

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

Weniger gut als Saatbeizmittel haben sich die Äthanolquecksilber-Verbindungen $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot x$ bewährt¹⁸⁾. Sie unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit bei gleichem Hg-Gehalt nicht erheblich vom Chlorphenolquecksilbersulfat und Kresolquecksilbercyanid, d. h. den Stoffen, die ursprünglich dem Uspulun 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 $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot x$ 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⁾ Anm. Sch. 105251, Schering A.-G. ¹⁸⁾ D. R. P. 501186, Chem. Fabrik v. Heyden.
¹⁹⁾ D. R. P. 509379, Chem. Fabrik v. Heyden; Schöll u. Schrauth, Ber. dtsch. 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-brenzcatechinatrium
Germisan-Trockenbeize	2,5	Phenyl-Hg-brenzcatechin

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 Zersetzlichkeit 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 10 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.

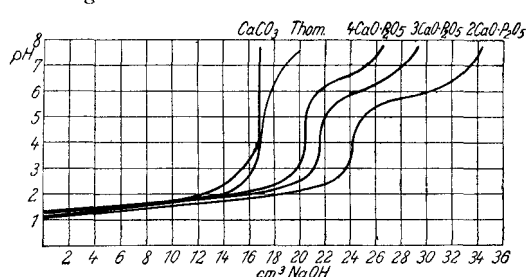


Abb. 1. Pufferkurven von reinen Phosphaten.

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 entgegensetzt. 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 -Silicaten 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 Silicarnotit zur Reaktion.

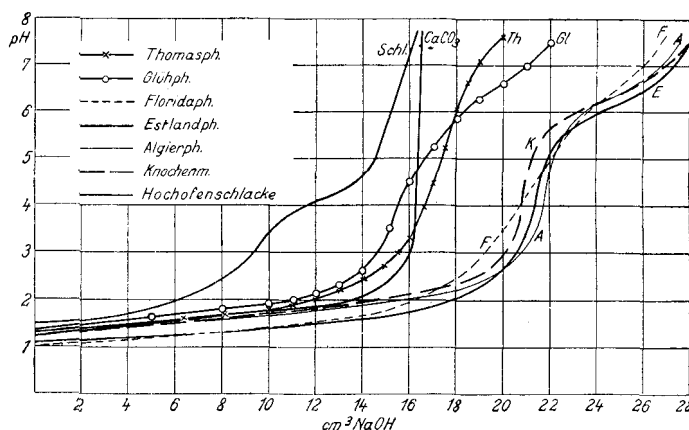


Abb. 2. Pufferkurven von Dünge- und Rohphosphaten.

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

und den Düngephosphaten. Im allg. verhalten sich die 3 Rohphosphate und das Knochenmehl recht gleichartig, sie weisen — mit geringen Abweichungen beim Floridaphosphat — die bekannte S-förmige Form der Phosphat-Pufferkurve auf; ihr Verlauf entspricht derjenigen von $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Die Düngephosphate zeigen ebenfalls die S-förmige Kurve, jedoch in abgeschwächter Form, außerdem nähern sie sich stärker der CaCO_3 -Linie. Dies bedeutet, daß diese Phosphate eine höhere Neutralisationsfähigkeit besitzen als die Rohphosphate, was auf dem weiteren Verhältnis von CaO zu P_2O_5 beruht; dies beträgt bei den Rohphosphaten im Mittel 1:0,7, beim Glühphosphat 1:0,6, bei Thomasphosphat 1:0,36. Das geringere Hervortreten der Phosphat-Kurve ist ebenfalls hierauf zurückzuführen. Außer der Phosphorsäure spielen die Ca-Silicate eine Rolle, wie dies im 1. Abschnitt des Kurvenverlaufs deutlich hervortritt. Das Glühphosphat (Rhenaniaphosphat) mit seinem hohen Gehalt an Na- und Ca-Silicaten besitzt eine höhere Neutralisationsgeschwindigkeit als Thomasphosphat mit seinem geringeren Gehalt an Ca-Silicaten, beide übertreffen aber das silicat-freie CaCO_3 . Die starke Neutralisationsfähigkeit des Glühphosphates entspricht der bei der Elektrodialyse festgestellten hohen Geschwindigkeit der Basen- und SiO_2 -Abgabe. Zum Vergleich wurde die Pufferkurve einer Hochofenschlacke mit sehr hohem SiO_2 - und geringem P-Gehalt (40,5% CaO , 35,7% SiO_2 , 0,3% P_2O_5) mit angeführt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit und Neutralisationsfähigkeit dieses Calciumsilicats übertrifft also diejenige von CaCO_3 ebenfalls bei weitem und zeigt damit, daß es sich bei den links von der CaCO_3 -Kurve liegenden Anteilen beim Glühphosphat und Thomasphosphat um die besonders reaktionsfähigen Silicate handelt. Über die Zersetzlichkeit der Hochofenschlacke bei der Elektrodialyse liegen bereits von anderer Seite Untersuchungen vor²⁾.

Vergleicht man die Pufferkurven der Phosphate mit ihrem Verhalten bei der Elektrodialyse, so sieht man, daß die Ursache der leichteren Zersetzlichkeit und höheren allgemeinen Löslichkeit bei den Düngephosphaten in erster Linie auf ihrem Anteil an basischen Silicaten beruht; je mehr diese Silicate bei der Titration aus der Lösung entfernt werden, desto mehr nähert sich der $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Komplex in seinem Verhalten den Rohphosphaten. Beim Rhenania-Glühphosphat ist dies besonders deutlich und zeigt, daß bei diesem Phosphat nach Entfernen der Hauptmenge der Silicate ein $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Komplex vorliegt, in dem immer noch mehr als 3 Teile CaO auf 1 P_2O_5 entfallen müssen. Es handelt sich danach neben den basischen Silicaten um ein mit Kalk übersättigtes Phosphat. Bei Thomasphosphat ist der Überschuß an CaO am Ende der Titration noch erheblich größer, er bleibt also beim Thomasphosphat länger bestehen als beim Glühphosphat, das von Anfang an seinen Basenüberschuß beschleunigt abgibt. Die Ergebnisse der Elektrodialyse haben außerdem gezeigt, daß die Wirksamkeit der Thomasphosphate mit höherem Kalksilicat-Anteil größer ist als bei geringerem Gehalt an Ca-Silicaten.

Nun ist aber bekannt, daß die vegetative Wirksamkeit selbst unserer besten Düngephosphate begrenzt ist und bei weitem nicht voll ausgenutzt werden kann; die eigentliche Ursache dafür ist bisher noch ungeklärt. Die Hydrolyse des

Thomasphosphats hat nun gezeigt, daß hier nur ein Teil der Phosphorsäure in der wirksamen Form der übersättigten CaO -Verbindung $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ vorliegt, die schnell abgebaut wird, und daß sich in wäßriger Lösung sehr bald $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bzw. Hydroxylapatit bildet, die nur geringe vegetative Wirkung besitzen. Es liegt daher der Gedanke nahe, daß man höhere Lösungsgeschwindigkeit und bessere vegetative Wirkungen von Phosphaten dadurch erreichen müßte, daß die gesamte Phosphorsäure-Menge in die Form von übersättigten CaO - oder Alkali-Verbindungen überführt wird und als solche in Lösung geht. Tatsächlich entfallen bei Thomasphosphat und Rhenaniaphosphat zwar auf 1 Teil P_2O_5 insgesamt 6,8 Teile CaO , also ein erheblicher Überschuß, aber darauf allein kommt es nicht an, vielmehr darauf, daß dieser Überschuß möglichst lange erhalten bleibt, da er die leichte Zersetzlichkeit der Phosphate bedingt. Durch die verschiedene Geschwindigkeit, mit der bei den heute bekannten Phosphaten die einzelnen CaO -Verbindungen unter dem Einfluß der hydrolytischen Zersetzung aus dem Gesamtkomplex herausgelöst werden und in Reaktion treten, verarmt der eigentlich wirksame P_2O_5 -Bestandteil an CaO und geht in eine schwerlösliche Form über. Es scheint dabei besonders zweckmäßig zu sein, die notwendige Basenzufuhr und die basische Reaktion durch Silicate zu erreichen. Die Herstellung von wirksamen Düngephosphaten aus Rohphosphat mit Hilfe von Soda und Kieselsäure (Sand) oder alkalischen Silicaten (Sodaschlacke) hat bereits in der Praxis die Richtigkeit dieses Weges erwiesen. Nicht erreicht wurde jedoch bisher die erwünschte höchste vegetative Wirksamkeit und Ausnutzung der Phosphorsäure, offenbar weil es noch nicht möglich war, die CaO - oder Na-Silicate so fest in den $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Komplex einzubauen, daß sie längere Zeit als bei den heutigen Phosphaten darin erhalten bleiben und bei der im Boden vor sich gehenden Hydrolyse die Bildung von $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bzw. von Apatiten verhindern.

Die begrenzte vegetative Wirkung der Düngephosphate hat daher u. E. ihre eigentliche Ursache darin, daß durch Hydrolyse im Boden die ursprünglich leichtzersetzlichen und wirksamen übersättigten $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Komplexe durch einen zu schnellen Abbau der Basen in ihre ursprünglich unlösliche Form von $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bzw. Hydroxylapatit zurückverwandelt werden. Dies entspricht auch den praktischen Erfahrungen, nach denen die Dünger-Phosphorsäure auf sauren, also CaO -armen Böden stark festgelegt wird, d. h. in eine unlösliche Form übergeht und rasch an Wirkung verliert, während sie auf Böden in gutem Kalkzustand ihre ursprüngliche gute Löslichkeit wesentlich längere Zeit beibehält. Die Wirkungsweise eines basischen Düngephosphats ist daher in erster Linie von der Dynamik seiner hydrolytischen Zersetzung in der Bodenlösung abhängig. Das Ziel der Herstellung eines hochwirksamen Düngephosphats muß also sein, ein basenübersättigtes Ca-Phosphat zu schaffen, aus dem der Basenüberschuß bei der Hydrolyse nur langsam entfernt wird und dadurch die Entstehung von Ca -armen schwerlöslichen P-Verbindungen verhindert. Dabei kommt es weniger auf die Gesamtmenge der Basen im P-Komplex an, als vielmehr auf die Art ihrer Bindung und die Geschwindigkeit, mit der sie der hydrolytischen Zersetzung im Boden unterliegen.

²⁾ Naumann, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 15, 74 [1939].

Eingeg. 8. Sept. 1943. [86.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die Auswertung kryoskopischer Messungen zur Molekulargewichtsbestimmung*)

Von Dipl.-Chem. WALDEMAR BROSER

Institut für Zellwollforschung, Dr. H. C. Stuhlmann, Berlin-Dahlem

Zur Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode muß bei sehr geringen Konzentrationen gearbeitet werden, da die nach der gebräuchlichen Formel¹⁾ berechneten Molekulargewichte bei steigenden Kon-

zentrationen einen deutlichen Gang aufweisen. Dies trifft selbst bei solchen binären Mischungen zu, die in einem größeren Konzentrationsbereich dem Raoult'schen Gesetz folgen.

W. Prahl²⁾ wies darauf hin, daß diese Abweichungen zum großen Teil durch die mathematischen Vereinfachungen bedingt sind, die bei der Ableitung von Gl. (1) vorgenommen wurden, und zeigte, daß bei Anwendung von Formeln, die streng aus dem Van 't Hoff'schen bzw. dem Raoult'schen Gesetz abgeleitet wurden, der sich nach Gl. (1) ergebende Gang verschwindet oder doch abgeschwächt wird.

$$M = K \cdot \frac{S}{L} \cdot \frac{1}{\Delta} \quad (1)$$

M = gesuchtes Molekulargewicht
 K = Konstante des Lösungsmittels
 S = g gelöste Substanz
 L = g Lösungsmittel
 Δ = Gefrierpunktniedrigung in Grad

^{*)} Mitt. Nr. 4 des Instituts für Zellwollforschung, Mitt. Nr. 3 Kolloid-Z. im Erscheinen
¹⁾ Vgl. Küster-Thiel: Rechen tafeln 51.—55. Aufl. Berlin 1941, S. 125.

²⁾ Diese Ztschr. 52, 481 [1939].