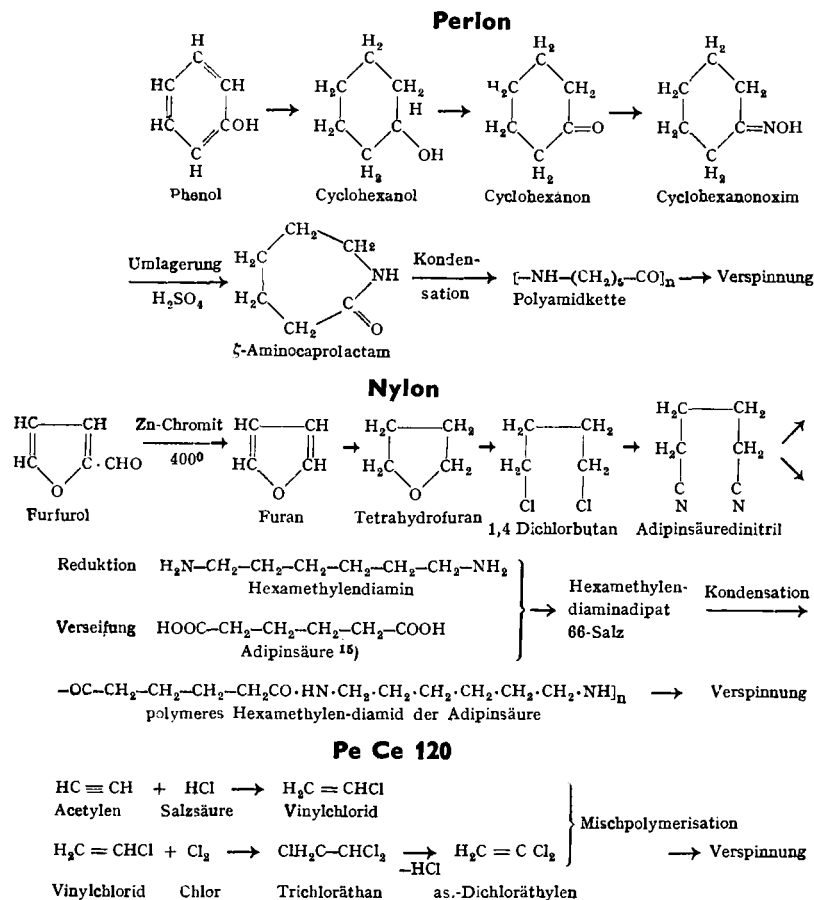
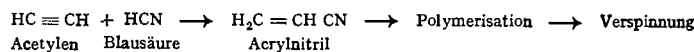


preislicher Hinsicht gegenüber solchen aus Kondensationsprodukten kommt vielleicht am klarsten zum Ausdruck, wenn man die Zahl der bis zur Verspinnung zu durchlaufenden Vorstufen für beide Fasergruppen gegenüberstellt<sup>14)</sup>.



- <sup>14)</sup> Die Gegenüberstellung beschränkt sich auf die synthetischen Fasern, die in Zukunft eine wesentliche wirtschaftliche Rolle spielen werden. Die alte PeCe-Faser kann bereits heute als technisch überholt angesehen werden und ebenso dürfte Vinyon kaum jemals größere Bedeutung erlangen.
- <sup>15)</sup> Adipinsäure ist außerdem durch oxydative Spaltung von Cyclohexanol zugänglich und dürfte technisch überwiegend auf diesem Wege hergestellt werden.

## Polyacrylnitril



Solange derart viele Vorstufen der Verspinnung vorgeschaltet sind und keine einfachen Wege der Synthese gefunden werden, wird der Preis von Nylon und Perlon stets verhältnismäßig hoch bleiben und keinen Wettbewerb mit billigen Fasern auf breiter Basis zulassen.

Durch die von O. Bayer und P. Kurtz<sup>16)</sup> entwickelte direkte Acrylnitril-Synthese aus Acetylen und Blausäure dürfte die Polyacrylnitril-Faser dagegen für lange Zeit die billigste synthetische Faser geworden sein, die überhaupt herstellbar ist, da sie, normale Erstellungskosten der Anlagen vorausgesetzt, einmal zum Preise der jetzigen Acetat- oder Kupferkunstoffasern, wenn nicht sogar darunter, auf den Markt gebracht werden könnte. Dieser Umstand zusammen mit den in vieler Hinsicht ausgezeichneten Eigenschaften werden zwangsläufig dahin führen, daß bei normaler wirtschaftlicher Entwicklung in den nächsten zwei Jahrzehnten sich die Polyacrylnitril-Faser unter den synthetischen Fasern den Platz erobern wird, den heute die Viscosefaser nach 20-jähriger zäher Entwicklungsarbeit unter den Cellulose-Kunstfasern einnimmt. Der alte Traum, der einst die Pioniere der Kunstfaserindustrie beseelte, eine der Naturseide möglichst gleichwertige Faser zum Preise der Baumwolle herzustellen, wird zwar auch dann noch nicht vollkommen erfüllt, aber seiner endgültigen Verwirklichung ein gutes Stück nähergerückt sein.

Diese Entwicklungsarbeiten wurden durch die Arbeitsgemeinschaft mit Herrn Dr. Zerweck und seinen Mitarbeitern nicht nur, wie erwähnt, hinsichtlich der Bearbeitung der Lösungsmittel, sondern auch bezüglich der Herstellung des Polyacrylnitrils selbst bedeutend gefördert. Das von diesem Werk gelieferte Polyacrylnitril zeigte gegenüber älteren Mustern anderer Herkunft bessere Löslichkeit, welche durch die Wahl der Polymerisationsbedingungen erreicht wurde. Es diente daher vorwiegend für die Entwicklung der neuen Faser. Die im Laufe einiger Jahre in Mainkur hergestellten Mischpolymerisate ermöglichten die Ausdehnung der Arbeiten in dieser Richtung in breitem Umfang und führten ebenfalls zu neuen Resultaten und Fortschritten.

Eingeg. am 3. Januar 1949. [A 201]

<sup>16)</sup> DRP. 728767 v. 13. 7. 1939, I. G. Leverkusen.

# Die Herstellung von Phosphaten als Düngemittel

Von Dr. G. TRÖMEL

Aus dem Max Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Die Kenntnis der Calciumphosphate ist grundlegend für das gesamte Gebiet der Phosphatdüngung. Die an ein Phosphatdüngemittel zu stellenden Forderungen werden entwickelt und die Grundzüge der technischen Verfahren besprochen.

## I. Die wissenschaftlichen Grundlagen

### 1. Einige wichtige Eigenschaften der Calciumphosphate

Versuche, die grundlegenden Eigenschaften der Calciumphosphate festzulegen, stießen auf unerwartete Schwierigkeiten. So war es nicht möglich, einwandfreie Angaben über die Löslichkeit der wichtigsten Verbindung, des tertiären Orthophosphates  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , zu machen. Bei kritischer Durchsicht der Literatur mußte man sogar feststellen, daß es überhaupt zweifelhaft war, ob diese in allen Lehrbüchern beschriebene Verbindung überhaupt jemals schon hergestellt worden sei<sup>1)</sup>. Auch bei den Phosphatdüngemitteln selbst war offensichtlich, daß die lange Zeit als selbstverständlich hingenommenen Ansichten nicht ausreichten, um die chemischen Zusammenhänge befriedigend zu deuten.

J. v. Liebig hatte die Vorstellung entwickelt, daß in den Ausgangsstoffen der Phosphor als schwer lösliches tertiäres Calciumorthophosphat vorläge, welches zu einer leicht löslichen Form aufgeschlossen werden mußte, z. B. mit Säuren (Schwefel- oder Phosphorsäure) zu dem in Wasser gut

löslichen primären Orthophosphat  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Seit etwa 1890 hatten sich jedoch die Kalkphosphat-Schlacken der basischen Stahlerzeugungsverfahren als ausgezeichnete Düngemittel bewährt, obwohl sie praktisch unlöslich sind. Man versuchte diesen Widerspruch dadurch zu beheben, daß man annahm, die Phosphorsäure derartiger in Wasser unlöslicher Verbindungen wäre entsprechend ihrer Löslichkeit in schwachen organischen Säuren durch die Pflanzen aufnehmbar. Als Bewertungsmaßstab für die basischen Phosphatschlacken als Düngemittel hat sich in der Tat eine solche Bestimmung der Löslichkeit<sup>2)</sup> in 2%iger Citronensäure sehr gut bewährt. Zu einer Aufklärung darüber, welche Anforderungen an ein Phosphat zu stellen sind, wenn man damit Pflanzen ernähren will, reichte diese Vorstellung aber nicht aus. Man fand so z. B., daß manche schwer löslichen Phosphate leicht in solchen Säuren aufgelöst werden können, sich aber trotzdem nicht als Düngemittel verwenden lassen. Außerdem zeigte sich, daß bei manchen guten Düngemitteln die Wirkung als Pflanzennährstoff besser durch ihre Löslichkeit in neutralen oder basischen Lösungen (ammoniakalischer Lösung von Ammonicitrat) wiedergegeben wird.

Etwa 1930 setzten systematische Untersuchungen ein, um ganz allgemein die Chemie der Calciumphosphate aufzuklären. Sie brachten sehr bald, insbesondere durch röntgenographische

<sup>1)</sup> Ausführliche Übersicht über die ältere Literatur geben S. Eisenberger, A. Lehrman u. W. D. Turner, Chem. Reviews 26, 257 [1940]. Vgl. auch W. Rathje, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 28, 130–132 [1942].

<sup>2)</sup> Es handelt sich hierbei nicht um die Feststellung einer wirklichen Löslichkeit, d. h. einer Gleichgewichtskonzentration, sondern um die Bestimmung einer Auflösungsgeschwindigkeit, die sehr stark von den Versuchsbedingungen wie Korngröße, Verhältnis Einwaage zu Lösungsmittel, Temperatur usw. abhängig ist.

Untersuchungen Ergebnisse, die gerade für die Düngemittel-erzeugung wesentlich sind. Nachstehend sollen daher die wichtigsten erwähnt werden.

Nach den unabhängig voneinander und von recht verschiedenen Gesichtspunkten aus durchgeführten Untersuchungen von *M. A. Bredig*, *H. H. Franck* und *H. Fuldner*<sup>3)</sup>, *S. B. Hendricks*, *W. L. Hill*, *K. D. Jacob* und *M. E. Jefferson*<sup>4)</sup>, *A. Schleede*, *W. Schmidt* und *H. Kindt*<sup>5)</sup> und *G. Trömel*, *H. Möller* und *F. Körber*<sup>6)</sup> ist nicht wie bis dahin immer angenommen das tertiäre Orthophosphat die schwerst lösliche und beständigste Verbindung, sondern eine Verbindung der Apatitgruppe. Die allgemein als tertiäres Phosphat bezeichneten Fällungen sind Apatit.

Der Apatit ist als Mineral schon seit langem bekannt. Seine Zusammensetzung wird auf Grund der Bestimmung der Kristallstruktur zu  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  bzw.  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  angegeben. Das ist aber wie häufig bei solchen Kristallarten nur bedingt richtig. *S. Eisenberger*, *A. Lehrmann* und *W. D. Turner*<sup>7)</sup> bringen in ihrer kritischen Übersicht über das System  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  zum Ausdruck, daß wir vielmehr mit weitgehender Bildung von Mischkristallen mit Apatit-Struktur rechnen müssen. Das ist leicht verständlich, da, wie *M. A. Bredig*<sup>8)</sup>, *D. McConnell*<sup>7)</sup> und *R. Klement*<sup>9)</sup> gezeigt haben, die Apatit-Struktur gegenüber Veränderungen der chemischen Zusammensetzung bemerkenswert stabil ist. Die Zusammensetzung der Apatit-Phase wird daher häufig beträchtlich schwanken und kann gelegentlich zufällig der des Orthophosphates recht nahe kommen.

Durch Hydrolyse gehen alle Calciumphosphate in Hydroxylapatit über. Dementsprechend liegt in den Rohphosphaten kein tertiäres Phosphat vor, sondern Apatit und zwar meistens als Fluor-Apatit. Von dem Mineral-Apatit unterscheidet sich das Rohphosphat in erster Linie durch die sehr viel geringere Größe der einzelnen Kristalle. Auch die organisch gebildeten Calciumphosphate der Knochen und Zähne erwiesen sich als Apatit<sup>9)</sup>.

Durch die Arbeiten von *W. Rathje*<sup>10)</sup> sind die wichtigsten Eigenschaften der Calciumphosphate und auch einiger anderer schwer löslicher Phosphate wie der von Aluminium und Eisen, die ebenfalls für die Umsetzungen der Düngemittel Bedeutung haben, im Einzelnen noch genauer gekennzeichnet worden. Rein chemisch-analytisch wurde der röntgenographische Befund bestätigt, daß die Fällung des Calciums als Phosphat aus Hydroxylapatit besteht und nicht aus dem tertiären Orthophosphat. Darüber hinaus ist dort zuverlässig angegeben, wie die wichtigsten Verbindungen einwandfrei hergestellt werden können. Für den Hydroxylapatit ist auch die wirkliche Löslichkeit bestimmt worden, d. h. also die Gleichgewichtskonzentration in Berührung mit Wasser. Wie dringend notwendig diese Klarstellung ist, geht besonders daraus hervor, daß selbst heute noch häufig Calciumorthophosphat und Hydroxylapatit nicht unterschieden werden<sup>11)</sup>.

Die Untersuchung der Schmelzgleichgewichte in den kalkreichen Teilen der Systeme  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ <sup>12)</sup> und  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ <sup>13)</sup> brachte andererseits den Nachweis, daß die Verbindung  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  aus der Schmelze sehr gut zu erhalten ist. Durch ein ausgeprägtes Maximum auf der Schmelzpunktkurve (1730°) erweist sie sich im Gegensatz zu dem Verhalten in Gegenwart von Wasser als besonders beständig. Ebenfalls im Widerspruch zu der früheren Auffassung ist die bei höherer Temperatur beständige  $\alpha$ -Modifikation dieser Verbindung sogar als Düngemittel sehr gut geeignet.

Für das Verständnis dieser Systeme ist es sehr wesentlich, daß *M. A. Bredig*<sup>14)</sup> zwischen den Kristallstrukturen der Calciumsilicophosphate, des Calcium-Natriumphosphates  $\text{CaNaPO}_4$

und des Calciumorthosilicates  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  enge Beziehungen festgestellt hat. Da bei hoher Temperatur bei verschiedenen Verbindungen die gleiche hexagonale Struktur ( $\alpha$ -Typ) auftritt, bilden sich weitgehend Mischkristalle mit recht verschiedener Zusammensetzung. In Unkenntnis dieser Zusammenhänge hatte man zunächst geglaubt, mehrere recht kompliziert zusammengesetzte Verbindungen annehmen zu müssen. Durch die genaue Untersuchung der strukturellen Beziehungen ist es dann aber *M. A. Bredig* gelungen, durch Hinweis auf die Mischkristallbildung zu erheblich vereinfachten Ansichten über die Gleichgewichte bei diesen grundlegenden Systemen zu kommen. Für die Zusammensetzung einiger bei hoher Temperatur erzeugten Düngemittel sind diese Ergebnisse sehr wesentlich.

## 2. Die Pflanzenversuche über die Düngewirkung verschiedener Phosphate

Soweit es sich um die Wirkung der Phosphorsäure als Pflanzennährstoff im Vergleich zu den übrigen Pflanzennährstoffen, insbesondere also Stickstoff und Kali handelt, ist durch die Feststellung der Leistung der Phosphorsäure ein gewisser Abschluß erreicht. Unter der Leistung eines Nährstoffes ist die durch 1 kg erzeugte Pflanzenmasse zu verstehen. Notwendigerweise hängt diese Größe von Pflanzenart, Bodenart, Klima usw. ab. Sie kann daher nur aus einer sehr großen Zahl von Versuchen als Durchschnittswert zahlenmäßig erfaßt werden. Auf Grund von rund 20000 in den Jahren 1926 bis 1936 durchgeführten Versuchen kommt *S. Gericke*<sup>15)</sup> zu dem Ergebnis, daß 1 kg von der Pflanze aufgenommene Phosphorsäure bei Getreide 31,5 kg Pflanzenmasse erzeugt. Für Kali ist die entsprechende Leistung 4,1 kg und für Stickstoff 22,5 kg. Auch bei den übrigen landwirtschaftlich wichtigen Pflanzen wie Kartoffeln, Zuckerrüben usw. bestätigt sich, daß die Phosphorsäure die höchste Leistung von allen Nährstoffen besitzt<sup>16)</sup>. Das bedeutet umgekehrt, daß die Erträge am stärksten zurückgehen, wenn nicht genügend Phosphorsäure vorhanden ist. Nach den in ganz Deutschland systematisch durchgeführten Bodenuntersuchungen<sup>17)</sup> waren 1942 nur noch 22% der Böden ausreichend mit Phosphorsäure versorgt. Dies ist besonders ernst, da nach der von *S. Gericke* aufgestellten Phosphorsäure-Bilanz des deutschen Bodens selbst die in den letzten Friedensjahren durchgeführte Art der Düngung mit Phosphorsäure nicht hat verhindern können, daß der Boden an aufnehmbare Phosphorsäure verarmt<sup>18)</sup>. Entsprechendes gilt auch für andere Länder, z. B. die USA.

Weiter sind viele Düngeversuche durchgeführt worden, um die Wirkung der einzelnen Phosphate auf die Pflanzen festzustellen. Bei den in großen Mengen benutzten Phosphaten wie Superphosphat, Thomaspophosphat usw., deren Wirkung als Düngemittel unbestritten ist, handelte es sich darum zu prüfen, ob noch grundsätzliche Unterschiede zu erkennen seien. Derartige Vergleichsversuche, in letzter Zeit meistens im Zusammenhang mit der Prüfung neu vorgeschlagener Düngemittel durchgeführt<sup>19)</sup>, haben ergeben, daß diese Phosphate trotz ihrer großen chemischen Verschiedenheit im großen und ganzen gleich hohe Erträge bewirken. Wohl ergeben sich aus dem Zusammenwirken von Nebenbestandteilen (Kalkgehalt), Bodenart, Pflanzen usw. jeweils besondere Wirkungen, die bei der Anwendung im einzelnen berücksichtigt werden müssen. Die nach den alten Anschauungen wegen der grundsätzlichen Unterschiede in der Löslichkeit im Wasser zu erwartenden verschiedenen Wirkungen sind aber in keiner Weise zu erkennen.

Ebenso gilt, daß auch die chemisch ganz anders gebauten organischen Phosphor-Verbindungen bei Düngeversuchen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den hauptsächlich benutzten Phosphaten zeigen. *S. Gericke*<sup>20)</sup> konnte dies für die im Stallmist enthaltene Phosphorsäure nachweisen. Auch für organische Phosphate wie Calcium-Glycerinphosphat und

<sup>3)</sup> Z. Elektrochem. 38, 158–64 [1932], 39, 959–969 [1933].

<sup>4)</sup> Ind. Engng. Chem. 23, 1413–18 [1931].

<sup>5)</sup> Z. Elektrochem. 38, 633–641 [1932].

<sup>6)</sup> G. Trömel, Z. physikal. Chem. A 158, 422–433 [1932]; Mittel. K.W.I. Eisenforsch. 14, 25–36 [1932]; G. Trömel, H. Möller, Z. anorg. Chem. 206, 227–240 [1932]; F. Körber, G. Trömel, Z. Elektrochem. 38, 578–582 [1932].

<sup>7)</sup> Amer. Mineralogist. 23, 1 [1938].

<sup>8)</sup> Naturwiss. 21, 662 [1933].

<sup>9)</sup> R. Klement, G. Trömel, Klin. Wschr. 12, 292–294 [1933].

<sup>10)</sup> Zur Kenntnis der Phosphate I–VI. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 12, 121–128 [1939]; 28, 129–159 [1942]; Ber. dtsh. Chem. Ges. 74, 342–362 u. 546–552 [1941].

<sup>11)</sup> W. H. MacIntire, „Precipitated Tricalcium Phosphates“, Ind. Engng. Chem. 36, 547–552 [1944]; 37, 164–169 [1945]; W. Westly, „Abriß der Speisewasseraufbereitung“, diese Ztschr. B 20, 4 [1948].

<sup>12)</sup> G. Trömel, Mittel. K.W.I. Eisenforsch. 14, 25–36 [1932].

<sup>13)</sup> G. Trömel, H. J. Harkort, W. Hotop, Z. anorg. Chem. 256, 253–72 [1948].

<sup>14)</sup> M. A. Bredig, H. H. Franck, ebenda 230, 1 [1936]; M. A. Bredig, H. H. Franck, E. Kauert, ebenda 237, 49 [1938]; M. A. Bredig, J. phys. Chem. 46, 747–764 [1942]; 49, 537–553 [1945]; Amer. Mineralogist 28, 594–601 [1943].

<sup>15)</sup> Phosphorsäure 8, 64–95 [1939]; Forschungsdienst 9, 65–70 [1940]; Z. Pflanzenernähr. Dng. Bodenk. 40, 237–68 [1948].

<sup>16)</sup> O. Lemmermann, Z. Pflanzenernähr. Dng. Bodenk. 39, 101 [1947].

<sup>17)</sup> Vgl. die Zusammenstellung der bis 1940 vorliegenden Ergebnisse durch L. Schmitt, Superphosphat, Sonderheft 1941, ebenso S. Gericke, Z. Pflanzenernähr. Dng., Bodenk. 40, 240 [1948].

<sup>18)</sup> S. Gericke, Phosphorsäure 11, 41–70 [1942].

<sup>19)</sup> Vgl. z. B. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 32, 86–105 [1943].

<sup>20)</sup> Ebenda 31, 138–184 [1943].

Calcium-Gluconphosphat<sup>21)</sup> und anorganische Phosphate wie die Natrium- und Calciummetaphosphate<sup>22)</sup> ergaben die Düngungsversuche praktisch die gleiche Wirkung wie die in den wichtigsten Handelsdüngern enthaltenen Phosphate, obwohl sie sich in reinen wäßrigen Lösungen erheblich anders verhalten. Insbesondere bilden sie mit Calcium-Ionen keine unlöslichen Verbindungen. Man war daher zunächst geneigt anzunehmen, daß sie im Boden besonders gut von den Pflanzen aufgenommen werden könnten.

Andererseits gibt es doch Phosphate, die zumindestens nicht allgemein geeignet sind, die Pflanzen mit Phosphorsäure zu versorgen. Das sind insbesondere die Rohphosphate, die gegenüber den Düngephosphaten am stärksten abfallen<sup>23)</sup>. Nur auf saurem Hochmoor kann Rohphosphat befriedigend wirken, wenn es weicher ist und vorher feingemahlen wird. Aber auch das Knochenmehl oder gar die Knochenasche bleiben bereits erheblich hinter den anderen Phosphaten zurück. Nur auf kalkarmen, sauren Böden kann das Knochenmehl befriedigend wirken<sup>24)</sup>. Da diese Phosphate gar nicht so sehr viel anders zusammengesetzt sind als etwa die basischen Schlacken, war dies nach den früheren Anschauungen unverständlich. Deswegen haben die Bemühungen eigentlich nie aufgehört, die Rohphosphate unmittelbar als Düngemittel zu benutzen. Diese Versuche, den chemischen Aufschluß einzusparen, sind natürlich in wirtschaftlich bedrängten Zeiten besonders lebhaft. Die oben geschilderten Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchungen geben nun die Möglichkeit, die hier vorliegenden Zusammenhänge besser zu verstehen.

### 3. Anforderungen an ein Phosphat zur Pflanzenernährung

Es liegt nahe, wenn man die durch die Pflanzenversuche festgestellten Unterschiede in der Wirkung der verschiedenen Phosphate deuten will, von reinen wäßrigen Lösungen auszugehen und die dort geltenden Beziehungen auf die Bedingungen in den Böden zu übertragen. Das haben insbesondere W. Rathje<sup>25)</sup> und S. Gericke<sup>26)</sup> unternommen. Unter Benutzung der von ihnen klargelegten Zusammenhänge ergibt sich folgendes Bild.

Der Apatit nimmt unter den Phosphaten in der Wirkung auf die Pflanzen eine Sonderstellung ein. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß diese Verbindung unter den gewöhnlich im Boden vorliegenden Bedingungen von allen Phosphaten am stabilsten ist. Sie bleibt daher dort unverändert und kann nur soviel Phosphorsäure an die Bodenlösung, aus der sich die Pflanzen ernähren, abgeben, wie dem Gleichgewicht entspricht. Die höchstmögliche Konzentration an Phosphorsäure ist die sehr niedrige des Lösungsgleichgewichtes zwischen Apatit und Wasser. Ob nun auch nur dieser Gehalt in verhältnismäßig kurzer Zeit erreicht wird und aufrecht erhalten werden kann, wenn die Pflanzen Phosphorsäure aus der Bodenlösung entnehmen, hängt von der Reaktionsfähigkeit des Apatits ab. Diese ist in erster Linie je nach der Kristallitgröße außerordentlich verschieden. Die sichtbaren Apatitkristalle reagieren praktisch überhaupt nicht. Auch die submikroskopischen Kristalle, die in den Rohphosphaten röntgenographisch nachzuweisen sind, verhalten sich noch sehr träge. Lediglich die sogenannten weicherigen Rohphosphate lassen eine gewisse Reaktionsmöglichkeit erkennen. Selbst die Knochenmehle, bei denen aus der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen zu erkennen ist, daß die Apatitkristalle wieder erheblich kleiner sind ( $\sim 10^{-6}$  cm), scheinen langsam Phosphorsäure an die Lösung abzugeben. Insgesamt läßt sich daher sagen, daß wir bei Zugabe von kristallinem Apatit zum Boden nur mit recht beschränkten Reaktionsmöglichkeiten und dementsprechend geringer Düngewirkung rechnen können.

Anders wird es dagegen sein, wenn wir mit irgendwelchen vom Apatit verschiedenen Phosphaten düngen. Diese sind alle im Gleichgewicht mit Wasser viel weniger stabil. Sie müssen sich daher, seien sie sauer oder basisch, wasserlöslich oder nicht, so lange umbilden, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Im kalkhaltigen Boden sollte sich vorzugsweise Apatit bilden. In sauren Böden können es daneben auch Eisen- und Aluminiumphosphate sein. Die sauren Phosphate müssen bei diesem Vorgang basische Bestandteile aufnehmen, die basischen dagegen Kalk abspalten. Bei dem  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , dem Hauptbestandteil des Superphosphates, ist das ein Vorgang, der den bekannten Fällungsreaktionen oder der Hydrolyse in der wäßrigen Lösung entspricht. Bei den Calciumsilicophosphaten,

wie sie in den basischen Phosphatdüngemitteln vorliegen, ist diese Umsetzung mit Wasser etwa mit der Hydratisierung der kalkreichen Calciumsilicate bzw. Calciumaluminat zu vergleichen. Die neu gebildete stabile Form der Phosphorsäure wird bei der geringen Krystallisationsfähigkeit der in Frage kommenden Verbindungen in nahezu kolloidaler Verteilung im Boden entstehen<sup>27)</sup> und damit, so lange sie nicht krystallisiert, verhältnismäßig gut reaktionsfähig sein. Der Phosphatgehalt der Bodenlösung wird daher sehr schnell den Gleichgewichtswert erreichen. So lange nicht durch Alterung (Entwässerung, Vergrößerung der Kristallite usw.) die Reaktionsfähigkeit des neu gebildeten stabilen Phosphates vermindert wird, kann auch die durch die Pflanzen entnommene Phosphorsäure rasch nachgeliefert werden.

Je nachdem, ob das Düngephosphat durch Wasser wirklich gelöst oder nur umgebildet und zersetzt wird, muß die Reaktion im Boden verschieden verlaufen. Ein wasserlösliches Phosphat wird im allgemeinen schnell aufgelöst und die Lösung setzt sich mit dem Boden sehr schnell zu der stabilsten Verbindung um. Ist das Phosphat dagegen wie die basischen Silicophosphate nur durch Wasser zersetzlich, so wird sehr viel mehr Wasser gebraucht und der Vorgang läuft viel langsamer ab. Auf längere Zeit steht daher immer neugebildetes Bodenphosphat zur Verfügung. Außerdem wirkt bei den Silicophosphaten die gleichzeitig entstehende Kieselsäure der Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit des neu gebildeten Phosphates zumindest entgegen. Teilweise vermutet man sogar noch weitergehende günstige Wirkungen auf die Löslichkeit der Phosphorsäure selbst.

Trotz dieser in vieler Hinsicht befriedigenden Übereinstimmung zwischen Anschauung und tatsächlichem Verhalten der verschiedenen Düngephosphate scheinen doch noch Widersprüche zu bestehen. Wie W. Laatsch<sup>28)</sup> zeigt, ist im Boden die zuerst von S. Mattson<sup>29)</sup>, R. Bradfield<sup>30)</sup> u. a. festgestellte Adsorption von Phosphat-Ionen durch die Bodenkolloide so entscheidend, daß auch bei kalkhaltigen Tönen bzw. Böden überhaupt kein Apatit gebildet wird, wie es nach den Feststellungen in den wäßrigen Lösungen eigentlich zu erwarten wäre. Das heißt also, daß im Boden die Phosphorsäure doch nicht als Apatit am stabilsten ist. Die Adsorption durch organische und anorganische Kolloide ist vielmehr noch bevorzugt. Die Ansicht über die Umsetzungen im Boden wird dadurch aber nicht grundsätzlich geändert. Es ist nicht ausschlaggebend, ob die Salzbildung als Apatit oder die Adsorption den stabilsten Zustand ergibt. Wenn die absorbierte Phosphorsäure am stabilsten ist, d. h. also im Gleichgewicht mit den absorbierten Kolloiden die niedrigste Konzentration an  $\text{P}_2\text{O}_5$  in der Bodenlösung vorhanden sein kann, dann müßte sich grundsätzlich auch der dem Boden zugesetzte Apatit umsetzen. Wegen seiner geringen Reaktionsfähigkeit dürfte das jedoch praktisch keine Bedeutung haben. Erst wenn durch einen recht niedrigen pH-Wert des Bodens die Auflösung des Apatits beschleunigt wird, kann diese Umsetzung bemerkbar werden.

Auf die Frage, wann ein Phosphat als Düngemittel geeignet ist, läßt sich nunmehr eine Antwort geben. Entscheidend ist, daß das Phosphat genügend reaktionsfähig ist, um im Boden die dem Gleichgewicht entsprechende Konzentration an Phosphorsäure in der Bodenlösung einzustellen und auch bei Verbrauch durch die Pflanzen aufrecht zu erhalten. Die Lage dieses Gleichgewichtes, also die Höhe der Phosphat-Konzentration, hängt sowohl von der Art des Bodens, als auch von dem zur Düngung benutzten Phosphat ab. Das Phosphat kann durch seine Nebenbestandteile, z. B.  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , auf das Gleichgewicht einwirken. Auch die Pflanzen selbst sind in der Lage, durch ihre Wurzelausscheidungen zumindest örtlich und vorübergehend das Gleichgewicht zu beeinflussen. Im großen und ganzen sind wir aber bei der Ernährung der Pflanzen auf den durch die Art des Bodens bedingten niedrigen Phosphat-Gehalt der Bodenlösung angewiesen. Die Pflanzen scheinen mit diesen Konzentrationen auszukommen<sup>31)</sup>. Immerhin wird es sehr angebracht sein, den häufig vermuteten Erhöhungen der Gleichgewichtskonzentration durch kolloidale Kieselsäure und Humussäure nachzugehen.

Diese unvermeidlichen Umsetzungen des zugesetzten Phosphates mit dem Boden führen dazu, daß jedes Phosphat in längerer oder kürzerer Zeit festgelegt wird. Das ist die Ursache dafür, daß die Düngephosphate nur schlecht ausgenutzt werden können. Die Pflanzen nehmen von der dem Boden zugesetzten Phosphorsäure tatsächlich nur etwa 10% (Getreide, Kartoffeln) bis höchstens 34% (Wiesenheu) auf. Bei sehr an Phosphorsäure verarmten Böden ist es sogar möglich, daß erst sehr große Mengen an Phosphaten zugesetzt werden müssen, ehe überhaupt ein Teil für die Pflanzen verfügbar ist<sup>32)</sup>.

Nunmehr ist es auch klar, daß die Rohphosphate aufgeschlossen werden müssen. Sie sind so lange als Phosphatdüngemittel

<sup>21)</sup> K. Scharrer, R. Schreiber, ebenda 28, 81–92 [1942].

<sup>22)</sup> Na-Metaphosphat: C. Krügel, C. Dreyspring, F. Heinrich, Superphosphate 10, 141–48 u. 161–65 [1937]; Ca-Metaphosphat: K. D. Jacob, W. H. Rose, J. agric. Res. 61, 539–60 [1940]. Während d. Druckes erschien W. H. Behrens, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 43, 243 [1949]. Obwohl Na-Tri-Metaphosphat von den verschiedenen Böden zunächst sehr viel weniger festgelegt wurde, war die Düngewirkung nicht günstiger als die von Orthophosphat.

<sup>23)</sup> F. Giesecke, G. Michael, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 25, 34–36 [1941]; Vgl. auch S. Gericke, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 40, 261 [1948].

<sup>24)</sup> L. Gsiger, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 16, 210–229 [1940].

<sup>25)</sup> Ebenda 28, 129–159 [1942].

<sup>26)</sup> Diese Ztschr. A 60, 98/99 [1948].

<sup>27)</sup> G. Trömel, H. Möller, Z. anorg. Chem. 206, 227–240 [1932]; W. Rathje, Ber. dtsh. Chem. Ges. 74, 546–552 [1941].

<sup>28)</sup> Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 23, 17–30 [1941].

<sup>29)</sup> Soil. Sci. 32, 343–365 [1931].

<sup>30)</sup> R. Bradfield, G. Scarseth, J. G. Steele, Trans. 3 Intern. Congr. Soil. Sci. London 1, 74–75 [1935].

<sup>31)</sup> W. Rathje, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 28, 150–152 [1942].

<sup>32)</sup> S. Gericke, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 40, 245 [1948].

ungeeignet, als die Phosphorsäure noch als Apatit in ihnen vorliegt. Es ist daher bereits gelegentlich ausgesprochen worden, daß die chemische Bedeutung des Aufschlusses der Rohphosphate darin liegt, die Apatitstruktur zu zerstören<sup>33)</sup>. Obwohl damit gegenüber der alten Anschauung von der Umwandlung des schwer löslichen Calciumphosphates in eine gut lösliche Verbindung bereits ein erheblicher Fortschritt erzielt war, konnte diese nur negative Deutung des Aufschlusses noch nicht vollständig befriedigen. Es fehlte die jetzt gegebene Klarstellung, welche Eigenschaften ein aufgeschlossenes Phosphat tatsächlich besitzen muß, damit man damit düngen kann.

In Bezug auf die aufzuschließenden Rohstoffe kann die Deutung des Aufschlusses auch noch etwas verallgemeinert werden. Nicht nur in den Rohphosphaten, sondern auch in den anderen in Betracht kommenden Rohstoffen, also den phosphorhaltigen Eisenerzen und den Knochen liegt die Phosphorsäure als Apatit vor. Bei einigen sehr wichtigen Eisenerzen, insbesondere den schwedischen, ist es schon lange bekannt, daß neben Magnetit Apatit auftritt. Teilweise kann der Apatit sogar abgetrennt werden<sup>34)</sup>. Aber auch in sedimentären Erzen haben wir röntgenographisch Apatit nachweisen können, wie z. B. in dem Erz von Groß-Bülten, bei dem die Anreicherung des Phosphates in Knollenform ebenfalls schon lange bekannt ist<sup>35)</sup>. Gelegentlich wird allerdings auch Eisenphosphat als Vivianit beschrieben. Das Calciumphosphat scheint aber in den Eisenerzen weit zu überwiegen. Wir können daher sagen, daß praktisch alle Phosphatdüngemittel aus Apatit hergestellt werden.

Somit können die verschiedenen Rohstoffe und die chemisch zunächst so sehr unterschiedlichen Aufschlußverfahren einheitlich beurteilt werden. Die Veränderung gegenüber der früheren Betrachtungsweise zeigt sich am deutlichsten in der Beurteilung des Fluors, das in allen Rohphosphaten und phosphorhaltigen Erzen enthalten ist. Früher wurde es als unwichtiger Nebenbestandteil angesehen und bei der Analyse häufig überhaupt nicht bestimmt. Heute weiß man dagegen, daß gerade das Fluor entscheidend für die Stabilität des Apatits ist. Bei den verschiedenen Aufschlußverfahren spielt es daher eine große Rolle, wie sich das Fluor verhält. Darauf wird bei der Besprechung der Grundzüge der einzelnen technischen Verfahren noch einzugehen sein.

## II. Die Grundzüge der technischen Verfahren zur Erzeugung von Phosphatdüngemitteln

Die wissenschaftlichen Untersuchungen wirkten sich sehr bald in Bemühungen aus, die technischen Verfahren zur Herstellung von Phosphatdüngemitteln weiter zu entwickeln. Unabhängig voneinander war das in erster Linie in den USA und in Deutschland der Fall. In den USA werden die Arbeiten sehr stark davon bestimmt, daß dort sehr große Vorkommen von Rohphosphat vorhanden sind, die man gerne weitgehend ausnutzen möchte. Vorzugsweise strebt man dabei die Erzeugung solcher Düngemittel an, die möglichst hohe Gehalte an Phosphorsäure besitzen. In Deutschland sind sehr viele saure Böden vorhanden und daher ist die Erzeugung kalkhaltiger Düngemittel besonders erwünscht. Außerdem wird das Gebiet der Phosphatdüngemittel sehr stark durch die engen technischen und wirtschaftlichen Zusammenhänge mit der Stahlerzeugung bestimmt. In Zeiten geringer Stahlerzeugung ist dann stets der Wunsch vorhanden, Phosphatdüngemittel zu erzeugen, die in ihren Eigenschaften möglichst weitgehend den basischen Phosphatschlacken entsprechen.

Heute ist als Folge des Krieges die Stahlerzeugung wieder sehr gering. Andererseits ist wegen der bereits während des Krieges viel zu geringen Düngung der Bedarf der Landwirtschaft außerordentlich groß. Es werden daher häufig neue Pläne für die Herstellung von Phosphatdüngemitteln gemacht. Um diese besser beurteilen zu können, ist es zweckmäßig den bisher erreichten Stand zusammenzufassen. Das ist besonders notwendig, weil in Deutschland die Entwicklungsarbeit auf diesem Gebiet durch den Krieg nahezu vollständig unterbrochen worden ist.

<sup>33)</sup> J. H. Waihall, G. L. Bridger, Ind. Engng. Chem. 35, 774 [1943]; A. A. Sanfourche, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223, 1178–80 [1946].

<sup>34)</sup> Vgl. z. B. W. Luyken, E. Bierbrauer, „Gewinnung von Apatit aus Schlichabfällen“, Mittell. K.W.I. f. Eisenforsch. 10, 317–321 [1928].

<sup>35)</sup> Gmelin Handb. Anorg. Chem. 8. Auflage Eisen A 5 73.

Auch die Veröffentlichung der Ergebnisse ist häufig unterblieben. In den USA ist dagegen die Arbeit sehr viel weniger behindert worden.

Wie bereits ausgeführt, besteht der Aufschluß der Rohphosphate darin, daß der Apatit in ein reaktionsfähiges Phosphat übergeführt wird. Je nach den im Einzelnen gewünschten Eigenschaften des zu erzeugenden Phosphates hat man dabei recht verschiedenartige Möglichkeiten. Zur einheitlichen Betrachtung soll bei den einzelnen Arbeitsweisen neben den Umsetzungen der Phosphate selbst das Verhalten des Fluors während des Aufschlusses gekennzeichnet werden.

### 1. Aufschluß mit Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure usw.)

Wenn Rohphosphat mit Säure gemischt wird, wird der Apatit vollständig zerstört. Der größte Teil des Kalkes wird als Salz der zugesetzten Säure gebunden, z. B. als  $\text{CaSO}_4$ . Die Phosphorsäure liegt als  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  und teilweise frei als  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vor. Das Fluor wird im wesentlichen in  $\text{SiF}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  übergeführt und zum Teil verflüchtigt<sup>36)</sup>. Über den bei der Fabrikation des Superphosphates erreichten Stand gibt H. Stevinius-Nielsen<sup>37)</sup> eine zusammenfassende Darstellung. Wenn man konzentrierte Düngemittel erzeugen will, kann man Phosphorsäure benutzen. Diese muß vorher aus Rohphosphaten erzeugt werden entweder durch Aufschluß mit Schwefelsäure oder durch Reduktion. Sehr häufig wird auch vorgeschlagen, mit Salpetersäure aufzuschließen<sup>38)</sup>. Eine technische Erzeugung dieser Art ist bisher noch nicht bekannt geworden. Ganz überwiegend wird – durch wirtschaftliche Zusammenhänge bedingt – Schwefelsäure benutzt. Die in großen Mengen beim Rösten vieler Erze (Pyrit, Zinkblende) anfallende Schwefelsäure kann auf diese Weise am leichtesten verwertet werden.

### 2. Aufschluß durch Glühen oder Schmelzen

Die Versuche, Rohphosphate durch Erhitzen auf hohe Temperaturen entweder allein oder mit den verschiedenartigsten Zuschlägen aufzuschließen, reichen sehr weit zurück. Bereits J. von Liebig hat praktisch gleichzeitig mit der Anregung zur Herstellung von Superphosphat die ersten derartigen Versuche durchgeführt. Nachdem heute auf diesem Gebiet ein gewisser Abschluß erreicht worden ist, kann man zwei Gruppen von Arbeitsweisen unterscheiden, je nach dem, ob mit oder ohne vollständige Entfernung des Fluors gearbeitet wird.

#### a) Aufschluß mit Entfernung des Fluors

Über die grundlegenden Vorgänge bei dieser Arbeitsweise ist in den umfassenden Arbeiten von D. S. Reynolds, K. D. Jacob, H. L. Marshall und L. F. Rader<sup>39)</sup> berichtet worden, auf Grund von Versuchen mit den wichtigsten Rohphosphaten. Entsprechende Versuche mit reinen synthetischen Apatiten haben G. Trömel und W. Ehrenberg<sup>40)</sup> durchgeführt. Dabei wird die Phosphorsäure aufgeschlossen, sobald das Fluor durch Reaktion des Fluorapatits mit Wasserdampf und Kieselsäure praktisch vollständig als Fluorwasserstoff verflüchtigt ist. Es sind dafür Temperaturen von mehr als 1300° nötig, bei denen die Gefahr beträchtlich ist, daß diese im wesentlichen von einer großen Oberfläche abhängige Umsetzung durch Sintern der Mischung behindert wird. Erst wenn soviel Fluor entfernt ist, daß weniger als ein Atom Fluor, bezogen auf den Apatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  vorhanden ist, wird die Phosphorsäure in eine für die Pflanzen verfügbare Form übergeführt. Es bildet sich die bei hoher Temperatur stabile  $\alpha$ -Form von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , die mit  $\text{SiO}_2$  Mischkristalle bildet, wie nach der Untersuchung des Systems  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ <sup>41)</sup> zu erwarten war. K. D. Jacob, F. N. Ward, W. L. Hill und C. Pinkerton<sup>41)</sup> bezeichnen daher die nach verschiedenen Arbeitsweisen aus Rohphosphat durch Erhitzen in Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erzeugten Düngemittel zusammenfassend als „Alpha-Phosphat“.

<sup>36)</sup> K. D. Jacob, H. L. Marshall, D. S. Reynolds, T. H. Tremearne, Ind. Engng. Chem. 34, 722–728 [1942].

<sup>37)</sup> „Über die moderne Chemie der Fabrikation von Superphosphat“, Ingeniörvidensk. Skr. 1943, 3–15; diese Ztschr. 56, 175 [1943].

<sup>38)</sup> Z. B. S. J. Wolfkovich, A. J. Loghinova, C. R. Acad. Sci. URSS 53, 725–728 [1946].

<sup>39)</sup> Ind. Engng. Chem. 26, 406 [1934]; 27, 87 u. 205 [1935]; 28, 678 [1936].

<sup>40)</sup> Z. anorg. Chem. 241, 107–114 [1939].

<sup>41)</sup> J. Assoc. off. agric. Chemists 30, 529–548 [1947].

Wenn man diesen im Laboratorium in kleinen Mengen recht glatt durchführbaren Aufschluß auf technische Bedingungen etwa im Drehrohrofen übertragen will, so stößt man auf sehr große Schwierigkeiten, wie immer wieder durchgeführte Versuche im technischen oder halbertechnischen Maßstab gezeigt haben. Nach kurzem Betrieb sintert die Mischung selbst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen so stark, daß die Fluor-Austreibung und damit der Aufschluß aufhört und außerdem der Drehrohrofen nicht mehr betrieben werden kann. Es wird zwar immer einmal wieder berichtet, daß es gelungen sei, diesen Glühaufschluß technisch durchzuführen. Dann hat es sich aber immer darum gehandelt, daß bei sehr geringem Durchsatz und durch hohe Zuschläge an Kieselsäure zur Erhöhung des Schmelzpunktes die Neigung zum Sintern etwas zurückgedrängt werden kann. Wenn dann noch für recht langes Verweilen des Gutes bei hoher Temperatur gesorgt wird, ist es möglich, gut aufgeschlossenes Phosphat zu erzielen. Für die Herstellung von Phosphatdüngemitteln sind das aber wirtschaftlich wegen der hohen Brennstoffkosten und der geringen Ausnutzung der Anlage nicht tragbare Bedingungen. Dagegen mag es möglich sein, Phosphat als Zusatz zum Futter von Tieren auf diese Weise zu erzeugen.

Bei unseren eigenen Versuchen über den Glühaufschluß der Phosphate waren wir ohne Kenntnis der Arbeiten von *H. L. Marshal*, *K. D. Jacob* usw. praktisch gleichzeitig zu denselben Ergebnissen über die ablaufende Fluor-Verflüchtigung und über den entscheidenden Einfluß des Wasserdampfes gekommen. Wir hatten aber von vornherein unsere Aufmerksamkeit sehr stark auf die technischen Schwierigkeiten gerichtet. Da es uns wünschenswert schien, daß das gewonnene Düngemittel möglichst ähnliche Eigenschaften wie die basischen Phosphatschlacken besitzt, insbesondere also viel Kalk enthält, haben wir die Fluor-Austreibung aus den wichtigsten Rohphosphaten bei gleichzeitigem Zusatz von Kalk bzw. Kalkstein untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß auf diese Weise bei bestimmten Zusammensetzungen der Aufschluß erheblich erleichtert wird. Das Verhältnis von Kalk zu Phosphorsäure und zu Kieselsäure muß so eingestellt werden, daß sich die auf dem Schnitt  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  im ternären System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  auftretenden Mischkristalle der Phase „R“ bilden können<sup>42)</sup>. Die bei diesen Versuchen im halbertechnischen Maßstab erzeugten Düngemittel wurden von *S. Gericke*<sup>43)</sup> auf ihre Düngewirkung geprüft. Ähnliche Aufschluß-Versuche, bei denen an Stelle von Kalk Calciumsulfat verwendet wurde, so daß gleichzeitig noch  $\text{SO}_2$ -haltige Gase gewonnen werden, hat *H. Huber* durchgeführt. Normales Superphosphat wurde in einem Drehrohrofen geglüht. Dabei wird das Fluor sehr glatt vollständig entfernt. Es bilden sich  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{SO}_2$ , das in den Abgasen wieder zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verarbeitet werden kann. Ebenso wurde Calciumsulfat und Kieselsäure geglüht, wobei neben einem Düngemittel noch  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen wird<sup>44)</sup>.

Durch den beschriebenen Zusatz von Kalk werden die Schwierigkeiten bei der technischen Durchführung dieses Glühaufschlusses jedoch nicht vollständig überwunden. Da die Verflüchtigung des Fluors sehr stark temperaturabhängig ist, wird in den kontinuierlich arbeitenden technischen Öfen das in der heißesten Zone ausgetriebene Fluor in den kälteren Teilen zu einem erheblichen Teil wieder aufgenommen. Dieser Kreislauf des Fluors ist in allen technischen Öfen unvermeidlich, in denen wegen der möglichst weitgehenden Ausnutzung der Heizgase die Abgase zur Vorwärmung mit dem noch kalten Aufgabegut in enge Berührung gebracht werden. Auf diese Weise erhöht sich der Fluor-Gehalt der zu erhaltenden Mischung. Da dadurch gleichzeitig der Schmelzpunkt erniedrigt wird, sintert das Phosphat sehr stark oder schmilzt sogar teilweise. Es ist daher unmöglich, Öfen, die nur auf gesintertes Gut eingerichtet sind, in dieser Weise zu betreiben.

Wir haben bei unseren Entwicklungsarbeiten versucht, diese Schwierigkeiten bei der technischen Durchführung der Fluor-Verflüchtigung dadurch zu überwinden, daß wir die Bewegung der Gase in den technischen Öfen ändern. Wir haben z. B. vorgeschlagen, bei der kontinuierlichen Arbeitsweise entweder das Material und die Heizgase in der gleichen Richtung zu bewegen oder aber bei den üblichen, wärmewirtschaftlich günstigeren Gegenstromanordnungen in den kälteren Teilen des Ofens das Material nur indirekt mit den fluorhaltigen heißen Gasen vorzuwärmen<sup>45)</sup>.

Wenn man sich von vornherein darauf einstellt, daß das Phosphat schmilzt, dann liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Fluor-Entfernung etwas günstiger. Daher ist auch der Weg zur technischen Erzeugung von Phosphatdüngemitteln durch Übergang vom Sintern zum Schmelzen gesucht worden. *K. L. Elmore*, *E. O. Huffmann* und *W. W. Wolf*<sup>46)</sup> beschreiben die Bedingungen, unter denen im Laboratorium das Fluor aus Phosphatschmelzen entfernt werden kann. *H. A. Curtis*, *A. M. Miller* und *R. H. Newton*<sup>47)</sup> berichten über Versuche mit verschiedenen Arten von Öfen, die z. T. elektrisch, zum Teil mit Öl bzw. Gas geheizt wurden. Die Schwierigkeiten sowohl hinsichtlich des feuerfesten Materials als auch des Energieverbrauches erwiesen sich als recht beträchtlich. Nunmehr scheint aber durch die von *T. P. Hignett* und *T. N. Hubbuck*<sup>48)</sup> beschriebene Entwicklung eines mit Öl oder mit Gas beheizten Schachtofens zur Erzeugung von „geschmolzenem Tricalciumphosphat“ ein gewisser Abschluß der Entwicklung erreicht zu sein. Die Gegensätzlichkeit zwischen wirtschaftlicher Ausnutzung des Brennstoffes und guter Verflüchtigung des Fluors ist aber auch hier immer noch deutlich zu erkennen. Man begnügt sich daher damit, den Fluor-Gehalt auf weniger als 0,4% zu erniedrigen, obwohl dann die Löslichkeit in 2%iger Citronensäure noch nicht voll befriedigen kann. Phosphat mit weniger als 0,1% Fluor wurde erst durch zweimaliges Schmelzen bei naturgemäß höherem Brennstoffverbrauch als Futterkalk erzeugt.

#### b) Der Aufschluß ohne Fluor-Verflüchtigung

In Anbetracht der großen Schwierigkeiten, die die praktisch restlose Verflüchtigung des Fluors bereitet, müssen die Verfahren, bei denen das Fluor nicht oder wenigstens nicht so vollständig entfernt werden muß, auf den ersten Blick sehr viel vorteilhafter erscheinen. Leider ist es aber so, daß die erforderlichen Bedingungen, wie etwa die Zusätze an Soda, die Verfahren wirtschaftlich so belasten, daß sie bisher nicht allgemein angewendet werden können.

Der Aufschluß von Rohphosphaten durch Glühen mit Sand und Soda vorzugsweise im Drehrohrofen ist das einzige Verfahren dieser Art, das sich in technischem Maßstab durchgesetzt hat. Es ist während und nach dem ersten Weltkrieg von *A. Messerschmitt*<sup>49)</sup> entwickelt worden. Es hat sich als „Rhenania-Phosphat“ sehr gut bewährt, wenngleich es mengenmäßig gegenüber dem Thomasphosphat und dem Superphosphat zurücktritt. Seine Erzeugung ist jetzt aber etwas vergrößert worden, um den Mangel an Phosphatdüngemitteln zu mildern. Der technische Erfolg dieser Arbeitsweise beruht darauf, daß hierbei der Apatit zerstört wird, obwohl das Fluor im Enderzeugnis noch zum größten Teil enthalten ist. Die Phosphorsäure liegt als Natrium-calcium-silicophosphat vor und zwar als Mischkristall mit den von *M. A. Bredig*<sup>50)</sup> erforschten Strukturen der Modifikationen der Verbindungen  $\text{A}_2\text{XO}_4$ . Über die Bindung des Fluors sind noch keine genauen Feststellungen bekannt geworden, da die Gleichgewichte der in Betracht kommenden Systeme noch nicht untersucht worden sind. Es liegt nahe anzunehmen, daß es als Natriumfluorid gebunden ist. Da aber  $\text{NaF}$  in der Schmelze mit Phosphaten leicht Fluoro-phosphate wie z. B.  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  bildet, die wegen der kristallchemischen Gleichwertigkeit von Sauerstoff und Fluor in ihrer Struktur den Verbindungen  $\text{A}_2\text{XO}_4$  entsprechen, ist es möglich, daß das Fluor

<sup>42)</sup> DRP. 716559 (27. 8. 1935). Dort sind die Mischkristalle irrtümlich noch als Verbindungen  $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$  bzw.  $16\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SiO}_2$  bezeichnet.

<sup>43)</sup> Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk., im Druck.

<sup>44)</sup> DRP. 681644 Chem. Werke Albert (*H. Huber*), (16. 4. 1937). Chemiker-Ztg. 61, 22 [1940]. Die Reaktionen beim Glühen von Superphosphat sind eingehend untersucht worden von *E. J. Fox* u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. 38, 329, [1946] und von *W. L. Hill* u. Mitarb., ebenda, 39, 1667 [1947].

<sup>45)</sup> DRP. 663460 (10. 2. 1934); DRP. 668816 (16. 8. 1934). Vgl. dazu auch DRP. 699313 der Bayrischen Stickstoffwerke (*F. Kaess*) u. DRP. 703443 u. 708177 der Lonza-Werke (*E. Luscher*).

<sup>46)</sup> Ind. Engng. Chem. 34, 40–48 [1942].

<sup>47)</sup> Ebenda 29, 766–770 [1937].

<sup>48)</sup> Ebenda 38, 1208–1216. [1946].

<sup>49)</sup> *H. Brenek*, Handbuch der Pflanzenernähr. u. Düngerlehre Berlin 1931 S. 345–349.

<sup>50)</sup> J. phys. Chem. 46, 747–764 [1942].



mit in die sich bildenden Mischkrystalle eingebaut wird.

Da, wie bereits erwähnt, der Verbrauch an Soda diesen alkalischen Glühaufschluß wirtschaftlich sehr stark belastet, ist mehrfach versucht worden, mit geringeren Mengen auszukommen, mit Natriumsulfat zu arbeiten („Lübeck-Phosphat“) oder durch Anwendung der entsprechenden Kalium-Verbindungen wirtschaftliche Vorteile zu erzielen. Sehr umfangreich waren die Bemühungen, eine billigere Quelle für das Alkali dadurch zu erschließen, daß die bei der Entschwefelung des Roheisens mit Soda anfallende Natrium-Silicatschlacke benutzt wird. Die stark schwankende Zusammensetzung dieser Sodaschlacke ist vor allem dann sehr störend, wenn das Phosphat durch Sintern aufgeschlossen werden soll. Deswegen ist K. H. Hennenberger<sup>51)</sup> dazu übergegangen, derartige Mischungen von Rohphosphaten und Sodaschlacke zu schmelzen und hat einen dafür geeigneten Ofen entwickelt. Durch den Krieg war es bisher nicht möglich, dieses „Rüchling-Phosphat“ im technischen Maßstab zu erzeugen. Inzwischen ist aber eine derartige Anlage in Betrieb gekommen.

Sehr bemerkenswert sind Verfahren, nach denen aus Rohphosphat durch Schmelzen mit Magnesium-Verbindungen (Serpentin bzw. Olivin oder Magnesit und Sand) ohne vollständige Fluor-Verflüchtigung Düngemittel erzeugt werden. In Deutschland ist ein derartiges Phosphat im halotechnischen Maßstab hergestellt<sup>52)</sup> und als „Uniwapo-Phosphat“ in Düngeversuchen eingehend geprüft worden<sup>53)</sup>. Weiter beschreiben J. H. Walshall und G. L. Bridger<sup>54)</sup> eine derartige in den USA entwickelte Arbeitsweise. Kennzeichnend für beide ist, daß die Schmelze so schnell abgekühlt werden muß, daß sie vollständig als Glas erstarrt. Wird zu langsam abgekühlt, oder das Glas nachträglich erhitzt, so bildet sich sofort, wie wir durch Röntgenaufnahme nachgewiesen haben, wieder Apatit. Die Phosphorsäure verliert dadurch praktisch vollständig ihre Löslichkeit in 2%iger Citronensäure. In den USA werden solche Produkte unter dem Namen „Thermo-Phos“ bereits technisch hergestellt. W. L. Hill, F. N. Ward, W. H. Armiger und K. D. Jacob<sup>55)</sup> haben kürzlich über die Zusammensetzung und den Düngewert solcher Rohphosphat-Magnesiumsilicat-Gläser eingehend berichtet. Es ist sehr interessant, daß es so verhältnismäßig einfach möglich ist, den Apatit in ein Glas umzuwandeln und daß dann die Phosphorsäure für die Pflanzen verfügbar ist. Vielleicht liegen hier noch Möglichkeiten, um zu einem technisch einfachen und wirtschaftlich günstigen Aufschlußverfahren zu gelangen.

### 3. Aufschluß durch Reduktion

Bei der Reduktion der Phosphate durch Kohle im Elektrofen oder im Hochofen wird der Phosphor vollständig von den übrigen Bestandteilen des Ausgangsphosphates getrennt. Er wird entweder elementar gewonnen, um meistens sofort wieder zu Phosphorsäure oxydiert zu werden, oder er bildet mit gleichzeitig reduziertem Eisen eine Eisenphosphor-Legierung. Die übrigen Bestandteile des Ausgangsphosphates werden in eine Kalk-Tonerde-Kieselsäure-Schlacke übergeführt. Diese enthält auch den größten Teil des Fluors. Der Rest wird verflüchtigt.

Je nachdem, ob gleichzeitig mit dem Phosphat Eisen reduziert wird oder nicht, werden sehr verschiedenartige Düngemittel gewonnen. Wird das Phosphat allein reduziert, so erhält man reine Phosphorsäure, die zu den verschiedensten Phosphaten weiter verarbeitet werden kann. Wird dagegen durch gleichzeitige Reduktion von Eisen ein phosphor-haltiges Roheisen erzeugt, so wird bei der anschließenden Oxydation, des Phosphors im Zuge der basischen Stahlerzeugungs-Verfahren im Thomas-konverter oder im Siemens-Martin-Ofen eine Phosphatschlacke gewonnen. Nach feiner Mahlung kann diese Schlacke unmittelbar als Thomasphosphat zum Düngen benutzt werden. Sie enthält die Phosphorsäure als Calcium-silicophosphat, das hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Eigenschaften mit den bei dem

Aufschluß durch Glühen oder Schmelzen erhaltenen Phosphaten nahe verwandt ist<sup>56)</sup>.

Eine sehr interessante Abwandlung des Reduktionsaufschlusses besteht darin, daß bei der Erzeugung von elementarem Phosphor aus Rohphosphat dieser nach dem Verbrennen nicht mit Wasser umgesetzt wird, sondern das gebildete Phosphor-pentoxyd unmittelbar von frischem Rohphosphat aufgenommen wird<sup>57)</sup>. Dabei bildet sich eine Schmelze von Calcium-metaphosphat. Diese Verbindung mit mehr als 65%  $P_2O_5$  hat sich als Düngemittel bewährt.

### III. Schlußfolgerung

Wenn man die Entwicklung überblickt, so zeigen die bisherigen Ergebnisse, daß sowohl die Gleichgewichte der Schmelzen wie auch die der Lösungen für die in Betracht kommenden Verbindungen möglichst vollständig festgelegt werden müssen. Es muß angestrebt werden, zu ähnlich systematischen Kenntnissen über die Phosphate zu kommen, wie sie heute über die in vieler Hinsicht vergleichbaren Silicate vorliegen. Nur dadurch wird es möglich sein, klarzustellen, ob Phosphate gefunden werden können, die die Bedingungen für die Ernährung der Pflanzen im Boden günstiger machen und die selbst besser dabei ausgenutzt werden.

Hinsichtlich der technischen Verfahren muß besonders darauf hingewiesen werden, daß trotz der sehr umfangreichen Erzeugung von Phosphatdüngemitteln im Zuge der Stahlgewinnung noch lebhaft nach neuen Möglichkeiten gesucht wird, ganz ähnliche Düngemittel unabhängig zu erzeugen. Es scheint dabei übersehen zu werden, daß der so lange angestrebte thermische Aufschluß des Apatits in einer wirtschaftlich günstigen Form in der gleichzeitigen Gewinnung von Stahl und von Phosphat nach dem Thomas-Verfahren bereits seit langem vorliegt. Es dürfte sehr schwer sein, eine vorteilhaftere Lösung zu finden. Ganz abgesehen davon, daß, wie bereits ausgeführt, die phosphor-haltigen Erze genau den gleichen Apatit wie die Rohphosphate enthalten, ist es schon längst üblich, Rohphosphate den Eisenhochöfen zuzusetzen, um den Phosphor-Gehalt des Roheisens auf eine bestimmte Höhe einzustellen. Man benützt also den Eisenhochofen zum Aufschließen von Rohphosphaten. Für den Eisenhochofen ist das besonders dann keine sehr wesentliche Belastung, wenn es sich, wie in sehr vielen Fällen, praktisch bei der Zusammenstellung der Beschickung nur um einen Austausch von Calcium-carbonat gegen Calcium-phosphat handelt.

Meistens begnügt man sich im Roheisen mit 1,8 bis 2% P. In einzelnen Fällen wird aber auch laufend mit 3% P und mehr gearbeitet. Während des Krieges hat man, wie W. Bading<sup>58)</sup> berichtet, Roheisen bis zu 12% P verarbeitet und dabei Schlacken bis zu 38%  $P_2O_5$  gewonnen. Es bestehen also durchaus Möglichkeiten, die Verbindung zwischen der Erzeugung der beiden wichtigen Grundstoffe Düngemittel und Stahl weiter auszubauen. Sowohl die Menge des aufgeschlossenen Phosphates als auch die Zusammensetzung kann noch beeinflußt werden.

Die Hemmungen einer solchen Entwicklung liegen vor allem darin, daß beim Thomas-Verfahren das Verhältnis von Roheisen zu Schrott nicht so leicht geändert werden kann und daß außerdem der Thomasstahl als nicht so vielseitig anwendbar gilt, wie der Siemens-Martin-Stahl. Für dessen Erzeugung werden vorzugsweise Erze mit niedrigem P-Gehalt neben Schrott verwendet. So ist es z. B. zu erklären, daß die USA das Thomas-Verfahren nicht anwenden, obwohl für sie als größter Stahlerzeuger und gleichzeitig Besitzer der größten Phosphat-Vorkommen eine solche Verbindung besonders nahe liegt. Die Eisenindustrie dort verwendet vielmehr überwiegend phosphor-arme Erze. Selbst wenn, wie im Bezirk von Birmingham, Alabama phosphor-haltige Erze verhüttet werden, so bevorzugt man den Siemens-Martin-Ofen. In England, wo man bisher dem Thomas-Stahl ebenfalls ablehnend gegenüberstand, sind dagegen in jüngster Zeit zwei neue Thomas-Werke in Betrieb genommen worden. Die wissenschaftlichen Forschungen und technischen Ergebnisse der letzten

<sup>51)</sup> „Der Schmelzaufschluß von Rohphosphaten mit Sodaschlacke“ Stahl u. Eisen 59, 662/663 [1939].

<sup>52)</sup> A. Schlee, B. Meppen, K. Scheel, DRP. 681 698 (6. 10. 1937).

<sup>53)</sup> F. Giesecke, G. Michael, L. Kuhn, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 32, 86–94 [1943]; E. Blanck, B. Bocht, ebenda 32, 95–99 [1943]; R. Thun, ebenda 32, 100–105 [1943].

<sup>54)</sup> Ind. Engng. Chem. 35, 774–777 [1943].

<sup>55)</sup> J. Assoc. off. agric. Chemists 31, 381–397 [1948].

<sup>56)</sup> G. Trömel, Stahl u. Eisen 63, 21 [1943].

<sup>57)</sup> R. L. Copson, G. R. Pole, W. H. Baskerville, Ind. Engng. Chem. 34, 26–32 [1942]; G. L. Frear, E. F. Deese, J. W. Lefforge, Ind. Engng. Chem. 36, 835–840 [1944].

<sup>58)</sup> W. Bading, Stahl u. Eisen 66/67 137–149, 180–186, 212–223 [1947].

Jahre haben gezeigt, daß es möglich ist, das Thomas-Verfahren gerade hinsichtlich der Qualität des erzeugten Stahles weiter zu entwickeln<sup>58</sup>). Durch Anwendung von an Sauerstoff angereicherter Luft können auch beim Thomas-Verfahren größere Mengen Schrott mitverwendet werden. Es ist daher nicht aussichtslos, die bisherigen Hemmungen zu beseitigen. Die Vorteile einer solchen Entwicklung für die Düngemittelerzeugung sind offensichtlich, da dann aufgeschlossenes Phosphat in noch größeren Mengen als bisher zur Verfügung stehen würde. Aber auch für die Eisenindustrie kann es, abgesehen von wirtschaftlichen Vorteilen, sehr wichtig sein, wenn auf diese Weise manche Be-

schränkung hinsichtlich der Verwendung der phosphor-haltigen Eisenerze wegfallen würde.

Eingeg. am 10. November 1948. [A 174]

## Berichtigung

In der Arbeit von Dr. F. Kiermeier, München: „Chemische Mittel gegen Lebensmittelveränderungen“, diese Ztschr. 6x, 20 [1949] rechte Spalte, Zeile 18 v. o. sowie Seite 23, rechte Spalte, Zeile 16 v. u. muß es statt Gallensäure bzw. Gallensäureester Gallussäure bzw. Gallussäureester heißen.

F. Kiermeier.

## Versammlungsberichte

### Tagung der Gesellschaft für physiologische Chemie und Physiologen-Tagung 29. Sept. bis 1. Okt. 1948 in Frankfurt a. M.

Wie seither üblich, tagten auch in diesem Jahre die Deutschen Physiologischen Chemiker zusammen mit den Physiologen. Unter den rund 400 Teilnehmern waren auch Fachvertreter aus dem Auslande.

Mittwoch, 29. September

Eröffnungssitzung gemeinsam mit den Physiologen

LEHMANN, Dortmund: Über den Gesamtstoffwechsel.

Die Zeit der Unterernährung in Europa hat gelehrt, daß wir mit stärkeren Anpassungen des Organismus an eingeschränkte Nahrungszufuhr zu rechnen haben als seither angenommen wurde. Bestätigt wurden erneut die seitherigen energetischen Vorstellungen für den lebenden Organismus. Bei allmählich einsetzender Unterernährung wird der Grundumsatz stärker gesenkt als der Einschränkung des Körpergewichts entspricht. Man schätzt die Senkung um etwa 20% im Durchschnitt der Bevölkerung. Ein Mensch mit vorwiegend sitzender Lebensweise benötigt ca. 2400 kcal pro Tag. Das Umsatzminimum liegt jedoch erheblich niedriger und beträgt für Männer 1670, für Frauen 1465 Bruttokalorien. Infolge des Frauenüberschusses wird man im Mittel mit 1520 kcal rechnen können. Für das energetische Minimum spielt die Additivität von Grundumsatz und Leistungszuwachs eine erhebliche Rolle. Einsparungen kommen nach Ansicht des Vortr. im wesentlichen durch den Wegfall von Unregelmäßigkeiten der gemessenen Ruhewerte zustande. Der Energieverbrauch bei körperlicher Arbeit wurde sehr verschieden hoch eingeschätzt. Ältere Angaben sind praktisch wertlos. Erst in der Kriegs- und Nachkriegszeit sind unter exakter Kontrolle des Arbeitsvorganges verlässliche Zahlen an mehreren Hundert Arbeiterkategorien ausgearbeitet worden. Das Maximum bei täglich gleichbleibendem Energieverbrauch liegt wenig über 5000 kcal. Das Maximum für einmalige Leistungen ist etwa doppelt so hoch. Bei schwacher Unterernährung wird nur ein sehr kleiner Teil des Kaloriendefizits durch Einschmelzen von Körpergewebe gedeckt und weitaus der größte Teil durch automatische Einsparungen infolge Senkung des Grundumsatzes, des Körpergewichts und durch Bewegungseinschränkung. Hieraus wird gefolgert, daß die physiologische Steuerung der Energieaufnahme durch die -abgabe über das eintretende Hungergefühl gegenüber der Steuerung der Energie-Ausgabe durch die -Einnahme zurücktritt. Die Arbeitsleistung sinkt daher nicht nur genau entsprechend der Menge zugeführter Kalorien, sondern steigt umgekehrt auch entsprechend wieder an. Die enge Abhängigkeit der Arbeitsleistung von der Nahrungsaufnahme hat sich in vielen praktischen Versuchen bestätigt. Diese Erkenntnis macht die Vorausberechnung des Leistungspotentials eines Volkes in der volkswirtschaftlichen Prognose möglich.

Aussprache:

Göpfert, Bad Nauheim: Vergleichende Stoffwechseluntersuchungen im Kerckhoff-Institut bestätigten im wesentlichen die mitgeteilten Zahlen. Bei einigen Versuchspersonen gelangen Stoffwechseluntersuchungen im tiefen Schlaf. Hierbei wurden Stoffwechselsenkungen bis zu 20% des Grundumsatz-Nüchternwertes beobachtet. — Fleisch, Lausanne: Das in der Schweiz während des Krieges an der Gesamtbevölkerung durchgeführte Ernährungsexperiment ergab: Zufuhr von 2160 kcal mit vorwiegend unvorbehandelter Nahrung, die 70 g Eiweiß und 50 g Fett enthielt, bewirkte wider Erwarten Erhöhung des Körpergewichts und des Hämoglobins. 1800 kcal für den Normalverbraucher waren zu wenig. Es folgte Körpergewichtsverlust und Hämoglobin-Abnahme. Erhöhung auf 2300 kcal ließ das Körpergewicht auf Werte ansteigen, die höher als in der Vorkriegszeit lagen. Gesundheitszustand und Leistungsfähigkeit blieben dauernd gut. — Rein, Göttingen: Es ist sicher, daß der Arbeitsumsatz nicht einfach die Summe von Ruheumsatz und Leistungszuwachs ist. Ersterer geht während der Arbeit sicher auf tiefere Werte. Die von R. W. Hess beschriebene „kollaterale“ Kreislaufeinsparung geht sicher auch mit Umsatzeinsparungen einher, wie wir sie bewiesen haben und wie sie von Wacholder neuerdings beschrieben werden. — Wexler, Frankfurt a. M.: Hinweis auf Befunde von Gremels im Tierversuch und eigene Beobachtungen am Menschen, daß durch den Einfluß des vegetativen Systems Senkungen und Erhöhungen des Grundumsatzes gegenüber der durchschnittlichen Norm für definierte Bedingungen um  $\pm 20-30\%$  zustandegebracht werden. Hinweise auf die Stoffwechseleinsparungen als 2. chemische Wärmeregulation und unter  $O_2$ -Mangelatmung aus dem eigenen Institut. — Bürker, Leipzig: Nach eigenen Untersuchungen besteht eine enge Beziehung zwischen Gesamt-hämoglobin und Grundumsatz. — Ranke, Erlangen: Aus Wärmeregulationsversuchen ergab sich, daß keine rein additive Bilanz von Arbeit, Grundumsatz und Wärmeregulation aufgestellt werden kann. — Kühnau, Hamburg: Die Anpassung des Körpers an herabgesetzte Kalorienzufuhr wird im wesentlichen durch Veränderungen des Hormonhaushalts (Minderproduktion von thyreotropem und Wachstumshormon der Hypophyse) bewirkt. Daher ist das Körpergewicht als Grundlage des Ernährungszu-

standes mit Vorsicht zu bewerten, da im Eiweißhunger eine Umwandlung von Eiweiß in Fett und eine dadurch vermehrte Wasserbindung mit Gewichtszunahme eintreten kann.

BERNHARD, Zürich: Neuere Ergebnisse der Isotopenmethode im intermediären Stoffwechsel.

Es wurde gefunden, daß sowohl Cholsäure als auch Corpus luteum-Hormon aus Cholesterin entstehen können. Das stoffwechselmäßig sehr inerte Lysin geht in  $\alpha$ -Amino-adipinsäure über. Die Ratte bildet aus Phenylalanin Adrenalin. Tryptophan geht bei Einzellern nach bekanntem Weg über Kynurenin und Kynurensäure in Oxyanthranilsäure über und diese in Nicotinsäure nach bisher noch unklarem Mechanismus. Über den Abbau von Fettsäuren ist bereits viel bekannt. Neuerdings wurde gefunden, daß nach Verfütterung von Behensäure-äthylester Stearin-, Öl-, Palmitin- und Myristinsäure nachzuweisen sind, nach Laurinsäure findet man Palmitin- und Stearinsäure. Läßt man *Phycomyces blakesleeana* in D-haltigem Medium wachsen, so findet man später Deuterium in Fettsäuren und Aminosäuren. Auf- und Abbau der Stoffwechselprodukte gehen sehr rasch vor sich, ihre thermodynamischen Gleichgewichte können mit Isotopensignierung bestimmt werden. *Phycomyces* baut auch höher ungesättigte Fettsäuren mit Deuterium, während Warmblüter dies nicht können. Im ausgewachsenen Mycel findet man auch deuteriertes Ergosterin. Im Rahmen der Lipidsynthese spielen Aldolkondensationen eine Rolle. Folgender Weg wurde verfolgt: Glucose  $\rightarrow$  Glycerin + Brenztraubensäure  $\rightarrow$  Acetaldehyd  $\rightarrow$  Aldolkondensation  $\rightarrow$  Fettsäuren. Lipid-Synthese kann auch mit signierter Essigsäure als Substrat verfolgt werden. Buttersäure bildet sich aus Acetat durch direkte Kondensation. Auch mit Hefe wurden nach Zusatz signierter Essigsäure signierte Fettsäuren erhalten, als Ergebnis direkter Kondensation. Nach Verabreichung signierter Essigsäure und Sulfanilamid wurde Acetyl-sulfanilamid mit signiertem Acetyl-Rest isoliert. Auch Hexahydrophenylalanin wird acetyliert wieder ausgeschieden. l-Lencin und l-Phenylalanin werden durch Leberschnitte in Gegenwart von Essigsäure acetyliert. Äthylalkohol wird über Essigsäure verbrannt, wie aus der Isolierung von signiertem Acetyl-sulfanilamid nach Verabreichung von signiertem Äthylalkohol und Sulfanilamid hervorgeht. Wird Säugen signiertes Acetat zugeführt, so trifft man die Signatur in Fettsäuren und im Cholesterin wieder. Mechanismus: 2 Essigsäuren zu Acetessigsäure, Reduktion zu Buttersäure und erneute Kondensation. Nach Verabreichung signierter Bernsteinsäure traf man die Signatur im Harnstoff, Glykogen, Cholesterin, Leberprotein, die Hauptmenge in Fettsäuren wieder. Im Stoffwechsel der Leber wird Essigsäure bevorzugt. Sie kann auch als alleinige C-Quelle dienen. Auch in der Erkenntnis der Beziehungen zwischen Fettsäuren und Kohlenhydraten wurden Fortschritte erzielt. Das Hauptmerkmal des Diabetes ist die Unfähigkeit, Glucose in Fettsäuren zu verwandeln. Nach Verabreichung signierter Milchsäure war die Harnglucose signiert. Etwa 50% des Isotops befand sich in Fettsäuren der Gewebe und in den Harn-Ketokörpern. Keto-Körper können offenbar auch direkt gebildet werden und brauchen nicht unbedingt aus Fettsäuren zu entstehen. Nach Zugabe von signiertem Alanin wurde signierte Glucose nachgewiesen, nach signierter Palmitinsäure signierte Harn-Glucose festgestellt. Auch über die Synthese von Purinen ist einiges bekannt geworden. Wurde signiertes ( $^{15}N$ ) Guanin, Uracil und Thymin verabreicht, so war  $^{15}N$  in Gewebs-Nucleinsäuren nicht vorhanden. Wurde Adenin mit  $^{15}N$  in Stellung 1 und 3 verabreicht, so enthielten die Pentose-Nucleinsäuren des Plasmas sehr viel  $^{15}N$  in der Purinfraktion, dagegen Desoxypentose-Nucleinsäuren des Korns wenig  $^{15}N$ . Durch Zufuhr von signiertem  $CO_2$ ,  $HCOOH$ , Essigsäure, Alanin und Milchsäure wurde auch die Harnsäure als isotopenhaltig befunden. Glykoll liefert N für Stellung 7,  $CO_2$  den C für 4, ebenso Milchsäure, dessen  $\alpha$ -C-Atom sich in 5 befand. Essigsäure und Glykoll nehmen offenbar zentrale Stellungen im intermediären Stoffwechsel ein:

