

Zur Kenntnis der Phosphate VI

Von Dr. S. GERICKE, Essen-Bredeney, Landwirtschaftliche Versuchsanstalt der Thomasphosphat-Erzeuger

In der technischen Phosphatschlacke Thomasphosphat sind sehr geringe Fluor-Mengen enthalten, welche die Löslichkeit der Phosphorsäure nicht beeinträchtigen. Neben Fluor spielt die Kieselsäure für die Lösungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure eine wichtige Rolle. Geringer Fluor- und hoher SiO₂-Gehalt sind wesentliche Voraussetzungen zur Erzielung einer guten P-Löslichkeit.

Unsere früheren Arbeiten über die Phosphate¹⁾ fortsetzend, wurden Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen dem Fluor-Gehalt und der Lösungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure in dem für die Landwirtschaft wichtigsten Düngemittel, dem Thomasphosphat, vorgenommen. Arbeiten mit eindeutig definierten [CaO · P₂O₅ · SiO₂]-Komplexen, die im Laboratorium erschmolzen wurden, führten zu dem Ergebnis, daß mit Zunahme des F-Gehaltes im Phosphat infolge Bildung von Fluorapatit die relative Löslichkeit der Phosphorsäure in Citronensäure abnimmt. Bei technischen Schlacken muß man aber mit Schwierigkeiten rechnen, da die Bedingungen für die Entstehung der Phosphat-Komplexe, wie z. B. Abkühlungsgeschwindigkeit, Kristallbildung, Mahlfeinheit, Korngröße u. a. m. nicht immer gleichmäßig eingehalten werden können. Es war daher zum Ausgleich dieser unvermeidlichen und umkontrollierbaren Einflüsse die Anwendung der Trendberechnung auf die Ergebnisse der Serienuntersuchungen notwendig. Diese Methode hat sich bei derartigen Untersuchungen zur Aufklärung gegenseitiger Beziehungen gut bewährt.

Der Fluor-Gehalt der Thomasphosphate wurde an 70 verschiedenartigen Proben mit Hilfe einer Methode bestimmt, die noch die Feststellung von 0,3 γ F zuläßt²⁾. So konnten auch die sehr kleinen Fluor-Mengen der Schlacken sicher analysiert werden. Es ergab sich, daß im Durchschnitt das Thomasphosphat 8 mg% F enthielt, wobei in der Mehrzahl der Proben der Gehalt unter 8 mg% F lag. Werte über 20 mg waren äußerst selten. In 20 aus diesem Material ausgewählten Proben, die sich durch ihren F-Gehalt unterschieden, wurde die Löslichkeit der Phosphorsäure in 2proz. Citronensäure festgestellt. Da sich früher ergeben hatte, daß auch die Kieselsäure für die Lösungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure eine wesentliche Rolle spielt, wurde auch der Gesamt-SiO₂-Gehalt ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1, in die auch ein Teil der früheren Befunde bei reinen Glühphosphaten aufgenommen wurde.

Techn. Thomasphosphate	Reine Glühphosphate		
	mg% F	rel. Löslichkeit d. P ₂ O ₅ %	mg% F
3,7	89,3	10	99,0
4,9	87,3	20	98,0
5,9	86,5	34	97,2
7,0	86,1	46	95,4
8,4	85,3	58	93,6
9,7	84,5	70	92,5
10,9	85,1	84	91,2
12,0	86,0	92	90,0
13,3	86,8	106	89,7
14,3	87,2		
15,3	87,3		
17,4	88,7		
20,0	86,4		
22,8	83,3		
30,8	82,5		
38,9	81,8		
46,3	80,6		
50,7	80,3		

Tabelle 1

Beziehungen zwischen Fluor-Gehalt und rel. Löslichkeit der Phosphorsäure in 2proz. Citronensäure

Mit steigendem Gehalt an Fluor zeigt die Löslichkeit der Phosphorsäure bei den Thomasschlacken bis zu 20 mg% F Schwankungen zwischen 84,5% und 89,3%, im Durchschnitt liegt sie mit einem mittleren Gehalt von 11 mg% F bei 86,6%. Die unregelmäßigen Werte zeigen, daß in diesem Bereich die Löslichkeit

¹⁾ S. Gericke, diese Ztschr. 58, 149, 287 [1943]; 57, 23 [1947]; 60, 98 [1948]; 61, 410 [1949].

²⁾ S. Gericke u. B. Kurmies, Z. analyt. Chem., i. Druck.

der Phosphorsäure nicht einheitlich durch das Fluor beeinflußt wird, sondern daß andere Faktoren, wie z. B. Abkühlung, SiO₂-Gehalt, Kristallisierungsvorgang, Unterschied im Feinheitsgrad in den Schlacken überwiegen. Steigt der Fluor-Gehalt jedoch auf über 20 mg% an, sinkt die P₂O₅-Löslichkeit stetig. Im Durchschnitt dieser Gruppe ergibt sich eine relative Löslichkeit von 81,7% bei einem mittleren Gehalt von 38 mg% F. Diese Ergebnisse entsprechen damit den früheren Befunden an reinen Substanzen, wie auch aus dem rechten Teil der Tabelle hervorgeht. Hier waren zwar die F-Mengen größer, und die Senkung der Löslichkeit beginnt bei einem Gehalt von über 40 mg% F. Man kann aber die absolute Höhe dieser Löslichkeitswerte nicht direkt mit denjenigen der Schlacken vergleichen, da sie durch die Feinheit des Materials bedingt ist, während die technischen Schlacken eine gröbere Mahlung besitzen. Den gleichsinnigen Einfluß des F-Gehaltes beider Versuchsreihen zeigt Bild 1 deutlich.

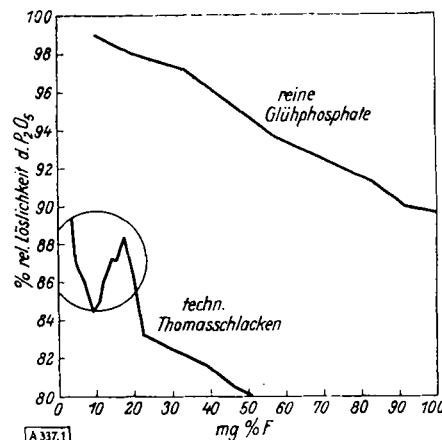


Bild 1
Einfluß des F-Gehaltes auf die Löslichkeit der Phosphorsäure in Glühphosphaten

Für die Beziehungen zwischen Fluor und Phosphorsäure in technischen Schlacken ergibt sich daraus die wichtige Schlußfolgerung, daß der normale Fluor-Gehalt, der 20 mg% nur in seltenen Fällen übersteigt, ohne Einfluß auf die Phosphorsäure ist und keine Verminderung ihrer Löslichkeit herbeiführt. Man kann damit rechnen, daß nicht mehr als ca. 0,5% des im Phosphat vorhandenen Gesamt-P₂O₅ als Fluorapatit vorliegen. Höhere Gehalte über 40 mg% F können zu einer unter Umständen merklichen Herabsetzung des Anteils an löslicher Phosphorsäure führen. Um diese Möglichkeiten auszuschalten, muß in derartigen Fällen dafür gesorgt werden, daß die beim Erblasen des Thomasstahls in den Konverter gelangenden Zuschläge einen entsprechend geringen Fluor-Gehalt besitzen. Da das Roheisen kein F enthält³⁾, darf in dem als Zuschlag verwendeten Kalk möglichst nicht mehr als 40 mg% F vorhanden sein, damit die fertige Thomasschlacke, die einen Kalkgehalt von 45–48% CaO besitzt, weniger als 20 mg% F enthält. Die meisten von uns untersuchten Kalkproben wiesen einen Gehalt von weniger als 20 mg% F auf; nur darauf ist auch der geringe F-Gehalt der fertigen Schlacken zurückzuführen. Wird mit Roherz gefrischt, können höhere F-Gehalte auftreten.

Die analytischen Befunde lassen sich durch folgende Überlegung begründen: Bei der handelsüblichen Bestimmungsart der löslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken ist eine Latitüde von 0,3% P₂O₅ festgelegt, um die bei der technischen Analyse unvermeidlichen Störungen auszuschalten. Erst wenn die Abweichungen größer als 0,3% P₂O₅ werden, ist mit Sicherheit auf

³⁾ S. Gericke u. B. Kurmies, Stahl u. Eisen, i. Druck.

einen außerhalb der analytischen Fehlern Grenze liegenden Einfluß zu schließen, der durch die Bildung von Fluorapatit verursacht sein kann. 0,3% P₂O₅ entsprechen nach der Zusammensetzung des Fluorapatits rd. 30 mg% F, so daß erst bei diesem Fluor-Gehalt der Thomaschlacke eine außerhalb der normalen Fehlern Grenze liegende Herabsetzung der P-Löslichkeit feststellbar wird. Bei der genauen Analyse, wie sie von uns nach der Methode Lorenz durchgeführt wurde, wird der Einfluß der Fluorapatit-Bildung bereits bei 20 mg% F erkennbar. Diese Ableitung führt zu der Schlußfolgerung, daß auch bei geringerem Fluor-Gehalt eine Verminderung der P-Löslichkeit wahrscheinlich ist, die aber analytisch nicht erfaßt werden kann und durch andere Faktoren in ihrer Auswirkung überdeckt wird. Darauf beruhen auch die Schwankungen der Löslichkeit im Bereich von 1–20 mg% F.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure wurden auch nach ihren Beziehungen zum SiO₂-Gehalt der Schlacken untersucht. Dabei ergaben sich die in Bild 2 dargestellten Verhältnisse. Die Zusammenhänge sind eindeutig: unbeschadet gewisser Schwankungen nimmt mit steigendem SiO₂-Gehalt die relative Löslichkeit der Phosphorsäure zu. Die Fluor-Gehalte entsprechen den Löslichkeitsverhältnissen und führen bei dieser Anordnung der Analysenwerte zu dem Ergebnis, daß bei einem Gehalt von weniger als 25 mg% F eine stärkere Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit bei der Phosphorsäure eintritt, die mit weiterer Verminderung des Fluor-Gehaltes stetig zunimmt. Damit haben wir eine Bestätigung unserer früher an reinen Phosphaten erhaltenen Befunde dafür, daß hoher SiO₂-Gehalt und geringer F-Gehalt wichtige Vorbedingungen sind.

um hohe Löslichkeitsgrade der Phosphorsäure in basischen Glühphosphaten zu erhalten. Für die Thomas-

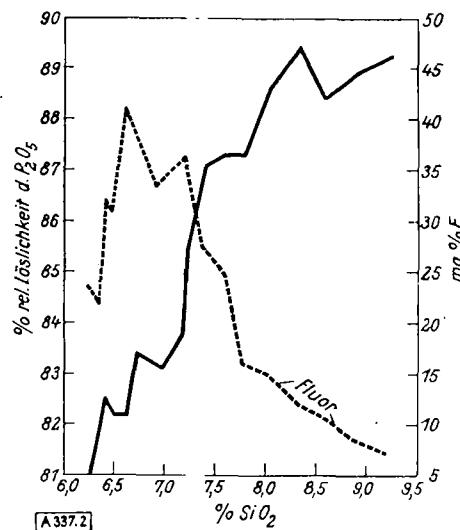


Bild 2
Beziehungen zwischen SiO₂- und F-Gehalt von Phosphaten und der Löslichkeit ihrer Phosphorsäure

schlacke ergibt sich, daß die darin enthaltenen geringen Fluor-Mengen für die Löslichkeit der Phosphorsäure in 2proz. Citronensäure ohne praktische Bedeutung sind und damit ihre vegetative Wirkung nicht beeinträchtigen.

Eingeg. am 9. Februar 1951

[A 337]

Versammlungsberichte

Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Bern, 25. Februar 1951

Zu Beginn der Versammlung wurde im Verlauf des geschäftlichen Teils der Werner-Preis verliehen. Der Werner-Fonds wurde 1916 gegründet. Der Preis kann für wissenschaftlich besonders hervorragende Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie verliehen werden. Dieses Jahr wurde die Werner-Plakette und der Werner-Preis gleich an 2 Mitglieder der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft verliehen. Herr Dr. R. A. Boissonnas, Genf, erhielt die Ehrung für seine Arbeiten über die Papierchromatographie von Aminosäuren. Der zweite Preis wurde Herrn P. D. Dr. O. Jeger, Zürich, für seine hervorragenden Verdienste an der Konstitutionsaufklärung der Triterpene verliehen.

R. WIZINGER, Basel: Beitrag zum Verteilungssatz der Auxochrome.

Der Verteilungssatz der Auxochrome besagt, daß die Farbe aromatischer Systeme mit einem Chromophor und zwei Auxochromen am hellsten ist, wenn letztere in o- und p-zum Chromophor stehen. Eine starke Farbvertiefung tritt dann ein, wenn die Auxochrome in 2,5-Stellung stehen. Die 3,4-Stellung liegt in Bezug auf Farbtiefe zwischen den erstgenannten Extremfällen. Diese Gesetzmäßigkeit, die schon von H. Kauffmann beobachtet wurde, läßt sich mit Hilfe der Elektronentheorie der Valenz erklären. Die Anwendung dieses Prinzips auf eine Reihe komplizierter gebauter Farbstoffe zeigt, daß die Lage des Absorptionsmaximums damit übereinstimmt. Ebenso läßt sich die vom Vortr. entwickelte Ansicht über die „Inversion der Auxochrome“ mit Hilfe des Verteilungssatzes erklären.

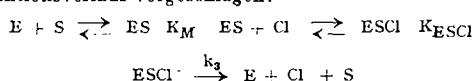
W. NOWACKI und R. SCHEIDEDECKER, Bern: Die Kristallstruktur von basischem Kupfernitrat, Cu₄(NO₃)₂(OH)₆. (Vorgetr. von W. Nowacki).

Basisches Kupfernitrat bildet sich bei der Erhitzung von wässriger Kupfernitrat-Lösung und Kupfer auf höhere Temperatur. Von den synthetischen, monoklinen Kristallen wurden Pulver-, Drehkristall-, Debye-Scherrer- und Weissenberg-Aufnahmen hergestellt. Die Dimensionen der Elementarzelle berechnen sich daraus zu $a = 5,576$; $b = 6,050$; $c = 6,890 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $\beta = 94^\circ 30' \pm 6'$. Raumgruppe C_{2h}²-P₂/m. Nach der Intensitätsvermessung der Aufnahmen wurde eine Patterson-Synthese ausgeführt. Aufbauend auf dieser konnte eine Fourier-Synthese ausgeführt werden. Durch dieselbe ließ sich die Struktur vollständig bestimmen. Die Resultate der Fourier-Analyse stimmen mit den allgemeinen Voraussagen vollständig überein, obschon die genaue Größe und Lage der NO₃-Gruppen noch nicht exakt feststeht.

ED. H. FISCHER, Genève: Comparaison des propriétés des α -amylases cristallisées.

Es wurden die Eigenschaften fünf verschiedener, kristallisierten α -Amylasen (aus Malz, Bakterien, dem Pankreas des Schweines, dem menschlichen Pankreas und der menschlichen Speicheldrüse) untereinander verglichen. Dabei zeigte sich, daß die tierischen Amylasen in Ab-

wesenheit von Halogen stets inaktiv sind. Es wurde daher der Einfluß der Halogene auf die biologische Aktivität näher untersucht. Insbes. wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Halogenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Der Ersatz von Cl⁻ durch Br⁻ oder I⁻ verlangsamt die enzymatische Reaktion in auffallender Weise, während die Aktivierungsenergie (13500 cal/mol) nur sehr wenig kleiner wird. Da für alle drei Halogene die Dissoziationskonstanten der Enzymsubstratkoplexe gleich sind, folgt daraus, daß das Anion direkt mit diesem Komplex in Reaktion tritt. Es wurden auch die Bildungskonstanten und die Bildungsenergien von XCl⁻, XBr⁻, XI⁻ gemessen, wobei X das Enzym E, das Substrat S oder den Enzym-Substratkoplex ES bedeuten kann. Für die Gesamtreaktion wurde folgender Reaktionsverlauf vorgeschlagen:



wobei $k_{3Cl} > k_{3Br} > k_{3I}$ ist. Die beobachteten Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten röhren also vom Einfluß der Halogene auf k_3 her.

R. A. BOISSONNAS, Genève: Synthèses peptidiques.

Eine ganze Anzahl Peptidsynthesen beruhen auf der Reaktion von Aminosäure-Derivaten, deren Amino-Gruppe geschützt ist, mit freien Amino-Gruppen (s. unten). Bei dieser Reaktion wird 1 Mol Säure (Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure usw.) frei, die durch Zugabe von Alkali neutralisiert werden muß, um Salzbildung mit der an der Reaktion teilnehmenden freien Amino-Gruppe zu verhindern. Dieser Alkalizusatz ist für die Ausbeute von großer Wichtigkeit. Bei der Ausführung der Synthese in wässriger Lösung läßt sich der pH-Wert der Lösung durch Pufferung konstant halten, was jedoch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sehr erschwert. Diese Schwierigkeiten können durch die Verwendung von Anhydriden des Kohlensäure-monäthylesters umgangen werden. Letztere werden durch Reaktion von Chlorameisensäureester mit dem Ammonium-Salz einer Aminosäure oder eines Peptides (Tri-n-butylammonium-Salze eignen sich besonders gut) mit geschützter Amino-Gruppe in einem organischen Lösungsmittel erhalten. Dieses Anhydrid reagiert in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln sehr leicht mit freien Amino-Gruppen unter Bildung der Peptidbindung. Der dabei entstehende Kohlensäureester zerfällt spontan in Alkohol und Kohlensäure, welche zu schwach ist, um mit der freien Amino-Gruppe ein Salz zu bilden und daher gasförmig entweicht.

