

## Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung zeigt Bild 8. Sauerstoff wurde durch mehrere Wasch- und Trockenflaschen gereinigt und konnte durch das Einleitungs-

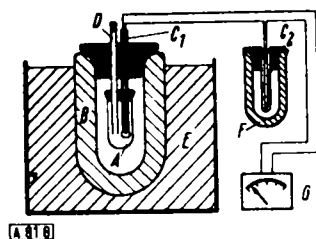


Bild 8

Versuchsanordnung. A Reaktionsgefäß, B Dewar des Reaktionsgefäßes mit Asbest gefüllt, C<sub>1</sub> Thermoelement des Reaktionsgefäßes, C<sub>2</sub> Thermoelement in Eiswasser, D Einleitungsrohr, E Isolierpasten mit Asbestwolle gefüllt, F Dewar mit Eiswasser für die zweite Lötstelle des Thermoelementes, G Hartmann und Braun-Farbschreiber.

rohr D eingeblasen werden. In einem temperaturkonstanten Raum von 20° lief der Hartmann-Braun-Farbschreiber bei leerem Reaktionsgefäß bis zu einem konstanten Wert mindestens eine Stunde an. Die später in das Reaktionsgefäß eingeführten Substanzen wurden im gleichen Raum mindestens 12 h bei 20° aufbewahrt. Nach Einfüllen des zu verseifenden Esters in das Reaktionsgefäß und Durchleiten von O<sub>2</sub> wurde nochmals mindestens 1 h kontrolliert, ob Temperaturschwankungen auftraten; erst dann erfolgte der Zusatz des Verseifungsmittels, wie H<sub>2</sub>O, Mg(OH)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O usw.

Neben jedem Versuch lief gleichzeitig ein Kontrollversuch ohne Verseifung, um gegebenenfalls Temperaturschwankungen feststellen zu können. Dies kam jedoch nur in seltenen Ausnahmefällen vor. Die Versuche wurden dann wiederholt.

Bei gewöhnlichen Kontrollversuchen deckten sich die gefundenen Kurven. Die Genauigkeit der mit dem benutzten Schreibgerät errechenbaren Meßwerte waren jedoch für eine quantitative Bewertung der Versuche nicht hinreichend, um innerhalb z. B. weniger Kalorien Absolutwerte zu errechnen. Wir haben davon bis zur Verbesserung der Apparatur Abstand genommen. Andererseits waren die Unterschiede zwischen den verschiedenen Reaktionen so groß, daß sie, wie in den Kurven gezeigt wird, deutlich meßbar beobachtet und verfolgt werden konnten.

Eingeg. 1. September 1947 [A 81].

## Beitrag zur Kenntnis der Phosphate IV

Von Dr. S. GERICKE, Berlin-Dahlem

Die früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> über das Verhalten der basischen Phosphate bei der Hydrolyse und ihr Einfluß auf die vegetative Wirkung des P-Komplexes haben gezeigt, daß letztere von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der die leicht aufnehmbaren P-Anteile im Boden in eine unlösliche Form (Hydroxylapatit) übergeführt werden. Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung wird durch die Gegenwart basischer Silicate beeinflusst. Daraus ist der Schluß gezogen worden, daß die Düngewirkung der Phosphate verbessert werden kann, wenn die Geschwindigkeit der Hydroxylapatit-Bildung durch die Gegenwart basischer Silicate vermindert wird. Die entsprechenden Untersuchungen an Thomasphosphat und Rohphosphat haben dies bestätigt. Die praktische Anwendung dieser Erkenntnisse ist für die Herstellung basischer Phosphate von Wert, da durch eine entsprechende Lenkung des Erzeugungsvorganges den Phosphaten von vornherein diejenigen Bestandteile zugeführt werden können, die zur Verbesserung der vegetativen Wirkung beitragen. Dies gilt in erster Linie für die Glühphosphate, die durch Zusammenschmelzen von Rohphosphat und basischen Silicaten zur Gewinnung hochwertiger Düngemittel hergestellt werden (Rhenaniaphosphat, Röchlingphosphat u.a.). Es ist daher zu untersuchen, ob und inwieweit bei dieser Gruppe von Düngephosphaten die bereits früher bei Thomasphosphat beobachteten Erscheinungen einer Beeinflussung der vegetativen Wirkung durch basische Silicate auftreten.

Die Untersuchungen über die Elektrodialyse des Rhenaniaphosphates hatten gezeigt, daß in diesem Phosphat die basischen Silicate in einer leicht abspaltbaren Form vorliegen und daher den Schluß auf eine hohe vegetative Wirkung zulassen. Die aus der Praxis bekannte gute Düngewirkung des Rhenaniaphosphates bestätigt die Richtigkeit der Laboratoriumsergebnisse. Zur Feststellung des Zusammenwirkens von Phosphat- und Silicat-Komplex in diesem Düngemittel und über den Einfluß der Hydrolyse bei den Umsetzungen im Boden wurden 2 Reihen von Vegetationsversuchen durchgeführt, u. zw. mit 4 Phosphat-Proben mit sehr verschiedenem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Gehalt, deren analytische Daten in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Nr.	% Ges. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% rel. Löslichk.	% SiO <sub>2</sub>	% CaO	% Na <sub>2</sub> O
1	31,7	30,7	96,9	8,4	42,5	13,8
2	24,9	23,2	93,2	9,0	46,9	13,9
3	18,1	15,0	82,9	13,3	46,3	13,9
4	15,6	10,5	67,3	19,5	43,4	9,8

Tabelle 1  
Zusammensetzung der Rhenaniaphosphate

Hierzu ist zu bemerken, daß nur noch die beiden ersten Produkte hergestellt werden; beide zeigen eine hohe Löslichkeit in

Ammoncitrat-Lösung, die als Grundlage der Bewertung im Handel benutzt wird. Die großen Unterschiede im SiO<sub>2</sub>-Gehalt machen das Material für die beabsichtigten Feststellungen besonders geeignet. Es wurden 2 Versuchsreihen auf neutralem Sandboden zu Hafer durchgeführt.

1. Versuch. Es wurden 0,3 g Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je Versuchsgefäß mit 7 kg Boden zugrundegelegt, damit kamen entsprechend der wechselnden Citrat-Löslichkeit verschiedene Mengen leicht löslicher Phosphorsäure in den Boden, außerdem wechselte die zugeführte SiO<sub>2</sub>-Menge. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe (Gesamterträge, abs. Trockensubstanz) zusammengestellt mit den gegebenen Mengen an SiO<sub>2</sub> und citrat-löslicher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> waren folgende:

Nr.	g Ertrag	g citrat-lösl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g SiO <sub>2</sub>	Ertragsl. von 0,1 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Ausnutzung d. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	38,7	0,291	0,08	13,3	45,6
2	37,5	0,280	0,11	13,4	38,3
3	33,4	0,248	0,22	13,5	35,3
4	28,8	0,202	0,38	14,3	34,3

Tabelle 2  
Vegetative Wirkung von Rhenaniaphosphaten  
1. Reihe: 0,3 g Ges. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Es zeigt sich, daß die vegetative Wirkung der gleichen Menge Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sehr verschieden ist und ausschließlich von der Menge der damit gegebenen citrat-löslichen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abhängt. Diese starke Wirkung überdeckt einen u. U. vorhandenen SiO<sub>2</sub>-Einfluß vollkommen, so daß entgegen den Erwartungen die Anwesenheit erhöhter SiO<sub>2</sub>-Mengen scheinbar zu keiner wesentlichen Verbesserung der Düngewirkung führt. Berechnet man aber die Ertragsleistung der gegebenen Menge citrat-lösl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf die einheitliche Grundlage von 0,1 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, so ergibt sich, daß die höchste Menge von 0,38 g SiO<sub>2</sub> doch zu einer geringen Verbesserung der vegetativen Wirkung geführt hat, denn es wurde gegenüber einer mittleren Leistung der 3 ersten Phosphate von 13,4 g Haferertrag eine Steigerung auf 14,3 g = 7% erreicht. Im übrigen bestätigen diese Ergebnisse, daß die handelsübliche Bewertung des Rhenaniaphosphats nach seinem Gehalt an ammoncitrat-löslicher Phosphorsäure der Düngewirkung entspricht.

2. Versuch. Es wurden jeweils 0,3 g ammoncitrat-lösl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in den 4 Düngemitteln gegeben; diese erbrachten folgende Gesamterträge:

Nr.	g Ertrag	g SiO <sub>2</sub>	Ertragsleistung von 0,1 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Ausnutz. d. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	40,0	0,08	13,3	51,0
2	41,3	0,12	13,8	56,4
3	43,2	0,27	14,4	60,4
4	48,1	0,45	16,0	68,2

Tabelle 3  
Düngewirkung von Rhenaniaphosphat  
2. Reihe: 0,3 g citrat-lösl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

<sup>1)</sup> Gericke, diese Ztschr. 56, 149, 287 [1943], 57, 23 [1944].

Auf Grund der Ergebnisse der ersten Reihe, nach der die Düngewirkung ausschließlich von der Menge der zugeführten citrat-löslichen Phosphorsäure abhängig ist, wäre zu erwarten, daß nunmehr bei gleich hoher Gabe citrat-löslicher Phosphorsäure auch stets der gleiche Ertrag auftritt. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall, vielmehr ergibt sich aus obigen Werten ganz eindeutig, daß mit steigender Zufuhr von  $\text{SiO}_2$  die Erträge zunehmen. Durch die Anwesenheit höherer Silicat-Mengen ist also die vegetative Wirkung der gleichen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Menge verbessert worden. Damit geben diese Befunde wiederum eine Bestätigung der früheren Ergebnisse, wonach bei Gegenwart basischer Silicate die Hydroxylapatit-Bildung (Festlegung im Boden) verlangsamt und damit eine höhere Düngewirkung erreicht wird.

Besonders deutlich tritt dies in der berechneten Ertragsleistung der Einheit 0,1 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  hervor; während die Gegenwart von  $\text{SiO}_2$ -Mengen bis zu 0,1 g noch keinen wesentlichen Einfluß auf die Phosphorsäure ausübt, tritt bei Erhöhung der  $\text{SiO}_2$ -Zufuhr eine deutliche Steigerung ein, die besonders stark bei der höchsten  $\text{SiO}_2$ -Gabe bemerkbar wird. Setzt man die Ertragsleistung bei der geringsten  $\text{SiO}_2$ -Menge = 100, so ergeben sich für die weiteren Mengen Verhältniswerte von 104 – 120, d. h. die Wirkung der in der gleichen Menge gegebenen citrat-lösl.  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Rhenaniaphosphat ist durch die Gegenwart höherer  $\text{SiO}_2$ -Mengen bis zu 20% verbessert worden. Auch die Ausnutzung der gegebenen P-Menge erfährt durch die Gegenwart der Kieselsäure eine beträchtliche Verbesserung bis um 17% (Bild 1).

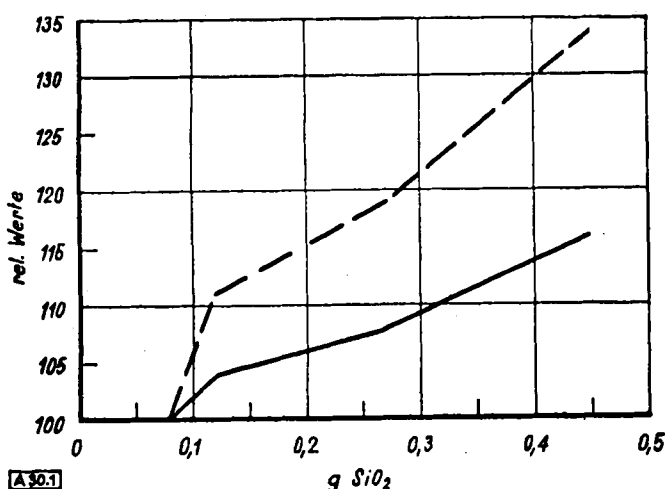


Bild 1

Rel. Ertragsleistung der Einheit  $\text{P}_2\text{O}_5$ : —  
 Rel. Ausnutzung der  $\text{P}_2\text{O}_5$ : ---

Dies hängt ganz offenbar mit der größeren Menge an basischen Silicaten im Rhenaniaphosphat zusammen, die den P-Komplex vor einer schnellen Basenverarmung und damit dem Auftreten der Hydroxylapatit-Bildung schützen. Neben der hohen Ammoncitrat-Löslichkeit der Phosphorsäure spielt also auch bei diesem Düngemittel die Kieselsäure für die vegetative Wirkung eine große Rolle. Die  $\text{SiO}_2$ -Wirkung kommt bei der chemischen Löslichkeitsfeststellung nicht zum Ausdruck, da ein großer Überschuß von Lösungsmittel (Ammoncitrat-Lösung) vorhanden ist, der sehr schnell zu einem statischen Gleichgewicht zwischen Phosphat und Lösung führt und damit die Dynamik im Umsatz der Einzelbestandteile überdeckt. Diese Vorgänge wirken sich erst bei der langsamen Hydrolyse in der Bodenlösung aus und lassen die Wirkung der basischen Silicate erkennen.

### Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in den 4 vorliegenden Arbeiten dargestellten Verhältnisse über die Umsetzungen der 3 Hauptkomponenten der basischen Phosphate:  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Düngerphosphorsäure unter dem Einfluß der Hydrolyse mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit in die schwer lösliche Form des Hydroxylapatits übergeführt wird. Diese im Bo-

den auftretende Verbindung kann von der Pflanze nicht mehr für ihre Ernährung verwertet werden, so daß sie u. U. trotz Phosphat-Düngung an P-Mangel leiden kann. Bei der Düngung entsteht zwischen Boden und Pflanze ein Kampf um die Phosphorsäure, bei dem beide Partner versuchen, die gegebene Phosphorsäure an sich zu reißen: der Boden durch die Bildung von Hydroxylapatit, die Pflanze durch Aufnahme mit Hilfe der Wurzeln. Derjenige

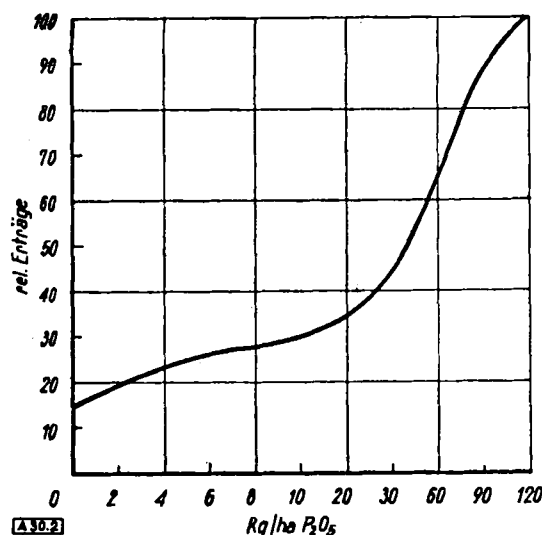


Bild 2

Rel. Wirkung steigender  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gaben

ist in diesem Kampf Sieger, der schneller ist und dem Gegner die Phosphorsäure schneller entzieht, als er sie für sich in Anspruch nehmen kann. Diese Verhältnisse prägen sich um so mehr aus, je geringer die zur Verfügung gestellte P-Menge ist. Hierbei ist die Pflanze meist im Nachteil, erst bei Düngung mit steigenden P-Gaben bleiben auch für die Pflanzen ausreichende P-Mengen übrig. Bild 2 gibt darüber ein anschauliches Bild. Es handelt sich dabei um Ernten, die mit steigenden Phosphat-Mengen erhalten wurden. Der bei 120 kg/ha  $\text{P}_2\text{O}_5$  erzielte Höchstertrag wurde = 100 gesetzt. Der S-förmige Verlauf der Ertragskurve zeigt in seinem linken Zweig, daß die ersten kg Phosphorsäure so schnell und vollständig in unlösliche Formen übergeführt werden, daß die Pflanze sie nicht verwerten kann; erst bei 35 kg/ha  $\text{P}_2\text{O}_5$  bleibt etwas für die Pflanze übrig, und bei weiterer Verstärkung der Phosphat-Zufuhr stehen entsprechende P-Mengen zur Verfügung, so daß die Ertragszunahme einen normalen Verlauf nimmt. Da gerade unter den heutigen Verhältnissen nur geringe Phosphat-Mengen für Düngungszwecke zur Verfügung stehen, ergibt sich von selbst die praktische Bedeutung, die Umsetzungsvorgänge, die sich im linken Ast der obigen Kurve zeigen, besonders genau zu untersuchen und Mittel zu finden, die Bindekräfte des Bodens zu vermindern und der Pflanze die Phosphorsäure-Aufnahme zu erleichtern. Dies kann, wie sämtliche Untersuchungen und Versuche übereinstimmend gezeigt haben, bei den basischen Phosphaten durch basische Silicate geschehen, die in enger Berührung mit der Phosphorsäure stehen müssen, um die Verarmung des P-Komplexes an Basen und damit die Bildung schwer löslicher Verbindungen aufzuhalten. Dadurch wird der Pflanze Gelegenheit gegeben, ihren P-Bedarf längere Zeit aus dem leichter löslichen Anteil zu decken; ein höherer Ertrag ist die Folge. Wenn auch der Kampf um das Phosphat zwischen Boden und Pflanze bisher im allg. fast immer zu Gunsten des Bodens ausgeht, insofern als die größte Menge der zugeführten Düngerphosphorsäure in eine schlecht oder gar nicht aufnehmbare Form übergeht, so haben die vorliegenden Untersuchungen doch gezeigt, daß es möglich ist, wenigstens in einem gewissen Rahmen die Bedingungen der Hydroxylapatit-Bildung ungünstiger zu gestalten und damit der Pflanze eine Hilfe für ihren Kampf um die Phosphorsäure zu leisten. Die Fortsetzung der Untersuchungen auf dem beschriebenen Wege kann sicher noch zu weiteren Verbesserungen der vegetativen Wirkung der basischen Düngephosphate führen.

Eingeg. am 30. 10. 1944.

[A 30].