

# Zur Kenntnis der Phosphate VII

Von Dr. S. GERICKE, Essen-Bredeney

Landwirtschaftliche Versuchsanstalt der Thomasphosphat-Erzeuger Essen-Bredeney

Die Einführung von Fluor in das fertige Thomasphosphat bis zu einem Gehalt von 4% vermindert Löslichkeit und Düngewirkung der Phosphorsäure nicht. Fluorapatit wird nicht gebildet. Dagegen werden Löslichkeit und vegetative Wirkung der Phosphorsäure im Dicalciumphosphat durch Fluorzugabe infolge Bildung von Fluorapatit stark beeinträchtigt.

Die letzten Beiträge<sup>1)</sup> über die Bedeutung des Fluors in Phosphaten ergaben, daß die Anwesenheit von Fluor zur Bildung von unlöslichen F-P-Verbindungen (Fluorapatit) führt. Damit sinken gleichlaufend die Löslichkeit und die Düngewirkung der Phosphorsäure in den Düngephosphaten. Es zeigte sich weiter, daß die Anwesenheit von F-Mengen bis zu ca. 20 mg% im Thomasphosphat keinen wesentlichen Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure in diesem Düngemittel ausübt und infolgedessen auch keine Abschwächung der vegetativen Wirkung auftritt<sup>2)</sup>. Nunmehr wurde untersucht, ob die Erhöhung des F-Gehaltes im Thomasphosphat durch Zugabe von Fluor zum fertigen Düngemittel für die Löslichkeitsverhältnisse und die Düngewirkung der Phosphorsäure eine Rolle spielt. Diese Frage hat eine praktische Bedeutung, da im Boden immer F-Verbindungen vorkommen, die sich mit den Kalkphosphaten der Düngemittel zu Fluorapatit umsetzen und dadurch die Aufnahmefähigkeit der Phosphorsäure durch die Pflanzen beeinträchtigen können. Die sog. Festlegung der Düngerphosphorsäure im Boden und die Unmöglichkeit, die zugeführte Düngerphosphorsäure selbst im Verlauf von Jahrzehnten durch die Pflanzen voll auszunutzen, ist sicher zu einem großen Teil auf diesen Vorgang zurückzuführen. Andererseits hat sich gezeigt, daß die Festlegung der Phosphorsäure im Thomasphosphat geringer ist als in anderen Phosphaten und vor allem auch langsamer vor sich geht. Dies läßt sich, entspr. unseren früheren Darlegungen, mit der schützenden Wirkung der Kieselsäure und dem im Phosphat vorhandenen Kalküberschub begründen. Immerhin mußte aber diese Ableitung auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Es wurde dabei folgendermaßen vorgegangen: ein normales Thomasphosphat wurde mit steigenden F-Mengen (in Form von KF) in einer gleichbleibenden Wassermenge suspendiert und die Löslichkeitsveränderung der Phosphorsäure in 2proz. Citronensäure festgestellt. Außerdem wurden die auf diese Weise mit Fluor angereicherten Phosphat-Proben auf ihre Düngewirkung im Gefäßversuch geprüft. Da das basische Thomasphosphat immer einen mehr oder weniger großen Kalküberschub besitzt, der nicht an  $P_2O_5$  gebunden ist, (sog. freier Kalk, der über  $[4 CaO \cdot P_2O_5 - CaO \cdot SiO_2]$  hinausgeht) war zu vermuten, daß dieser leicht reaktionsfähige Kalk mit dem zugegebenen Fluor sofort zu  $CaF_2$  reagiert und damit eine Umsetzung zwischen F und  $P_2O_5$  unmöglich macht. Um dies auszuschalten, wurde die gleiche Thomasphosphat-Probe durch tausendiges Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Kalk befreit. Dabei sank der CaO-Gehalt von 48,0% auf 44,3%. Die Reaktion des Phosphates war nunmehr neutral. Man behandelte dann mit KF in der gleichen Weise wie bei der ersten Probe. Der F-Gehalt wurde bis auf 4% erhöht. Die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure in 2proz. Citronensäure waren folgende:

<sup>1)</sup> Gericke, diese Ztschr. 61, 410 [1949].

<sup>2)</sup> Gericke, ebenda 63, 193, [1951].

F-Gehalt %	% rel. Löslichkeit der $P_2O_5$	
	Thomasphosphat normal	Thomasphosphat entkalkt
0	89.1	87.5
0.7	88.0	87.0
1.4	84.7	86.6
2.1	84.6	86.6
4.2	84.3	86.4

Tabelle 1. Löslichkeit der  $P_2O_5$  in 2-proz. Citronensäure bei steigenden F-Gehalten im Thomasphosphat

Die relative Löslichkeit der  $P_2O_5$  sinkt beim normalen Thomasphosphat bis zu einem F-Gehalt von 1,4% etwas ab, eine weitere Erhöhung der F-Zufuhr bleibt dann ohne Einfluß. Die leichte Senkung der Löslichkeit kann auf eine Umsetzung zwischen  $[P_2O_5 \cdot CaO]$  und F zu schwerlöslichem F-Apatit hindeuten. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß der eigentliche Phosphat-Komplex durch an der Oberfläche des Phosphates ausgefälltes  $CaF_2$  eingehüllt wird und dadurch dem Angriff der Citronensäure in geringerem Maße zugänglich ist. Die Ergebnisse mit dem entkalkten Thomasphosphat, bei dem nur eine unwesentliche Senkung der Löslichkeit, selbst bei einem F-Gehalt von mehr als 4%, eintritt, bestätigen diese Annahme. Da eine Bildung von  $CaF_2$  an der Oberfläche infolge Mangel an reaktionsfähigem Kalk nicht oder nur in ganz geringem Ausmaß eintreten konnte, bleibt das Phosphat gleichmäßig der Einwirkung der Citronensäure zugänglich. Aus dem Gleichbleiben der Löslichkeitsverhältnisse läßt sich der Schluß ziehen, daß der  $[P_2O_5 \cdot CaO \cdot SiO_2]$ -Komplex in diesem Phosphat äußerst stabil ist und nicht mit dem zugegebenen Fluor reagiert. Apatitbildung kommt also offenbar nur dann zustande, wenn das Fluor in der Schmelze mit  $P_2O_5$  und CaO reagiert. Die früheren Ergebnisse<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß eine Herabsetzung der P-Löslichkeit in diesem Falle eintritt, während im fertigen Phosphat diese Reaktion nicht stattfindet. Benutzt man Dicalciumphosphat bei den Umsetzungen mit Fluor, so ergibt sich eine starke Herabsetzung der P-Löslichkeit, bei unseren Versuchen von 95% ohne Fluor bis auf 10% mit Fluor. Hier bildet sich sofort Fluorapatit.

Wenn bei erhöhtem F-Gehalt im Thomasphosphat keine Umsetzungen zwischen Phosphorsäure und Fluor stattfinden und eine Bildung von Fluorapatit nicht eintritt, ist auch eine Verminderung der vegetativen Wirkung der Phosphorsäure nicht wahrscheinlich, dagegen ist sie bei Dicalciumphosphat zu erwarten. Die Düngungsversuche mit den Phosphaten mit verschiedenem F-Gehalt haben dies auch voll bestätigt, wie die Ergebnisse im Mittel von je 2 Versuchsreihen in Tabelle 2 zeigen.

F-Gehalt %	Thomasphosphat normal	Thomasphosphat entkalkt	Dicalcium- phosphat
0	100	100	100
0.7	102	103	81
1.4	100	102	80
2.1	100	100	75

Tabelle 2. Düngewirkung von mit Fluor angereichertem Thomasphosphat. Haferertrag bei F-freiem Phosphat = 100

Die Anreicherung des Thomasphosphats mit Fluor ist auch bei der Düngewirkung der Phosphorsäure ohne Einfluß geblieben. Damit werden die Befunde der chemischen Untersuchungen bestätigt, daß bei diesem Phosphat keine Umsetzungen zwischen dem Phosphat-Komplex und Fluor in Richtung einer Apatit-Bildung stattfinden. Der Gehalt an freiem Kalk im Düngemittel schützt zunächst die Phosphorsäure vor dem Eindringen des Fluors, doch selbst wenn dieser Kalkanteil entfernt ist, erweist sich der Phosphat-Komplex infolge seiner inneren Übersättigung mit Kalk als so stabil, daß es zu einer Apatit-Bildung nicht kommen kann.

Anders liegen die Verhältnisse bei Dicalciumphosphat, das dem Angriff des Fluors ungeschützt gegenübersteht und infolgedessen sofort mit Fluor zu einer unlöslichen Verbindung reagiert. Eine starke Herabsetzung der Düngewirkung ist die Folge. Daß es sich bei dieser Wirkungsverminderung ausschließlich um die Umsetzung zwischen  $P_2O_5$  und Fluor handelt und nicht um eine physiologische Wirkung des Fluors, geht aus einer Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse hervor. Sie wurden bei gemeinsamer  $[P + F]$ -Gabe und bei getrennter Einführung von Phosphat und Fluor in das Versuchsgefäß erhalten.

F-Gehalt %	rel. Erträge	
	$[P + F]$ (gemeinsam)	$P + F$ (getrennt)
0	—	100
0.7	81	100
1.4	80	100
2.1	75	98

Tabelle 3. Wirkung des Fluors bei gemeinsamer und getrennter P- und F-Gabe (Dicalciumphosphat) auf den Haferertrag

Eine Umsetzung zwischen  $P_2O_5$  und F hat bei getrennter Gabe nicht stattgefunden. Auch ist eine Schädigung des Pflanzenwachstums durch das Fluor nicht eingetreten, so daß die Ertragssenkungen bei gemeinsamer  $[P_2O_5 + F]$ -Gabe ausschließlich auf das Auftreten unlöslicher Verbindungen (F-Apatit) zurückzuführen sind.

Eine weitere Versuchsreihe, in der das normale Thomasphosphat und Dicalciumphosphat mit Fluor angereichert wurden, ergab für die Düngewirkung der Phosphate die in Bild 1 dargestellten Verhältnisse. Die

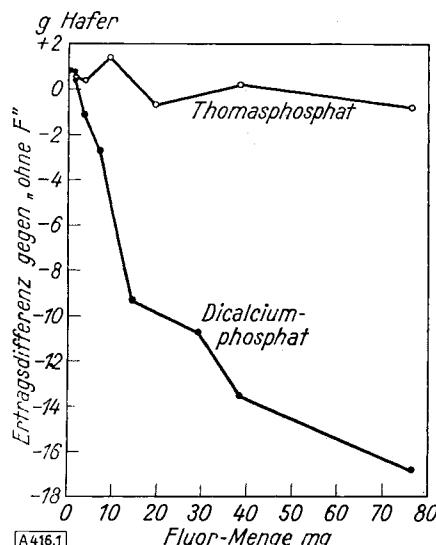


Bild 1. Beziehungen zwischen F-Gehalt der Phosphate und ihrer vegetativen Wirkung (Hafer-Ertrag bei ohne F = 100)

Wirkung der Phosphorsäure im Thomasphosphat auf das Pflanzenwachstum wird wiederum in keiner Weise durch die Anreicherung des Düngemittels mit Fluor beeinträchtigt, während die Phosphorsäure im Dicalciumphosphat

bis zu 33% an Wirkung verliert. Damit werden die Ergebnisse der 1. Versuchsreihe bestätigt. Besonders eindeutig wird der Einfluß des Fluors auf die Bildung von Apatit im Dicalciumphosphat, wenn die in den Versuchen gegebenen steigenden F-Mengen mit der dadurch verursachten Ertragssenkung zusammengestellt werden, wie es Bild 2 zeigt. Die Differenzen gegenüber den bei F-freier

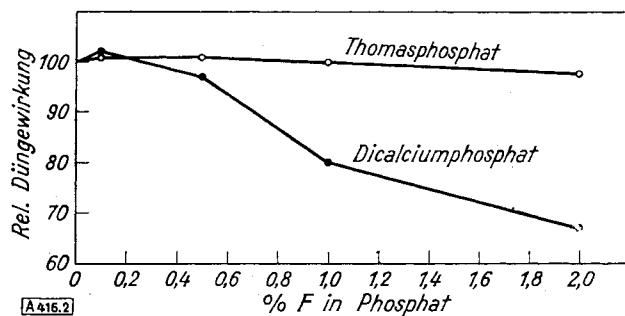


Bild 2. Einfluß steigender Fluormengen auf die Düngewirkung der Phosphorsäure in Thomasphosphat und Dicalciumphosphat (Hafer)

Düngung erhaltenen Erträgen nehmen mit steigender F-Zufuhr stark zu, d. h. durch Bildung von unlöslichem F-Apatit werden der Pflanze zunehmende P-Mengen entzogen, was zu einer verminderten Düngewirkung führt. Demgegenüber erweist sich auch bei dieser Anordnung der Versuchsergebnisse das Thomasphosphat als stabil und unempfindlich gegen Fluor. Das Gleichbleiben der Pflanzenerträge zeigt, daß die Aufnahmefähigkeit von Phosphorsäure durch Fluor nicht vermindert wurde und daß keine Fluorapatit-Bildung aufgetreten ist.

### Zusammenfassung

In der Reihe unserer Untersuchungen über den Einfluß des Fluors auf die Löslichkeitsverhältnisse und die Düngewirkung der Phosphorsäure im Thomasphosphat haben sich folgende wichtige Ergebnisse gezeigt:

1) Die bei der Herstellung des Thomasphosphats durch den Kalkzuschlag in die Schmelze gelangenden sehr geringen F-Mengen werden in den  $P_2O_5$ -CaO-Komplex des Phosphates eingelagert. Bei einem Gehalt von mehr als ca. 20 mg% F im Phosphat senken sie die Löslichkeit der Phosphorsäure in 2proz. Citronensäure.

2) Die Zufuhr von Fluor zum fertigen Phosphat hat selbst bei 4% nur eine geringe Herabsetzung der citronensäure-löslichen Phosphorsäure zur Folge, die in erster Linie auf die Bildung von  $CaF_2$  zurückzuführen ist. Wird der überschüssige Kalk (sog. freier Kalk) aus dem Phosphat entfernt, so tritt bei Zugabe von Fluor keine Senkung der Löslichkeit in Citronensäure ein. Damit ist gezeigt, daß eine nachträgliche Einlagerung von Fluor in den  $[P_2O_5-CaO-SiO_2]$ -Komplex des fertigen Phosphates und die Bildung von Fluorapatit nicht stattfindet. Der im Thomasphosphat enthaltene Silicocarnotit ( $4 CaO \cdot P_2O_5 \cdot CaO \cdot SiO_2$ ) ist äußerst stabil und von Fluor nicht angegriffen.

3) Ebensowenig wie eine Herabsetzung der löslichen Phosphorsäure im Thomasphosphat durch Fluor-Zusatz stattfindet, wird die vegetative Wirkung der Phosphorsäure durch Fluor beeinflußt. Eine Bildung von physiologisch unwirksamen P-Verbindungen tritt nicht ein.

4) Im Gegensatz zu Thomasphosphat werden Löslichkeit und physiologische Wirkung der Phosphorsäure im Dicalciumphosphat durch Zugabe von Fluor infolge Bildung von Fluorapatit stark herabgesetzt, da die Phosphorsäure in diesem Phosphat dem Angriff des Fluors ungeschützt gegenübersteht.

Ein eingegangen am 8. Februar 1952 [A 416]