

Beitrag zur Kenntnis der Phosphate V

Von Dr. S. GERICKE, Berlin-Dahlem, Landw. Versuchsanstalt der Thomasphosphatfabriken

Zur Herstellung hochwirksamer Phosphorsäure-Düngemittel muß das Fluor entfernt werden. Die Untersuchung zahlreicher Phosphate mit verschiedenem F-Gehalt zeigt seine ausschlaggebende Rolle für Löslichkeit und physiologische Wirkung. Die ungünstige Fluor-Wirkung kann durch Gegenwart geeigneter SiO_2 -Mengen größtenteils beseitigt werden; im Boden wird die Apatitbildung zurückgedrängt. Basische Silicate sind für die Wirksamkeit basischer Phosphate von großer Bedeutung.

In der letzten Mitteilung¹⁾ wurde der Zusammenhang zwischen der Phosphorsäure im Glühphosphat und der Kieselsäure untersucht. Es hat sich dabei ergeben, daß die Düngewirkung der Phosphorsäure durch die Gegenwart von SiO_2 begünstigt wird indem sie die Bildung schwerlöslicher Apatitformen verhindert bzw. verlangsamt. Nun spielen aber bei den Glühphosphaten nicht nur die basischen Silicate für die Citrat-Löslichkeit und die vegetative Wirkung der Phosphorsäure eine Rolle, von besonderer Bedeutung ist das Fluor, das sich in den natürlichen Phosphoriten vorfindet und durch den Glühprozeß z. T. entfernt wird. Die Gegenwart des sehr schwer löslichen Fluorapatits $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ im Rohphosphat verursacht die geringe Düngewirkung dieser Phosphate, so daß ihre Anwendung in der Landwirtschaft außer auf sauren Hochmoorböden erfolglos bleibt. Zur Herstellung hochwirksamer Glühphosphate muß daher durch Entfernung des Fluors der Fluorapatit-Komplex zerstört werden. Dies kann geschehen durch Glühen mit oder ohne Zusatz von Alkalien. Für einen guten Erfolg ist SiO_2 notwendig. Bild 1 zeigt die Bedeutung des SiO_2 in diesem Prozeß. Umfangreiche

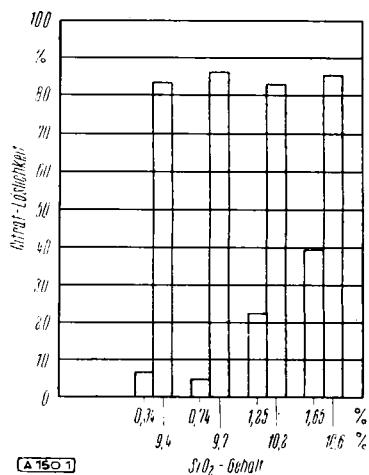
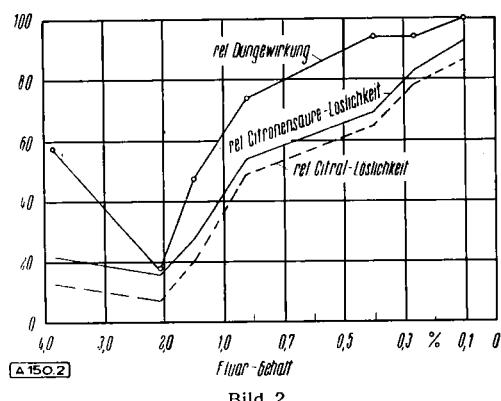


Bild 1
Einfluß der Kieselsäure auf die Citrat-Löslichkeit der Phosphorsäure

amerikanische Untersuchungen²⁾ über die Vorgänge bei der Verflüchtigung des Fluors aus Rohphosphat durch den Glühprozeß und die Zusammenhänge zwischen Fluor-Gehalt der Düngemittel, ihren Löslichkeitsformen und ihrer Düngewirkung haben gezeigt, daß die Zerstörung des Fluorapatits die wichtigste Voraussetzung für P-Düngemittel bildet. In Bild 2 sind diese Ergebnisse dargestellt. Durch Entfernung des Fluors aus dem



Abhängigkeit von Löslichkeit und Düngewirkung der Phosphorsäure vom Fluor-Gehalt der Phosphate (Amerikanische Ergebnisse)

Apatit (4% F) tritt zunächst eine Senkung, dann aber bei weiterer Verflüchtigung des Fluors ein starker Anstieg der Löslichkeit und der Wirkung der Phosphorsäure ein. Ein wesentlich über die Wirkung des ursprünglichen Phosphors hinausgehender

¹⁾ Gerické, diese Ztschr. 60, 98 [1948].

²⁾ Gerické, Amerikanische Arbeiten über die Herstellung von Phosphorsäuredüngemitteln (Glühphosphaten) aus Rohphosphaten s. Z. Pflanzenern. Bodenkunde 43, 146 [1949].

Düngungserfolg wird erst erreicht, wenn die Citrat-Löslichkeit der Phosphorsäure im Glühphosphat 65% und darüber beträgt. Die beste Düngewirkung ist bei einer Citrat-Löslichkeit von 90% vorhanden. Das Fluor ist dann zu etwa 90% entfernt und der Restgehalt beträgt nur noch 0,1% Fluor.

Eigene Untersuchungen an einem sehr umfangreichen Material von Glühphosphaten mit verschiedenem P, SiO_2 und F-Gehalt konnten diese Beobachtungen voll bestätigen. Es handelt sich um 26 Phosphatproben, bei denen die Löslichkeitsformen (2% Citronensäure und Ammoncitratlösung) und die vegetative Wirkung in vier Versuchsreihen an Hafer und Gerste geprüft wurden. Die Ergebnisse zeigt Bild 3. Mit Entfernung des Fluors

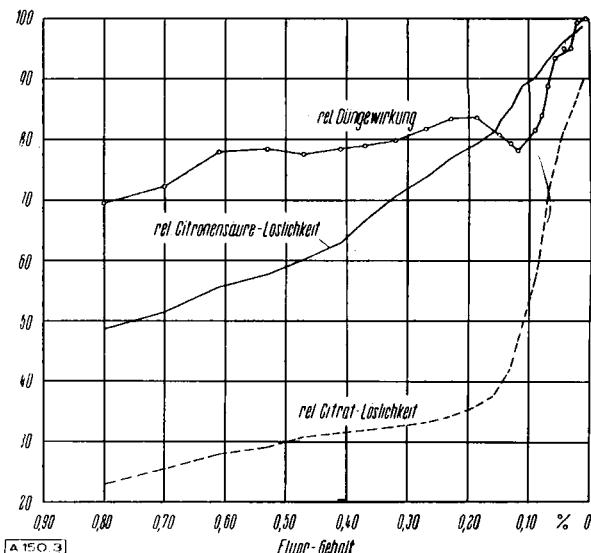


Bild 3
Einfluß des Fluor-Gehaltes der Phosphate auf die Löslichkeit der Phosphorsäure und ihre vegetative Wirkung

aus dem Phosphatkumplex steigt die Löslichkeit der Phosphorsäure in beiden Lösungsmitteln an, und zwar wird auch hier bei Entfernung von 90% F und einem Gehalt von unter 0,1% Fluor wie bei den amerikanischen Versuchen ein rascher Anstieg der Löslichkeit in Ammoncitrat-Lösung beobachtet. Die Löslichkeit der Phosphorsäure in 2% Citronensäure steigt mit der Entfernung des Fluors gleichmäßig an, während die Citrat-Löslichkeit anfänglich nur wenig durch die Verminderung des Fluor-Gehaltes verändert wird. Die vegetative Wirkung der Phosphorsäure steht in Übereinstimmung mit ihrer Citrat-Löslichkeit, die Citronensäure-Löslichkeit spielt dabei keine Rolle. Die eigentliche Düngewirkung der Phosphorsäure setzt erst ein, wenn die Citrat-Löslichkeit 65% erreicht hat, sie ist am höchsten bei einer Löslichkeit von 90%. Damit besteht also vollständige Übereinstimmung mit den amerikanischen Untersuchungen. Der Fluor-Gehalt der Glühphosphate spielt demnach für die Löslichkeitsverhältnisse und die Düngewirkung der Phosphorsäure eine sehr bedeutende Rolle, so daß es für die Herstellung hochwirksamer Glühphosphate notwendig ist, das Fluor weitgehend aus dem Düngemittel zu entfernen oder anderweitig unwirksam zu machen.

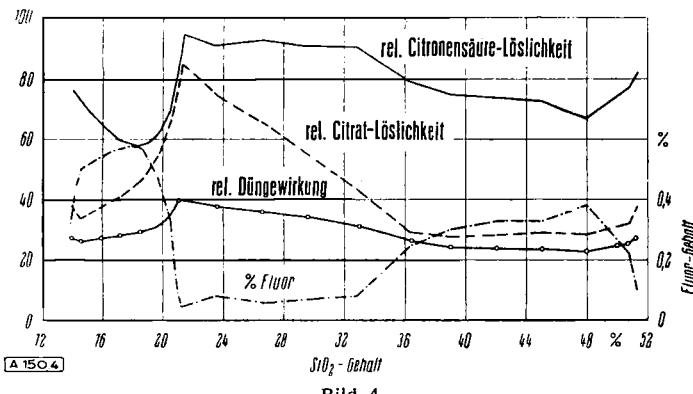
Nun enthält aber das bekannte Glühphosphat Rhenania-phosphat je nach dem Ausgangsmaterial etwa 2% Fluor, trotzdem besitzt es eine ca. 90% und höhere Citrat-Löslichkeit und eine ausgezeichnete Düngewirkung. Die Unschädlichkeit des Fluors beruht auf dem hohen SiO_2 -Gehalt des Phosphates von etwa 10%, der, wie auch aus Bild 1 hervorgeht, die Citrat-Löslichkeit stark verbessert. Daß der Fluor-Gehalt auch bei diesem

Düngemittel für die Düngewirkung von Bedeutung ist, zeigen die Ergebnisse von Untersuchungen von Rhenaniaphosphat ohne und mit Fluor-Gehalt:

	rel. Citratlöslichkeit	Düngewirkung
Rhenaniaphosphat normal (mit F-Gehalt)	88,0%	91,7
Rhenaniaphosphat ohne F	97,5%	100,0

In beiden Fällen wurde die gleiche Menge citrat-löslicher Phosphorsäure gegeben, trotzdem führte der Fluor-Gehalt zu einer Herabsetzung der Düngewirkung um rd. 8%. Wenn dies auch praktisch ohne Bedeutung ist, so zeigt sich doch auch hier die Wirkung des Fluors auf die Bildung von schwerlöslichem Fluorapatit.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kieselsäure auf die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure wurden die Ergebnisse nach dem SiO_2 -Gehalt der Phosphate geordnet. (Bild 4). Steigender SiO_2 -Gehalt des Phosphats hat zunächst bis zu 21%



Zusammenhänge zwischen SiO_2 -Gehalt und Fluor-Gehalt, der Löslichkeit und der Düngewirkung der Phosphorsäure in Glühphosphaten

eine starke Erhöhung der Citrat-Löslichkeit zur Folge. Eine weitere Steigerung des SiO_2 -Gehaltes führt dann aber zu einer Abnahme der Löslichkeit. Der erste Teil der Kurve zeigt weiter, daß SiO_2 -Mengen bis ca. 20% den Einfluß des Fluors ausschalten können; trotz steigenden Fluor-Gehaltes nimmt die Citrat-Löslichkeit zu, die Apatit-Bildung wird durch die Gegenwart von SiO_2 offensichtlich verhindert. Wird dann gleichzeitig der Fluor-Gehalt stark herabgesetzt, erreicht die Citrat-Löslichkeit ihren Höchstwert. Weitere Zugabe von SiO_2 führt trotz sehr geringen Fluor-Gehaltes aber zu einer starken Verringerung der Löslichkeit, die sich auch bei vermehrtem Fluor-Gehalt nicht wesentlich ändert. Der Kurvenverlauf zeigt eindeutig, daß neben dem Fluor die Citrat-Löslichkeit durch die Kieselsäure maßgeblich beeinflußt wird und daß gewisse SiO_2 -Mengen notwendig sind, um eine gute Löslichkeit der Phosphorsäure in diesem Lösungsmittel zu

erhalten. Die Kieselsäure überdeckt in jedem Stadium den Einfluß des Fluors. Hoher SiO_2 -Gehalt (bis ca. 20%) und geringer Fluor-Gehalt sind wichtige Vorbedingungen für die Gewinnung eines Glühphosphates mit hoher Löslichkeit der Phosphorsäure in Ammoniumcitrat-Lösung.

Demgegenüber zeigt sich bei der Citronensäure-Löslichkeit, daß diese weniger vom SiO_2 - als vom Fluor-Gehalt abhängig ist, die Veränderung des Fluor-Gehaltes hat die entsprechende Erhöhung oder Herabsetzung der Citronensäure-Löslichkeit zur Folge. Da nun die vegetative Wirkung der Phosphorsäure der Löslichkeit in Citrat-Lösung folgt, spielt die Kieselsäure auch für die Düngewirkung eine größere Rolle als der Fluor-Gehalt, vorausgesetzt, daß genügend SiO_2 vorhanden ist. Mit Recht wird daher die Citrat-Löslichkeit der Phosphorsäure im Glühphosphat als Grundlage seiner Wertbemessung für Düngezwecke verwendet, die Citronensäure-Löslichkeit gibt nicht immer einen gesicherten Anhalt für die Düngewirkung der Phosphorsäure. Bild 4 zeigt den engen Zusammenhang zwischen Citrat-Löslichkeit und Düngewirkung der Phosphorsäure.

In unserer letzten Arbeit über den Einfluß der Kieselsäure auf die vegetative Wirkung der citrat-löslichen Phosphorsäure¹⁾ konnten wir feststellen, daß diese durch Gegenwart von SiO_2 vergrößert wird; auch bei den neuen Untersuchungen an den Glühphosphaten konnten diese Beobachtungen gemacht werden. Es wurde die Leistung von 0,1 g citratlöslicher P_2O_5 neben steigenden SiO_2 -Mengen berechnet, wobei sich folgendes ergab:

mg SiO_2	Leistung von 0,1 g P_2O_5 in g Ertrag	rel.
300 — 400	11,6	100
400 — 500	16,6	143
500 — 600	18,0	155

Je mehr SiO_2 gegeben wird, desto höher ist die Leistung der citrat-löslichen Phosphorsäure. Dies beruht in Übereinstimmung mit unseren früheren Befunden darauf, daß die Phosphorsäure durch die basischen Silicate vor der Bildung von unlöslichem Fluorapatit geschützt wird. Die Kieselsäure spielt also für die Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure in den Glühphosphaten gerade im Zusammenhang mit dem Fluor-Gehalt eine sehr bedeutende Rolle.

Die lange Nachwirkung von Phosphaten, wie z. B. Thomasphosphat, das kein Fluor enthält aber reich an basischen Silikaten ist, kann mit der stark verzögerten Hydroxylapatit-Bildung im Boden begründet werden. Demgegenüber besitzen SiO_2 -arme Phosphate wie z. B. Dicalciumphosphat und Superphosphat eine geringere Nachwirkung, die auf die schnelle Bildung von schwerlöslichen Apatitformen hinweist. Eingeg. am 23. Sept. 1948. [A 150]

Zuschriften

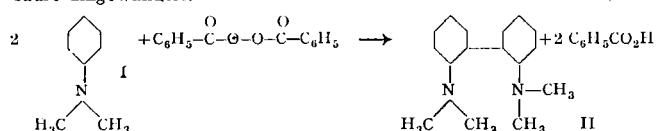
Zur Beschleunigung des Peroxydzerfalls durch Amine

Von Doz. Dr. L. HORNÉR und Dipl.-Chem. E. SCHWENK

Hopff und Mitarbeiter¹⁾ haben gefunden, daß die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen in Emulsion durch Persulfat und aliphatische Amine ausgelöst wird. Dieses Verfahren wurde lange bevorzugt angewandt, obwohl über den Reaktionsmechanismus so gut wie nichts bekannt war. Durch analytische Untersuchung des Systems Persulfat – tertiäres Amin konnte von W. Hiltner (s. Logemann und Becker²⁾) Aldehyd und Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden, ein Befund, der die Autoren zu der Vermutung veranlaßt, daß es sich bei der Amin-Peroxyd – beschleunigten Polymerisation letztlich um eine Redoxkatalyse handeln könne. Bei der eingehenden Untersuchung der Umsetzung von Aminen mit Dibenzoylperoxyd (PO-OP) in Benzol konnten wir Verbindungen isolieren, die einen eingehenden Einblick in den Reaktionsmechanismus gestatten.

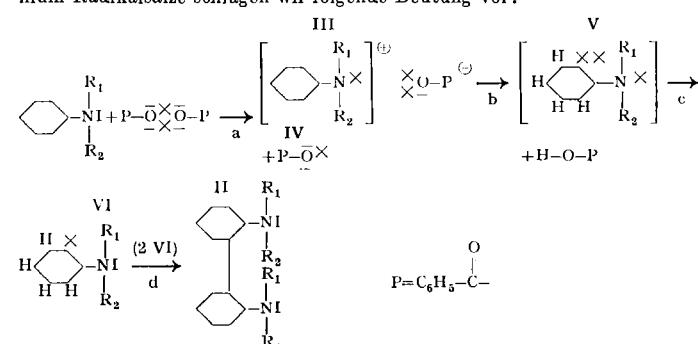
A. Umsetzung mit tertiären Aminen

Dimethylaminolin (I) setzt sich in benzolischer Lösung mit Dibenzoylperoxyd zu braunen Schmieren um, aus welchen sich o,o'-Dimethylaminodiphenyl (II) isolieren läßt. Das Peroxyd wird hierbei quantitativ in Benzoesäure umgewandelt.



¹⁾ DRP.-Anm. J 69441, J 70788 [1941], J 73454 [1942]. Hopff u. Mitarb., Logemann und Becker, J. makromol. Chem. 3, 49 [1949]; vgl. auch Kerr, ebenda 1, 264 [1948].

Im Anschluß an Vorstellungen von Weitz³⁾ über die Bildung der Aminium-Radikalsalze schlagen wir folgende Deutung vor:



Demnach reagiert das einsame Elektronenpaar am Stickstoff entweder mit den im Gleichgewicht vorhandenen Benzoxyl-Radikalen oder bewirkt eine Spaltung des Peroxyds unter Bildung eines Aminium-Radikal-benzozats (III) und eines Benzoxyl-Radikals (IV) (a). III zerfällt in Benzoesäure und ein neutrales, dehydriertes Stickstoff-Radikal (V), (b) mit einem einsamen Elektronenpaar am o-ständigen C und Septett am Stickstoff, das unter Wanderung eines Elektrons vom Kohlenstoff zum Stickstoff in das Kohlenstoff-Radikal (VI) übergeht (c), das sich schließlich durch Dimerisation (d) stabilisiert. Umsetzungsprodukte, die auf ein Zusammentreten von (IV) und (VI) schließen lassen, konnten bis jetzt noch nicht isoliert werden.

³⁾ Weitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2307 [1926]; 60, 546, 1203 [1927].