

Über die Ursachen der hohen Lösungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure in alkalischen Glühphosphaten

Von Dr. R. SCHÖBER, Sehnde/Hann
Aus dem Zentrallaboratorium der Kali-Chemie A.-G.

Die hohe Lösungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure in alkalischen Glühphosphaten, z. B. Rhenaniaphosphat, wird wesentlich durch dessen Mischkristallbildung mit Calciumorthosilicat gefördert. Die Umwandlung dieses Mischkristalls, die bei 630° einsetzt, führt zu Calciumnatriumphosphat und damit verringerter Lösungsgeschwindigkeit. Die spezifische Wirkung des Calciumsilicats kann mit seiner bei über 675° beständigen hydraulischen γ -Modifikation in Beziehung gesetzt werden.

Die Methoden der Löslichkeitsbestimmung

Die Bewertung der verschiedenen Phosphorsäure-Düngemittel erfolgt nach der Aufnehmbarkeit ihrer Phosphorsäure durch die Pflanze, die letztlich nur durch den Düngungsversuch ermittelt werden kann. Es hat sich im Laufe der Entwicklung herausgestellt, daß den jeweiligen Phosphatdüngemitteln angepaßte Laboratoriums-Prüfmethoden einen recht guten Maßstab für die wirkliche Düngewirkung ergeben, wie auch kürzlich erst¹⁾ wieder gezeigt wurde. So bewertet man Thomasmehl nach der Menge des nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln in 2proz. Citronensäure in Lösung gegangenen P_2O_5 , Superphosphat nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln in Wasser, alkalische Glühphosphate wie Rhenaniaphosphat nach 2-stündigem Schütteln in ammoniakalischer Citrat-Lösung.

Das Lösen in der Citrat-Lösung erfolgt vermutlich durch Komplexbildung. Entsprechend diesem gegenüber der Ionenreaktion langsameren Vorgang läßt man die Lösung längere Zeit, nämlich 2 Stunden, auf das Phosphat einwirken; wie Bild 1 zeigt, ist aber der überwiegende Teil der citrat-löslichen Phosphorsäure im Rhenaniaphosphat bereits nach $\frac{1}{2}$ Stunde gelöst.

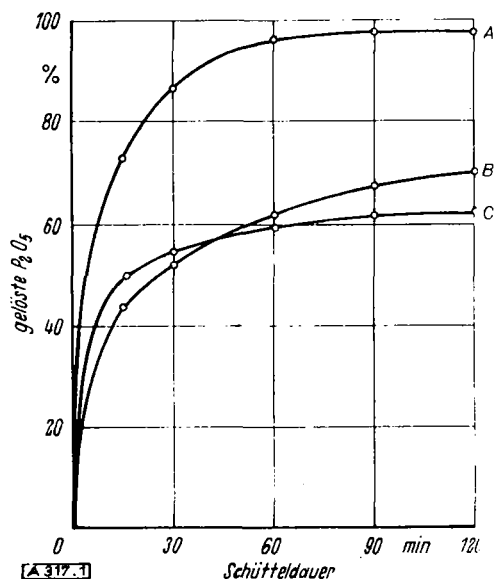


Bild 1

A—Rhenaniaphosphat
B—CaNaPO₄
C—umgewandeltes Rhenaniaphosphat

Da Rhenaniaphosphat nur halb so viel P_2O_5 enthält wie CaNaPO₄, war es nötig, die Einwaagen des ersteren gegenüber der üblichen Methode zu verdoppeln, um mit gleichen Mengen P_2O_5 zu arbeiten. Die Löslichkeiten des CaNaPO₄ sind für die beiden Modifikationen Hoch- und Niedertemperaturform (HT und NT, vgl. auch Literaturzusammenstellung bei 2) gleich; die Rhenaniaphosphat-Kurve gilt ebenso für Fluor-freies, im Laboratorium hergestelltes Glühphosphat der Zusammensetzung 2 CaNaPO₄ · Ca₂SiO₄. Das benutzte Rhenaniaphosphat hatte folgende Zusammensetzung:

	Gesamt P_2O_5	citratl. P_2O_5	C.O.	Na ₂ O	SiO ₂	F	SO ₃	Al ₂ O ₃	H ₂ O
%	26,4	25,9	42,0	15,0	11,0	1,9	1,2	1,2	0,3

¹⁾ K. Scharrer, Arbeiten über Rhenaniaphosphat in Weihenstephan u. Gießen. Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde 50, 236–46 [1950].

Die Lösungsgeschwindigkeiten von Rhenaniaphosphat und Calciumnatriumphosphat

Die folgenden Untersuchungen gingen von der Beobachtung aus, daß reines Calciumnatriumphosphat, das als Modellschubstanz des Rhenaniaphosphats angesehen wird^{1, 2)}, eine erheblich geringere Lösungsgeschwindigkeit aufweist als Rhenaniaphosphat bzw. als im Laboratorium hergestellte Mischkristalle von Calciumnatriumphosphat und Calciumorthosilicat. Die Lösungsgeschwindigkeit des Rhenaniaphosphats sinkt auf den Wert des CaNaPO₄, wenn man durch Tempern bei 630° den im Rhenaniaphosphat vorliegenden Mischkristall entmischt (Bild 1).

Die Umwandlung des Rhenaniaphosphat-Mischkristalls in Calciumnatriumphosphat

Daß Rhenaniaphosphat einen Mischkristall darstellt, ist bereits durch die Arbeiten von H. H. Franck und Mitarbeitern³⁾ dargelegt worden, die auch einen Umwandlungspunkt bei etwa 700° feststellten. Wegen der nun gefundenen technisch wichtigen Beziehung dieser Umwandlung zur Löslichkeit der Phosphorsäure erschienen genauere Untersuchungen darüber notwendig. Die Umwandlung erfolgt in technischem Rhenaniaphosphat infolge der Anwesenheit von Kristallisationsbeschleunigern etwas schneller als in reinen Stoffen, die Umwandlungstemperatur wird dagegen nicht geändert.

Im optischen Dünnschliff zeigt Rhenaniaphosphat rundliche gesinterte Kristalle (Bild 2). Tempert man einige Zeit bei 600°, so treten feine, gestrickte Strukturen auf (Bild 3; S. 72), die wohl, wie die weiteren Untersuchungsergebnisse nahelegen, als orientierte Ausscheidungen von γ -Ca₂SiO₄ zu deuten sind⁴⁾.

Mit Hilfe einer thermoelektrischen Differenzmethode wird die Umwandlungstemperatur bei 630° gefunden. Aus der Richtung des Stromflusses folgt, daß die Bildung von CaNaPO₄ und γ -Ca₂SiO₄ beim Abkühlen exotherm erfolgt, der Wiedereinbau in den Mischkristall beim Erhitzen Wärme verbraucht. Nach niederen Temperaturen hin sinkt die Geschwindigkeit der Umwandlung, wie anhand der Lösungsgeschwindigkeit und röntgenographisch verfolgt werden kann.

Nach Ausweis der Debye-Scherrer-Diagramme erhält man beim Tempern bis 630° Calciumnatriumphosphat in der Niedertemperaturform (NT), darüber den Silicat-Mischkristall in der Hochtemperaturform (HT). Das Diagramm der NT weist gegenüber dem von reinem CaNaPO₄ keine Unterschiede auf, es liegt daher wohl dieses selbst und nicht ein NT-Mischkristall mit Ca₂SiO₄ vor. γ -Calciumorthosilicat ist nur schwach an einigen seiner stärksten Interferenzen erkennbar; infolge der feinen Verteilung im Mischkristall kommt es bei der niedrigen Temperatur offenbar nicht zur Ausbildung von größeren homogenen Bereichen. Das beim Abkühlen eben entstehende CaNaPO₄ ist sehr feinkörnig, gelegentlich wurden sogar röntgenamorphe Präparate erhalten. Trotz dieser Feinkörnigkeit ist die Lösungsgeschwindigkeit nicht größer als die von kompaktem CaNaPO₄. Dagegen erhält man durch mehrstündiges Tempern über der Umwandlungstemperatur, z. B. bei 900°, Präparate, die sehr grobkörnig sind und punktförmige Röntgeninterferenzen liefern, trotzdem aber die für Rhenaniaphosphat charakteristische hohe Lösungsgeschwindigkeit besitzen.

Die Dichten des bei 600° getemperten bzw. nicht behandelten Rhenaniaphosphats betragen 2,758 bzw. 2,777, die Umwandlung erfolgt also unter Volumvergrößerung, wie bei diesem Ausscheidungs Vorgang zu erwarten ist.

Mißt man den pH-Wert von wäßrigen Suspensionen von Rhenaniaphosphatproben, die verschieden lange bei 600° getempert worden waren, so erhält man einen Anstieg mit zunehmender Tempordauer, herrührend von zunehmend gebildetem CaNaPO₄.

²⁾ Fiat-Band 25, 112.

³⁾ H. H. Franck, M. A. Bredig u. R. Franck, Untersuchungen über Kalk-Alkali-Phosphate. Z. anorg. Chem. 230, 1 [1936].

⁴⁾ Für die Herstellung und Beurteilung der Schiffe wird Prof. Dr. Th. Ernst, Erlangen, Mineralogisches Institut der Universität, herzlich gedankt.

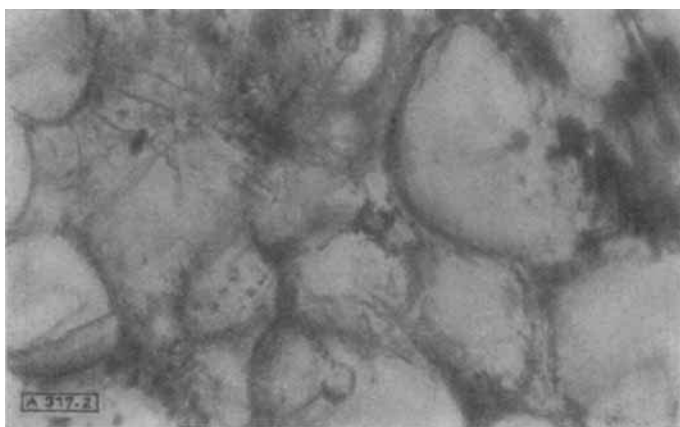


Bild 2

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß bei der Umwandlung von Rhenaniaphosphat Calciumnatriumphosphat und Calciumorthosilicat entstehen, letzteres wohl in der γ -Modifikation, da sein Umwandlungspunkt ($\beta \rightarrow \gamma$) bei 675° liegt⁵⁾. Es ist denkbar, daß die Entmischung des Mischkristalls durch die bei 675° erfolgende Umwandlung des Ca_2SiO_4 ausgelöst wird. Während nun die entstehende γ -Modifikation nicht hydraulisch ist, hat man sich vorzustellen, daß die molekular in das Calciumnatriumphosphat eingebaute hydraulische Modifikation des Orthosilicats durch Löse- und Quellvorgänge die Auflösung des Phosphats beschleunigt. Die besondere Rolle des Silicats für den Lösungsmechanismus folgt auch aus der Beobachtung, daß der Einbau anderer Molekeln in das CaNaPO_4 -Gitter das hydraulische Silicat in seiner Wirkung nicht zu ersetzen vermag. Baut man z. B. Soda ein unter Bildung von Kohlensäure-Rhenanit³⁾, einer Substanz, die nach dem Röntgendiagramm das gleiche Gitter wie der Silicat-Mischkristall aufweist, so wird trotz des hohen Alkaligehalts die Lösungsgeschwindigkeit gegenüber CaNaPO_4 nicht erhöht.

Die aus diesen Ergebnissen entwickelten Anschauungen vermögen einen zunächst unerklärlichen Befund aus der technischen Praxis zu erklären:

⁵⁾ W. Eitel, Physikalische Chemie der Silicate, 2. Aufl., S. 351.

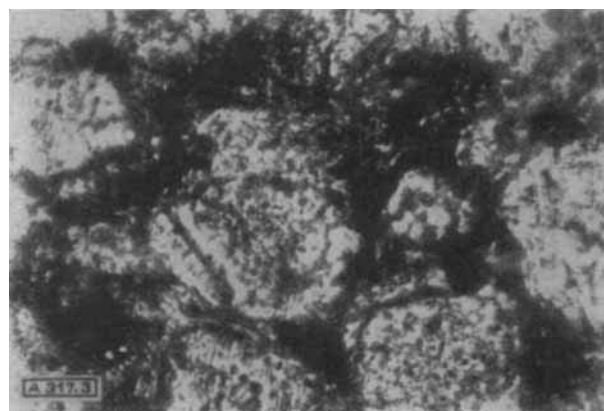


Bild 3

Während der überwiegende Anteil des Rhenaniaphosphats in der HT vorliegt, weil man durch entspr. technische Vorkehrungen dafür sorgt, daß die kritische Umwandlungstemperatur möglichst rasch überschritten wird, ist z. B. im Innern größerer Klinkerstücke noch die Möglichkeit zur Umwandlung gegeben. Die entstehenden, sehr feinen Anteile des schlechter löslichen CaNaPO_4 finden sich dann in der feinsten Siebfraction des gemahlenden Rhenaniaphosphats wieder und bewirken gelegentlich, daß diese entgegen der allgemeinen Erfahrung über den Zusammenhang von Löslichkeit und Korngröße schlechter löslich ist als die nächstgrößere Fraction. Dafür sei ein Beispiel gegeben:

Fraction	feiner als 0,06 mm	0,06 — 0,09 mm	0,09 — 0,15 mm
Aufschlußgrad %	88	98	86

Der lösungsbeschleunigende Einfluß des Calciumsilicats ist auch bei den alkalifreien Kalk-Kieselsäure-Phosphaten, wie sie z. B. im Thomasmehl und in den Schmelzphosphaten vorliegen, bekannt²⁾. Wie beim Rhenaniaphosphat sind die bei höheren Temperaturen gebildeten Strukturen im allgemeinen auch die leichter löslichen; die Umwandlungen erfolgen aber wegen der höheren Schmelzpunkte der Verbindungen bei erheblich höheren Temperaturen.

Eingeg. am 15. November 1950

[A 317]

Versammlungsberichte

XVIII. Internationaler Physiologen-Kongreß, Kopenhagen, 15.-18. 8. 1950

Der 18. Internationale Physiologen-Kongreß wurde vom 15. bis 18. August in Kopenhagen abgehalten. Von den über 1200 Teilnehmern trugen etwa 600 in Diskussionsveranstaltungen oder Einzelvorträgen, die auf sieben halbtägige Sitzungen verteilt waren, vor. An drei Vormittagen wurden Spezial-Probleme, wie die Thermodynamik des Muskels, Permeabilitätsfragen, der Retinale Sehvorgang oder die Hormonkontrolle des Fettstoffwechsels behandelt, während vier Halbtage für die überaus zahlreichen Einzel-Vorträge vorgesehen waren. Um deren große Menge zu bewältigen, wurde in zehn Hörsälen der sehr schön ausgestatteten Medizinischen Institute der Universität Kopenhagen in der Nørre Allé gleichzeitig gelesen, während je drei Diskussions-Veranstaltungen zugleich abgehalten wurden. Es ist deshalb für einen Einzelnen nur möglich, einen kleinen Teil des dargebotenen Materials zu referieren.

Der Kongreß wurde von Prof. E. Lundsgaard eröffnet, der in seiner Rede des verstorbenen Nobelpreis-Trägers für Medizin 1920, des Kopenhagener Physiologen August Krogh (1874–1949) gedachte. Die Tagung verlief von Anfang an in sehr freundlicher Form und die geschickte Organisation ließ kaum irgendwelche Mängel fühlbar werden. Dies war besonders dem Generalsekretär, Prof. P. Brandt Rehberg und der Leiterin des Kongreß-Büros Frau S. Hellmann zu danken. Nach der Begrüßung durch den Rektor der Universität Kopenhagen, Prof. H. M. Hansen, begannen sofort die Vortragsveranstaltungen. Kongreß-Sprache war Englisch, entspr. auch der Heimatsprache der großen Mehrheit der Teilnehmer und Vortragenden. Einzelne Vorträge wurden aber in Russisch, Französisch und Deutsch gehalten.

Symposium über die Thermodynamik des Muskels

Es wurde durch ein Referat von A. V. Hill (London) eröffnet, in dem die Anwendung der Thermodynamik auf die Funktion des Muskels diskutiert wurde. Da die im Muskel entstehende Wärme nur Nebenprodukt ist, wird die Transformierung unter isothermen Bedingungen bei der Kontraktion betrachtet. Das „Quant“ der Muskel-Kontraktion ist die Zuckung, die aus einem plötzlichen Einsetzen des aktiven

Zustandes, einem allmählichen Nachlassen und einer langsamen Erholung besteht. In Gegenwart von Sauerstoff wird während der Erholungs-Phase die Anfangs-Arbeit und die Wärme umgekehrt, so daß die Gesamt-Energie zweimal diesem Wert entspricht. Die Energie E während einer Zuckung setzt sich zusammen aus $E = A + av + fpdx$. (A = Aktivierungswärme, av = Verkürzungswärme). Die drei Parameter sind unabhängig voneinander; A geht bei der isometrischen Verkürzung in Erhaltungswärme über; av ist direkt proportional der Verkürzung und unabhängig von der Arbeit. Bei passiver Streckung eines kontrahierten Muskels verschwindet ein erheblicher Anteil der aufgewandten mechanischen Arbeit, sie wird vermutlich in chemische umgewandelt und verbraucht zur Umkehr der Reaktionen, die die Verkürzung bedingen. Verkürzung und Arbeit sind also thermodynamisch reversibel, während die Aktivierung ein vollständig irreversibler Prozeß zu sein scheint. Zuletzt wurde die Möglichkeit besprochen, daß die Muskel-Kontraktion ein der Gummi-Elastizität analoger Vorgang sein könne.

A. Szent-Györgyi (New York) betrachtet die Thermodynamik der Muskelfunktion vom Standpunkt des Biochemikers, als eine Folge einer Serie von Reaktionen, deren Reversibilität untersucht werden muß. Die kontraktile Substanz des Muskels ist aufgebaut aus den Proteinen Actin und Myosin, die im ruhenden Muskel durch Coulomb-Kräfte, die vom Ionen-Gleichgewicht abhängen, auseinandergehalten werden. Kontraktion entsteht durch ihre Verbindung in Gegenwart von Adenosin-triphosphorsäure (ATP): es entsteht Actomyosin-ATP, die in einer instabilen, energiereichen und einer energieärmeren Form existiert. Der Übergang in die stabile Form kann nicht stattfinden, wenn der Muskel passiv gedehnt ist. Es entsteht dann, als Folge der Tendenz, die Form mit der geringeren freien Energie zu bilden, ein reversibles thermodynamisches Potential, Spannung. Die für die Kontraktion erforderliche freie Energie wird durch den Übergang $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$ gewonnen. In mit Wasser extrahiertem Muskel verbinden sich Actin und Myosin, er kann sich daher bei Zusatz von ATP verkürzen, aber, wegen der fehlenden Fermente, nicht mehr erschlaffen. Das Actomyosin-Modell gibt daher