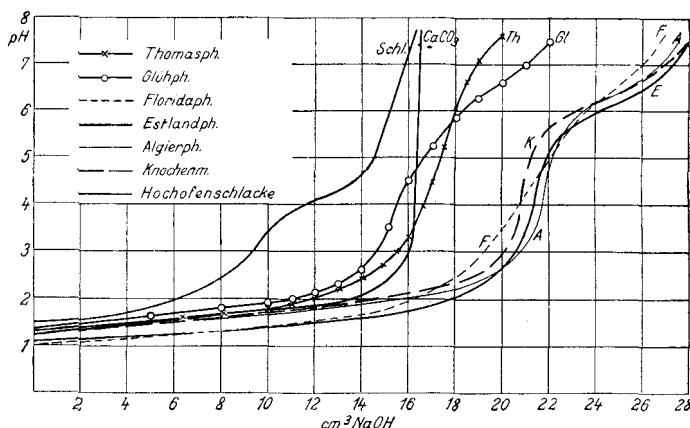


Abb. 2. Pufferkurven von Düng- und Rohphosphaten.

In der gleichen Weise wurden die verschiedenen Roh- und Handels-Phosphate untersucht, Abb. 2 zeigt wiederum die grundlegenden Unterschiede zwischen den Rohphosphaten