

NEUERE ENTWICKLUNGEN AUF DEM GEBIET DER HERSTELLUNG UND ANWENDUNG ANORGANISCHER PHOSPHORPRODUKTE

H. HARNISCH

Hoechst AG, Frankfurt/Main, GFR

ABSTRACT

This general lecture is chiefly concerned with basic products of industrial phosphorus chemistry and with their use in fertilizers, feed additives and detergents. Special attention is paid to the different processes for the manufacture and purification of wet process phosphoric acid. The development of industrial phosphorus chemistry will be stimulated by the growing use of flame retardants.

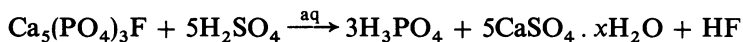
EINFÜHRUNG

Jährlich werden derzeit in der Welt etwa 100 Millionen Tonnen an Phosphaterzen gefördert und verbraucht. Hiervon gehen rund 90 Prozent in die Düngemittelindustrie. Weitere große Anwendungen für Phosphorverbindungen sind Futter-, Wasch- und Reinigungsmittel. Die beiden wichtigsten Grundprodukte der technischen Phosphorchemie sind die durch Schwefelsäureaufschluß von Apatit hergestellte Naßphosphorsäure und auf elektrothermischem Wege produzierter elementarer Phosphor. Die nachfolgenden Ausführungen über den derzeitigen Stand der technischen Phosphorchemie sollen sich vorrangig mit diesen Basisprodukten und den genannten Hauptanwendungen befassen. In Zusammenhang mit neuen Produkten und Anwendungen wird insbesondere das Gebiet der flammwidrigen Ausrüstung brennbarer Materialien mit Hilfe von Phosphorverbindungen behandelt.

ENTWICKLUNGEN BEI DEN GRUNDPRODUKTEN

Naßphosphorsäure

Der eine der beiden Wege zur Herstellung von Phosphorsäure, der Aufschluß von Phosphaterzen mit Schwefelsäure nach der vereinfachten Gleichung



wird bereits seit etwa 60 Jahren großtechnisch ausgeübt. Überraschenderweise wurde in jüngster Zeit wieder weltweit eine intensive Entwicklung auf dieser Grundgleichung basierender neuer Verfahren betrieben, die vor etwa

zehn Jahren eingesetzt hat. Ziele dieser Entwicklungen sind insbesondere die Erhöhung der Konzentration der anfallenden Rohsäure, um eine Eindampfung vor der Weiterverarbeitung zu vermeiden, die Erhöhung der P_2O_5 -Ausbeuten auf Werte zwischen 95 und 99 Prozent und neuerdings auch eine Verbesserung der Qualität des anfallenden Calciumsulfats im Hinblick auf eine eventuelle Verwertung. Einige dieser Verfahren sind lediglich Weiterentwicklungen der bereits in den dreißiger Jahren ausgearbeiteten Halbhydratverfahren¹⁻³, die jedoch damals—bedingt durch das Arbeiten bei erhöhter Temperatur—wegen schwerwiegender Korrosions- und Verkrustungsprobleme nicht zu einem breiten Einsatz kamen. Fortschritte in der Werkstoff- und in der Kristallisationstechnik ermutigten dazu, diese Entwicklungen wieder aufzugreifen. Bei anderen dieser neuen Verfahren wird der Aufschluß zweistufig durchgeführt, wobei die zweite Stufe häufig mit einer Umkristallisation des Calciumsulfats von der Dihydrat- in die Halbhydratstufe⁴⁻⁶ oder umgekehrt⁷⁻¹⁴ verbunden ist. Hierbei wird eingeschlossenes nicht- oder teilumgesetztes Phosphat freigesetzt und damit die Ausbeute erhöht. Bei einigen Verfahren, wie z.B. dem Nissan-Verfahren⁷, findet diese Umkristallisation—hier vom Halb- in das Dihydrat—ohne, bei anderen dagegen mit Zwischenabtrennung von der Phosphorsäure statt. So wird bei dem Prayon-Verfahren⁴ das zunächst ausgefällte Dihydrat über eine Dekanterzentrifuge grob abgetrennt und dann in Schwefelsäure in das Halbhydrat umgewandelt, das anschließend abfiltriert wird. Einen Überblick über die verschiedenen Verfahren gibt *Tabelle 1*.

Tabelle 1. Neue Halbhydratverfahren zur Herstellung von Naßphosphorsäure

Lfd. Nr.	Firma* (Kurzbezeichnung)	Reaktionsführung†	Zwischenabtrennung des Calciumsulfats	Konz.d. H_3PO_4 (% P_2O_5)	H_3PO_4 -Ausbeute‡ %
1	Nissan ⁷	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	31	98
2	NKK-Lummus ⁸		—	30–32	98–99
3	Mitsubishi ⁹		—	30–32	98–99
4	S & B ¹⁰		+	42	98
5	Heurtey ¹¹		+	43–45	99
6	Dorr-Oliver ¹⁴		+	43–45	98
7	Fisons ¹²		+	48	99
8	Albatros ¹³		+	40	98–99
9	Prayon ⁴	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	+	33–35	99
10	PSG-UCB ⁶		—	50	99
11	A. & W. ⁵		—	36	98
12	Fisons ²	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	—	48	94
13	NKK-Lummus ³		—	42	96

* Vollständige Firmenbezeichnung gemäß laufender Numerierung zu *Tabelle 1*: Lfd.-Nr.:

1 Nissan Chemical Industries Ltd; 2 & 13 Nippon Kokan K.K.-Lummus Japan Co. Ltd; 3 Mitsubishi Chemical Industries Ltd; 4 Singmaster & Breyer; 5 SA Heurtey; 6 Door-Oliver Inc.; 7 & 12 Fisons Ltd; 8 Albatros Superfosfaatfabrieken NV; 9 Société de Prayon SA; 10 Compagnie de Péchiney-Saint-Gobain SA—Union Chimique-Chemische Bedrijven; 11 Albright & Wilson Ltd

† Reaktionsführung charakterisiert durch Fällung des Calciumsulfats als Dihydrat oder Halbhydrat, gegebenenfalls mit anschließender Umkristallisation

‡ Nach Literaturangaben bzw. persönlichen Informationen

Bei der Errichtung von Naßphosphorsäureanlagen gewinnt die Frage der Deponie bzw. Ableitung der Gipsfilterschlämme oder neuerdings deren

Verwertung zunehmend an Bedeutung. Weltweit dürften derzeit in Naßphosphorsäureanlagen größenordnungsweise 10^8 t Abfallgips anfallen. Insbesondere in dichtbesiedelten Gebieten, in denen eine umweltgerechte Beseitigung häufig große Schwierigkeiten bereitet, muß eine anschließende Verarbeitung zumindest eines Teils des Abfallgipses z.B. zu dem α oder β -Calciumsulfathalhydrat für den Baustoffsektor erfolgen. Schwierigstes Problem einer solchen Verwertung ist die Eliminierung einer Reihe störender Verunreinigungen wie Na^+ - und H_2PO_4^- -Ionen. Bei den Verfahren der Gebr. Giuliani GmbH¹⁵ und ICI¹⁶ wird dies durch eine Umkristallisation des Dihydrats unter hydrothermalen Bedingungen bei etwa 125°C und 3 atü in das α -Halbhydrat erreicht. Bei dem Nissan-Verfahren⁷ zur Herstellung von Naßphosphorsäure (siehe *Tabelle 1*), bei dem das Halbhydrat im phosphorsäuren Medium in das $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umkristallisiert wird, und bei anderen Zweistufenverfahren fällt je nach Qualität des eingesetzten Phosphaterzes teilweise bereits ein so reiner Gips an, daß bis auf eine einfache Waschung eine weitergehende Aufbereitung vor der Verarbeitung überflüssig ist.

Eine weitere wichtige und daher möglicherweise folgenreiche Entwicklung auf dem Gebiet der Naßphosphorsäure ist die Ausarbeitung von Verfahren zu deren Reinigung unter Zuhilfenahme organischer Lösemittel. Pioniere auf diesem Gebiet waren die Mitarbeiter der Firma Israel Mining Industries, die bereits Ende der fünfziger Jahre ihr erstes Verfahren¹⁷ vorstellten, das auf dem Aufschluß von Phosphaterzen mit Salzsäure und der anschließenden extraktiven Abtrennung der Phosphorsäure von den Verunreinigungen und dem gleichzeitig gebildeten Calciumchlorid mit Hilfe von C_4 - bis C_6 -Alkoholen beruhte. Dieses Verfahren hat sich aus verschiedenen Gründen nicht durchsetzen können, u.a. wegen des Zwangsanfalls großer Mengen Calciumchloridlauge und der Schwierigkeit, die erforderlichen großen Salzsäuremengen an einem Produktionsstandort kostengünstig verfügbar zu machen. In den letzten zehn Jahren sind dann sowohl von der Firma Israel Mining Industries als auch von zahlreichen anderen Firmen verbesserte Extraktionsreinigungsverfahren entwickelt worden, bei denen diese und einige weitere Nachteile des ersten Verfahrens entfallen. Einen Überblick über die wichtigsten bekanntgewordenen Verfahren gibt die folgende *Tabelle 2*. Daraus ist zu entnehmen, daß außer mittelkettigen Alkoholen^{18–20} auch Tributylphosphat^{21, 22}, langkettige Amine²³, mittelkettige Ketone²⁴, Diisopropyläther²⁵ und schließlich sogar kurzkettige Alkohole wie Isopropylalkohol^{26, 27} und Methanol²⁸ verwendet werden können. In den zuletzt genannten Fällen wird die Phosphorsäure nicht im eigentlichen Sinne aus der wäßrigen Phase extrahiert, sondern lediglich unter Ausscheidung der kationischen Verunreinigungen in einer wäßrig-organischen Phase gelöst. Fast allen Verfahren gemeinsam ist die Einschaltung der Waschstufe zwischen die Extraktions- bzw. Lösestufe und die Endstufe der Gewinnung einer reinen Phosphorsäure. Hierbei wird die organisch-wäßrige Phase je nach Verfahren mit wenig Wasser, verdünnter gereinigter Phosphorsäure, Natronlauge oder gesättigten Alkaliphosphatlösungen in Kontakt gebracht, um den Hauptteil der bei der Extraktion mit in die organische Phase übergegangenen geringen Mengen kationischer Verunreinigungen zu entfernen. Die Isolierung der reinen Phosphorsäure aus der organischen Phase erfolgt

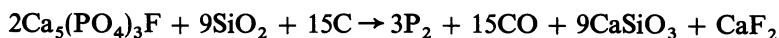
häufig durch Reextraktion mit Wasser¹⁸⁻²⁰, teilweise auch durch Destillation^{27, 28}. Bei anderen Verfahren nutzt man die unterschiedliche Löslichkeit der Phosphorsäure bei hoher und niedriger Temperatur zur Phasentrennung²⁵ aus. In den Fällen, in denen die Phosphorsäure zu Alkaliphosphaten weiterverarbeitet werden soll, behandelt man die Phosphorsäure enthaltende organische Phase in der Regel mit wäßriger Alkalilauge^{20, 21, 23, 26}. Hierbei erfolgt auch bei dem mit Wasser beliebig mischbaren Isopropanol²⁶ eine Trennung in eine wäßrige Natriumhydrogenphosphatlösung und die weitgehend PO₄-freie organische Phase, die zurückgeführt wird. Ein vereinfachtes Schema, wie es den meisten dieser Verfahren zugrundeliegt, ist in *Abbildung 1* wiedergegeben.

Eine weitere Verfeinerung und die bevorstehende großtechnische Erprobung einiger dieser Verfahren wird möglicherweise dazu führen, daß die auf diesem Wege hergestellte gereinigte Naßphosphorsäure in größerem Umfange auch auf den Gebieten Verwendung findet, die bisher der thermischen Phosphorsäure vorbehalten waren.

Auch der klassische Reinigungsprozeß für Naßphosphorsäure, der auf der Ausfällung der zwei- oder mehrwertigen Kationen als Phosphate durch Neutralisation beruht, konnte in letzter Zeit durch ein Verfahren zur Wiedergewinnung der Hauptmenge des in den Fällschlämmen enthaltenen Phosphats wesentlich verbessert werden²⁹. Durch alkalischen Aufschluß in Gegenwart von Alkalisilikaten werden hierbei das Aluminiumphosphat in das Natriumalumosilikat Na₂Al₂SiO₆ und die Eisen- und Magnesiumphosphate in die Hydroxide überführt. Gleichzeitig werden die in den Filterschlamm enthaltenen löslichen Alkaliphosphate zurückgewonnen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, die Ausbeuteverluste der Neutralisationsfällung, die je nach Qualität der Naßphosphorsäure zwischen 8 und 20 Prozent liegen, auf 3 bis 6 Prozent zu senken.

Elementarer Phosphor

Die Verfahrensentwicklung bei der Herstellung von elementarem Phosphor hat mit der Errichtung von Großöfen mit Leistungen von 70 000 kW einen gewissen Abschluß gefunden. Alle Produktionseinheiten zur Phosphorherstellung arbeiten aus Gründen der Gasdurchlässigkeit mit grobstückigem Möller, der gemäß folgender, vereinfachter Gleichung bei 1600°C zu gasförmigem Phosphor, Kohlenoxid und flüssiger Calciumsilikatschlacke abreagiert:



Die Ausgangsstoffe sind jedoch in den gewünschten Korngrößenbereichen entweder nur zu relativ hohen Preisen oder überhaupt nicht direkt verfügbar. Deshalb wird das Phosphaterz vor dem Einsatz in den Phosphoröfen in der Regel erst mit großem apparativem, Energie- und sonstigem Aufwand in abriebfeste Formlinge überführt.

Um die Verwendung preisgünstiger, feinkörniger Rohstoffe zu ermöglichen, wurde die obige Reaktion in einem elektrisch beheizten Koksfließbett durchgeführt³⁰. Die Versuche bestätigten das Ergebnis von Vorausberechnungen, wonach die bei der Reaktion entstehenden gasförmigen Stoffe

Tabelle 2. Verfahren zur Reinigung von Naßphosphorsäure mit Hilfe organischer Lösemittel

Lfd. Nr.	Firma* (Kurzbezeichnung)	Lösemittel	bevorzugtes Endprodukt	Herst. der org. H_3PO_4 -Phase durch:	Herst. der wäßrigen Produktphase durch:	Ausbeute Reinprod. %†
1	IMI (I)† ¹⁸	C ₅ -Alkoholgem.	Phosphors.	Extraktion	Reextraktion	98
2	APC ¹⁹	C ₅ -Alkoholgem.	Phosphors.	Extraktion	Reextraktion	97
3	Ugine-Kuhlmann ²⁰	C ₅ -Alkoholgem.	NaH ₂ PO ₄ -Lsg.	Extraktion	Phasentrennung durch Neutralisation	78
4	Giulini ²⁶	Isopropylalkoh.	Na ₂ HPO ₄ -Lsg.	selektives Lösen	Phasentrennung durch Neutralisation	95
5	Prayon	Isopropylalkoh.	Phosphors.	selektives Lösen	Destillation	95
6	Budenheim ²⁷	Isopropylalkoh.	Phosphors.	selektives Lösen	Destillation	95
7	Goulding ²⁸	Methanol	Phosphors.	selektives Lösen	Destillation	90
8	IMI (II)† ²⁵	Diisopropyläther	Phosphors.	selektives Lösen	Phasentrennung durch Temperaturänderung	60
9	PSG-UCB ²¹	Tributylphosphat	NaH ₂ PO ₄ -Lsg.	Extraktion	Phasentrennung durch Neutralisation	94
10	Central Glass ²²	Tributylphosphat	Phosphors.	Extraktion	Reextraktion	95
11	Monsanto ²³	Tricaprylamin in Kohlenwasserstoffen	Na _x H _{3-x} PO ₄ -Lösung	Extraktion	Phasentrennung durch Neutralisation	77
12	A. & W. ²⁴	Methyl-isobutylketon	Phosphors.	Extraktion	Reextraktion	70

* Vollständige Firmenbezeichnung gemäß laufender Numerierung zu Tabelle 2:

Lfd.Nr. 1 & 8 Isreal Mining Industries Institute Research Development; 2 Azote et Produits Chimiques SA; 3 Péchiney Ugine Kuhlmann; 4 Gebr. Giulini GmbH; 5 Société de Prayon SA; 6 Chemische Fabrik Budenheim—Rudolf A. Oetker; 7 Goulding Ltd; 9 Compagnie de Péchiney Sint-Gobain SA—Union Chimique—Chemische Bedrijven; 10 Central Glass Co. Ltd; 11 Monsanto Co.; 12 Albright & Wilson Ltd.

† IMI haben mehrere Reinigungsverfahren entwickelt, von denen (I) als 'Purification-Prozeß', (II) als 'Cleaning-Prozeß' bezeichnet wird.

‡ Die Verfahren Nr. 8, 11 und 12 sind mit einem Zwangsanfall eines Teils der Phosphorsäure in stark verunreinigter Form verbunden, die z.B. für Düngemittel verwendet werden kann.

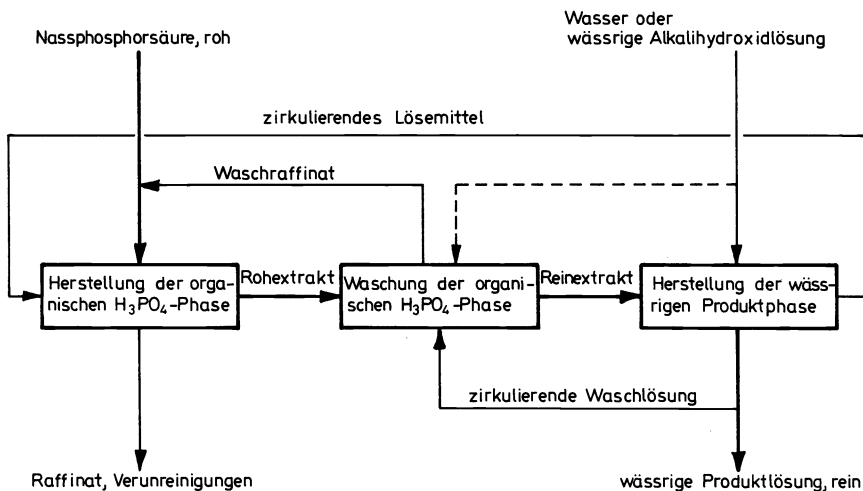


Abbildung 1.

(CO, P₂) für die Fluidierung des Feinkornmöllers ausreichen. Bei einer praxisnahen Herdflächenbelastung von 100 kg Phosphor je m² und Stunde ergibt sich in einem solchen Elektrofließbettoven eine sogenannte Leerrohr-gasgeschwindigkeit von 0,07 Nm³/m² · s, die bereits deutlich oberhalb der für die Erzeugung eines Fließbettes bei 1600°C erforderlichen Locherungs-geschwindigkeit liegt.

Das Verfahren wurde in einer 300 kW-Versuchsanlage (Abbildung 2) mit günstigen Ergebnissen erprobt. Neben der erwähnten starken Verbilligung des Rohstoffeinsatzes sind als Vorteile insbesondere niedrigere P₂O₅-Verluste über die Schlacke und damit höhere Phosphorausbeuten und eine höhere Herdflächenbelastung, gleichbedeutend mit einer erhöhten spezifischen Produktion (je m² Ofenquerschnittsfläche), zu nennen.

ENTWICKLUNGEN BEI DEN BESTEHENDEN HAUPTANWENDUNGSGEBIETEN

Düngemittel

Bei den phosphathaltigen Düngern ist seit langem ein bis in die Gegenwart reichender Trend zu verzeichnen, der weg von Einzeldüngern wie Superphosphat und Thomasmehl hin zu sogenannten NPK- oder Mehrnährstoffdüngern führt. 1960 hat der Anteil der Phosphateinzeldünger am Gesamtdüngephosphat in der BRD noch bei rund 70 Prozent und der der Mehrnährstoffdünger entsprechend bei 30 Prozent gelegen. 1972 überwog der Anteil der Mehrnährstoffdünger bereits mit 60 Prozent, entsprechend 40 Prozent für die Phosphateinzeldünger.

Parallel dazu war weltweit eine Veränderung des N:P:K-Verhältnisses zugunsten des Stickstoffs zu beobachten. 1960 hat dieses Verhältnis in der BRD beispielsweise noch bei 1:1,2:1,7 gelegen, 1972 dagegen bei 1:0,8:1,1.

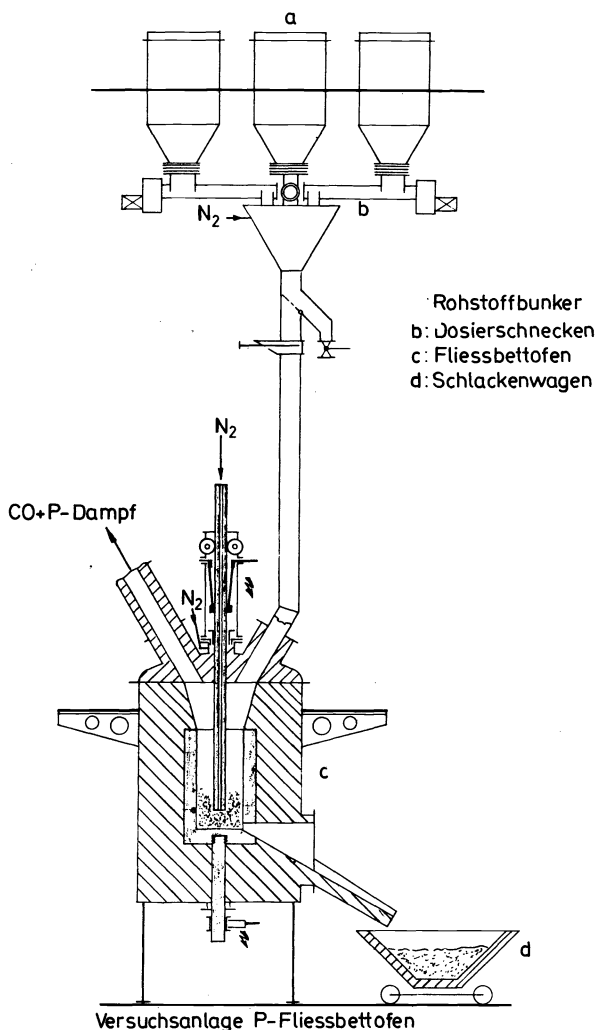


Abbildung 2.

Diese Verschiebung beruht darauf, daß zahlreiche Böden einerseits ausreichend mit Phosphat versorgt sind, andererseits jedoch noch Ertragssteigerungen durch Erhöhung der Stickstoffaufwandmengen möglich sind. In anderen Ländern hat sich eine ähnliche Entwicklung vollzogen. Des weiteren hat insbesondere in den USA eine Erhöhung des wasserlöslichen Anteils der Phosphatkomponenten stattgefunden. Alle diese Veränderungen haben notwendigerweise auch zu grundlegenden Umstrukturierungen der Düngemittelproduktion geführt. Prozesse, bei denen N- und P-haltige Substanzen in Form sogenannter Komplexdünger bei ein und demselben Verfahren

gleichzeitig gebildet werden, sind mehr und mehr in den Vordergrund getreten. Hierzu gehören die Umsetzung von Naßphosphorsäure oder von Gemischen von Naßphosphorsäure und Salpetersäure mit Ammoniak oder auch der Aufschluß von Phosphaterz mit Salpetersäure und die anschließende Weiterverarbeitung der Lösungen eventuell in Kombination mit Naßphosphorsäure.

Eine weitere wesentliche Veränderung der Düngegewohnheiten, die auch zu bemerkenswerten technologischen Veränderungen bei der Herstellung von Phosphorprodukten geführt hat, hat sich in letzter Zeit ebenfalls in den USA vollzogen. Um den Transport und die Ausbringung der Dünger zu rationalisieren, ist man insbesondere in den großen Maisanbaugebieten dazu übergegangen, anstelle von Feststoff Düngelösungen zu verwenden. Um dabei mit einem Minimum an Ballastwasser auszukommen, hat man die Systeme Wasser mit darin gelösten Phosphor-, Stickstoff- und Kaliumverbindungen auf breiter Basis untersucht³¹. Hierbei hat sich ergeben, daß insbesondere mit Hilfe größerer Anteile von Anionen kondensierter Phosphorsäuren extrem hochkonzentrierte Lösungen erhältlich sind. Es sind daher Verfahren zur Herstellung sogenannter 10-34-0-Stammlösungen³² entwickelt worden, die entsprechend dieser Düngeformel 10 Prozent Stickstoff in Form von Ammoniumionen und 34 Prozent P_2O_5 in Form von 50 Prozent Ortho- und 50 Prozent Polyphosphationen (davon 82 Prozent Di-, 16 Prozent Tri- und 2 Prozent höher kondensierte Phosphate) enthalten. Diesen werden dann weitere düngewirksame Substanzen wie z.B. Harnstoff, Kaliumchlorid etc. zugesetzt, so daß je nach zu düngender Kultur und Zusammensetzung des Bodens Mehrnährstoffdünger mit den verschiedensten Nährstoffverhältnissen wie z.B. 8,23-8,23-8,23; 5,1-5,1-10,2, oder 12,9-6,5-6,5 hergestellt werden können. In den beiden folgenden Bildern sind eine Tankstelle (*Abbildung 3*) für solche Lösungen und ein Ausbringungsfahrzeug (*Abbildung 4*) im Einsatz wiedergegeben.

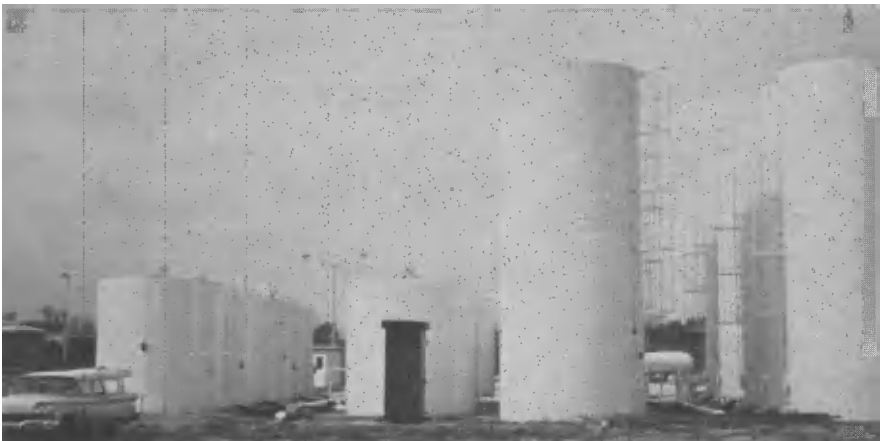


Abbildung 3.



Abbildung 4.

Für die Herstellung der 10-34-0-Stammlösungen benötigt man hochkonzentrierte Phosphorsäuren mit einem entsprechenden Anteil an kondensierten Phosphorsäuren, die entweder durch Verbrennen von elementarem Phosphor und Hydrolyse des gebildeten P_2O_5 in umlaufender Phosphorsäure oder durch Aufkonzentrieren von Naßphosphorsäure mit Tauchbrennern³³ oder durch Vakuum eindampfung³⁴ hergestellt werden. Es sind auch Bemühungen bekannt geworden, die bei der anschließenden Neutralisation mit gasförmigem NH_3 freiwerdende Wärme zur Aufkonzentrierung unter gleichzeitiger Bildung kondensierter Phosphate auszunutzen³⁵.

In den letzten Jahren ist man dazu übergegangen, anstelle von reinen Lösungen relativ stabile, d.h. sehr langsam sedimentierende, leicht aufrührbare Suspensionen³⁶ herzustellen. Als Hilfsstoffe benutzt man hierbei Atapulgit bzw. Bentonit. Hierdurch war eine weitere Verringerung des Wasserballastes der Fertigformulierungen möglich, die dann z.B. die Zusammensetzungen 13-13-13 oder 10-10-20 oder 18-9-9 haben können.

Auch bei den Feststoffdüngern hat eine solche Entwicklung zu höherkonzentrierten ballastärmeren Produkten stattgefunden.

Futtermittel

Ein weiteres bedeutendes Anwendungsgebiet für Phosphate ist die Tierernährung. 1973 sind z.B. in den USA etwa 600 000 t allein an Calciumhydrogenphosphat, dem Hauptprodukt für Futtermittel, hergestellt worden. In Europa ist auf diesem Gebiet ein Trend zu beobachten, neben dem klassischen Calciumdihydrogenphosphat Produkte zu verwenden, in denen sowohl die Art als auch das Mol-Verhältnis der an das Phosphatanion gebundenen Kationen zueinander und zum P_2O_5 -Gehalt möglichst optimal auf den

Mineralbedarf der einzelnen Tierarten unter den jeweiligen lokalen Fütterungsbedingungen bzw. -gewohnheiten abzustimmen. So werden aus Magnesium-, Natrium- und Calciumphosphaten bestehende Produkte für die Rinderernährung eingesetzt, um jahreszeitlich bedingte Magnesiumunterversorgungen und relativ große Natriumabgänge über die Lactation auszugleichen. Versuche haben ergeben, daß mit Hilfe solcher magnesiumphosphathaltiger Produkte ganz allgemein die Knochenstabilität bei Nutztieren und speziell die Bruchfestigkeit der Eierschalen von Legehennen wesentlich verbessert werden können^{37,38}. Für die Herstellung dieser Mischphosphate wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem Phosphorsäure mit einem P_2O_5 -Gehalt von ca. 45 Prozent in einem Verfahrensschritt in einem sogenannten Doppelwellenmischer (Abbildung 5) mit 50 prozentiger Natronlauge und gebranntem Dolomit umgesetzt wird^{39,40}.

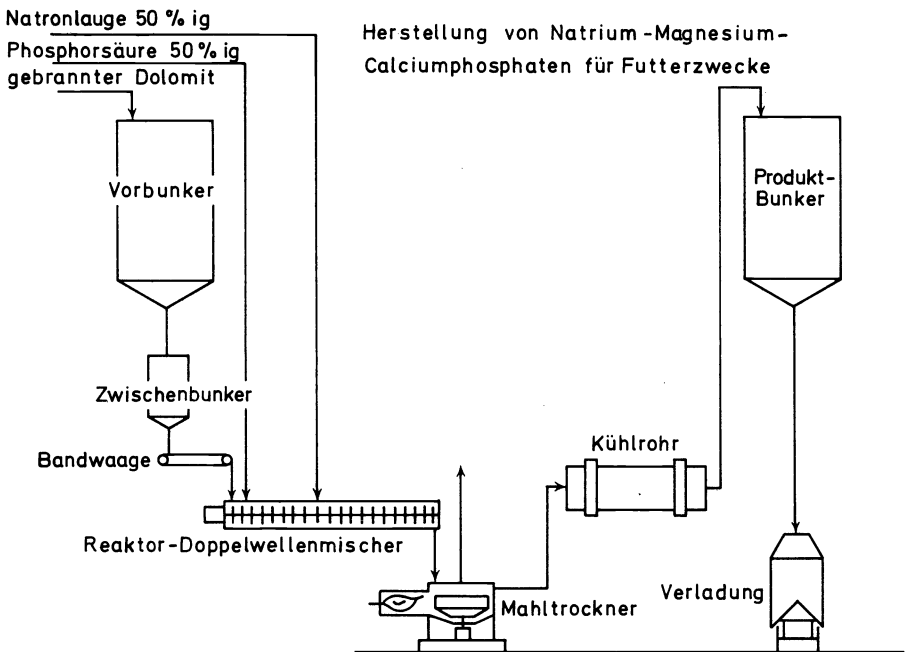


Abbildung 5.

Bei ausreichend Ca-versorgten Tierbeständen ist man dazu übergegangen, den Phosphatbedarf über Ca-arme Produkte wie das $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ zu decken. Solche kationenarme, relativ saure Produkte werden gleichzeitig wegen des geschmacklichen Anreizes besser vom Tier angenommen. In den USA sind Bemühungen zu erwähnen, bei der Flüssigfütterung von Bullen gelöstes Ammoniumdihydrogenphosphat und Diammoniumhydrogenphosphat einzusetzen.

Wasch- und Reinigungsmittel

Waschmittel, insbesondere für die Verwendung in automatischen Waschmaschinen, enthalten in der Regel 30–40 Prozent $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Sowohl die Produktion von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ als auch dessen Einsatz bei der Waschmittelherstellung sind inzwischen soweit vervollkommen, daß hier nur noch Verbesserungen im Detail erfolgen.

Ein noch relativ junges Gebiet ist die Verwendung des $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in Reinigungsmitteln für Geschirrspülautomaten, die neben geringen Mengen an Chlorträgern und Tensiden vor allem Natriummetasilikat (20 bis 40 Prozent) und etwa 40 bis 70 Prozent $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enthalten. Auch hierbei wird das Triphosphat wegen seines Komplexbildungs- und Dispergiervermögens und des günstigen Alkalitätsbereiches verwendet, der sich damit einstellen läßt⁴¹. Da die Verwendung von Haushaltsgeschirrspülautomaten in den Industrieländern sprunghaft ansteigt, ist eine starke Zunahme der Bedeutung dieses Anwendungsgebietes zu erwarten. In der Bundesrepublik Deutschland gab es z.B. im Jahre 1963 nur 80000, im Jahre 1973 dagegen schon 1900000 Haushaltsgeschirrspülmaschinen.

Seit einer Reihe von Jahren wird mit wechselnder Intensität darüber diskutiert, inwieweit das Umweltproblem der Eutrophierung stehender und langsam fließender Gewässer durch ein Verbot oder eine Einschränkung der Verwendung von kondensierten Phosphaten in Waschmitteln gelöst bzw. gemildert werden kann. Die Eutrophierung wird bekanntlich durch ein Überangebot an Pflanzennährstoffen wie z.B. Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Kalium und dergleichen ausgelöst, die ein übermäßiges Pflanzenwachstum insbesondere von Algen hervorrufen, das zu einer Reihe unerwünschter Folgeerscheinungen führt⁴². Dieser Prozeß könnte u.a. dadurch gebremst werden, daß man die Konzentration eines dieser Nährstoffe, z.B. des Phosphors, so weit herabsetzt, daß dieser zum sogenannten Minimumfaktor, d.h. wachstumsbegrenzenden oder bestimmenden Faktor wird⁴³. Im Falle des Phosphors ist hierfür eine Senkung der Konzentration in den betroffenen Gewässern unter einen bestimmten Grenzwert erforderlich⁴⁴, dessen Erreichung im allgemeinen eine mindestens 90 prozentige Elimination des Phosphors aus Abwässern voraussetzt⁴⁵. Da aber selbst in Regionen mit sehr ungünstigen Verhältnissen maximal etwa 50 Prozent des in die Gewässer gelangenden Phosphates aus Waschmitteln stammen⁴⁶, ist nach dem Liebig'schen Gesetz weder von der Reduktion noch von der vollständigen Eliminierung der Phosphate in bzw. aus Waschmitteln eine signifikante Zurückdrängung der Eutrophierung zu erwarten. Der einzige erfolgversprechende Weg, über die Phosphatkonzentration das Problem einer abwasserbedingten Gewässereutrophierung zu lösen, ist die Eliminierung der Phosphate durch Fällung⁴⁷. Hierzu sind in den letzten Jahren zahlreiche Verfahren entwickelt worden, die sich in drei Gruppen zusammenfassen lassen. Je nach dem, ob die Fällung der Phosphate vor, gleichzeitig mit oder nach der biologischen Reinigung vorgenommen wird, spricht man von Vor-, Simultan- oder Nachfällung. Als Fällmittel dienen vor allem Aluminium- und Eisen-III-ionen in Form der Sulfate oder Chloride⁴⁸. Mit Eisen-III-salzen werden in zahlreichen Fällen besonders geringe Fällschlammvolumina erreicht⁴⁹.

In der folgenden *Abbildung 6* sind die Phosphateliminierungsraten bei Kombination verschiedener Abwasseraufbereitungsmethoden wiedergege-

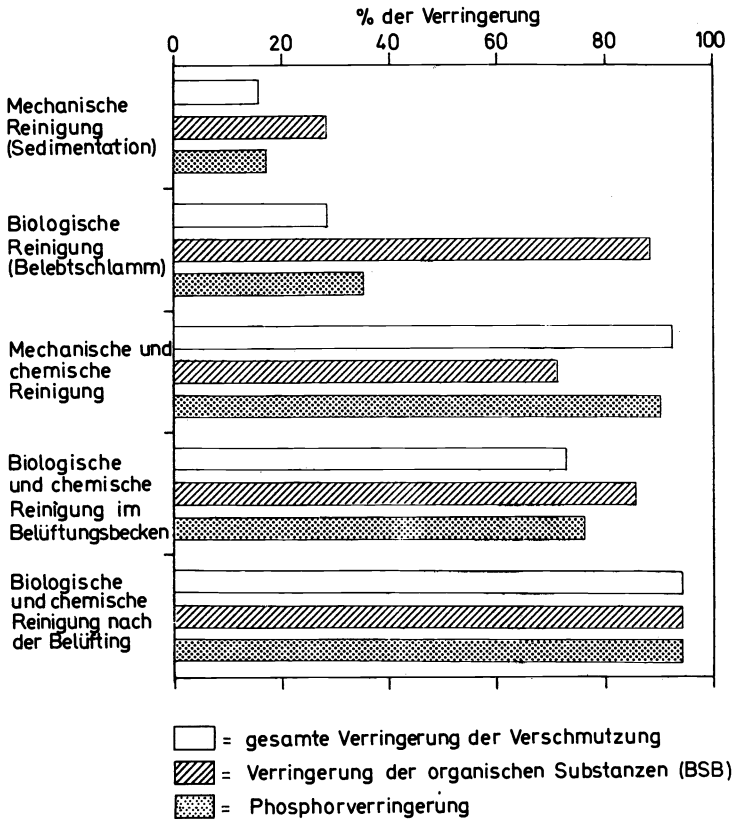


Abbildung 6.

ben, die auf Untersuchungen schwedischer Autoren zurückgehen. Danach können bei einer kombinierten biologischen und chemischen Reinigung 92–95 Prozent des Phosphors entfernt werden. Es liegen auch detaillierte Kostenrechnungen für die Fällungsreinigung vor, die zu Werten zwischen 3.00 und 4.00 DM je Einwohner und Jahr führen, wovon nur etwa 2.00 DM auf reine Fällmittelkosten entfallen⁵⁰. Selbst wenn man annimmt, daß davon 50 Prozent, also 1.00 DM je Einwohner und Jahr, auf die Entfernung der Waschmittelphosphate in den betroffenen Regionen entfallen, so liegt das immer noch weit unter den zu erwartenden Mehrkosten für eventuelle Phosphatersatzstoffe für Waschmittel. Ganz abgesehen davon, gibt es Ersatzstoffe mit der Phosphaten vergleichbarer Wirkung und Unbedenklichkeit trotz weltweiter intensiver Forschungsbemühungen bisher nicht⁵¹.

In einer Reihe von Ländern hat man diese Problematik klar erkannt und auch bereits praktische Konsequenzen daraus gezogen. So waren z.B. in Schweden Ende 1973 bereits 466 kommunale Kläranlagen mit einer Phosphatfällung ausgestattet. Eine weitere starke Erhöhung ist zu erwarten⁵².

Im Zusammenhang mit einer möglichst breiten Einführung dieser Fällungs-

reinigung bedarf allerdings noch eine Reihe von Problemen einer intensiven forschungsmäßigen Bearbeitung, wie die Frage der Konzentrierung und Verwertung der anfallenden Schlämme z.B. als Dünge- oder Futtermittel. Auch die Entwicklung verbesserter Fällmittel, mit denen möglichst geringe Mengen anionischer Verunreinigungen in das aufbereitete Abwasser gelangen, ist von Interesse.

NEUE PRODUKTE UND ANWENDUNGEN

Gegenüber den zahlreichen Massenprodukten der anorganischen Phosphorchemie, die in altbekannte, bedeutende Anwendungsgebiete gehen, nehmen sich die Neuentwicklungen der letzten Jahre, sowohl von der Produktmenge als auch von der sonstigen Bedeutung her gesehen, bescheiden aus. Die Erprobung und Einführung neuer Produkte und Anwendungen nimmt heute in der Regel viele Jahre in Anspruch, bevor z.B. das Risiko einer großtechnischen Herstellung tragbar erscheint.

Für Phosphorsäure zeichnet sich eine auch mengenmäßig interessante Verwendung als Nährstoff bei der synthetischen Herstellung von Proteinen durch Fermentation aus Erdöl, Erdölprodukten oder auch Methanol ab⁵³. Für eine Jahresproduktion von 100 000 t Protein werden etwa 13 000 t 85 prozentige Phosphorsäure benötigt. Wegen der Empfindlichkeit solcher Fermentationen gegenüber verschiedenen Spurenelementen ist eine relativ große Reinheit der Säure erforderlich.

Bei den kondensierten Phosphaten gewinnen neben den etablierten Produkten wie etwa $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in letzter Zeit das Maddrellsche Salz und weitgehend wasserunlösliches Ammoniumpolyphosphat an Bedeutung. Das zuerst genannte wird zunehmend als Putzkörper in fluoridierten Zahnpasten eingesetzt⁵⁴. Das Ammoniumpolyphosphat verwendet man auf dem Gebiet des Flammschutzes bzw. der flammwidrigen Ausrüstung brennbarer Materialien, das nachfolgend noch ausführlicher behandelt werden soll⁵⁵. Für das gleiche Gebiet werden neuerdings schon in nennenswertem Umfang Phosphorbromide hergestellt, die durch Umsatz mit Epoxiden in bromhaltige Phosphorsäureester überführt werden. In diesem Zusammenhang ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von POBr_3 aus PBr_3 zu erwähnen, bei dem Stickoxide in katalytischen Mengen als Sauerstoffüberträger verwendet werden⁵⁶.

In Kühlwasserkreisläufen werden zunehmend Mono- und Oligophosphonsäuren, die meist zusätzliche funktionelle Gruppen wie >C=OH , >C=O oder —COOH enthalten, als Korrosionsinhibitoren eingesetzt⁵⁷. Damit in Zusammenhang steht die Ausweitung des Bedarfs an phosphoriger Säure, die häufig als Ausgangsmaterial für die Herstellung dieser Phosphonsäuren dient. Die phosphorige Säure wird durch Hydrolyse von PCl_3 hergestellt⁵⁸.

Eine interessante neue Verwendung für feinstgemahlenen Ferrophosphor, ein Abfallprodukt der Phosphorherstellung, sind Korrosionsschutzanstriche auf Basis von Zinkstaub. Bis zu 50 Prozent des Zinks sollen durch Ferrophosphorpulver ersetzbar sein⁵⁹. Auch die Frage der Substitution von Korrosionsschutzpigmenten auf der Basis von Schwermetallverbindungen durch Phosphate zwei- und dreiwertiger Metalle ist in letzter Zeit stärker in den Vordergrund getreten⁶⁰.

Ein neues Anwendungsgebiet für Phosphorprodukte, das seit einer Reihe von Jahren in zahlreichen wissenschaftlichen und vor allem Industrielaboratorien intensiv bearbeitet wird und langfristig der industriellen Phosphorchemie wesentliche neue Impulse geben könnte, ist der Flammenschutz. Mit wachsendem Wohlstand und zunehmender Verstädterung in den Industrieländern gewinnen die flammwidrige Ausrüstung und der Flammenschutz der verschiedensten Produkte, insbesondere solcher, die im Bauwesen—vor allem in Hochhäusern—und im Automobilbau verwendet werden, zunehmend an Bedeutung. Dies gilt sowohl für brennbare natürliche und synthetische Materialien wie Holz, Kunststoff, Textilien aus Natur- und Synthesefasern als auch für tragende Stahlkonstruktionen. Neben den Verbindungen anderer Elemente wie Antimon, Chlor, Brom und Stickstoff kommen vor allem anorganische und organische Phosphorverbindungen als wirksame Flammenschutzmittel in Frage. Diese können sowohl als reine Additive als auch als reaktive Verbindungen zum Einsatz kommen, wobei die letzteren in dem meist polymeren Basismaterial chemisch verankert sind. Es hat sich gezeigt, daß es universell anwendbare Produkte für dieses Gebiet nicht gibt, so daß nahezu für jedes auszurüstende Material ein maßgeschneidertes Flammschutzsystem entwickelt werden muß.

Die Wirkungsweise beruht im Falle des Phosphors bzw. seiner Verbindungen im wesentlichen darauf, daß die brennbaren Materialien bei Hitzeeinwirkungen in Richtung auf eine Verkohlung verändert werden, so daß sich weniger brennbare gasförmige Stoffe, wie etwa CO , bilden⁶¹. Gleichzeitig wird mit dem entstehenden Kohlenstoffgerüst und einem sich bildenden Film von hochkondensierten Phosphorsäuren bzw. Ultraphosphaten eine Schutzschicht erzeugt, die die Hitze abschirmt und den Sauerstoffzutritt zu dem darunterliegenden, unverbrannten Material verwehrt.

Das bereits seit langem für diesen Anwendungszweck bekannte Diammoniumhydrogenphosphat ist wegen seiner Wasserlöslichkeit in den meisten Fällen nicht verwendbar. Besonders geeignet sind dagegen Verbindungen, die sowohl gegenüber den Atmosphärien als auch gegenüber dem auszurüstenden Material inert sind, jedoch bei Hitzeeinwirkung in kondensierte Phosphorsäure oder niedrigschmelzende Ultraphosphate übergehen und damit die genannte Schutzwirkung entfalten können. Dabei ist es häufig vorteilhaft, wenn gleichzeitig gasförmige Stoffe wie etwa NH_3 entwickelt werden, die an den Randzonen zu schaumförmigen Aufblähungen mit geringer Wärmeleitfähigkeit führen. Als Beispiel soll das von uns untersuchte P_3N_5 angeführt werden. Dieses ist zwar bei geeigneter Herstellung bei Temperaturen unterhalb 120°C auch unter extremen Bedingungen, wie z.B. in stark alkalischen und stark sauren Medien, absolut beständig und eignet sich daher gut zur Einarbeitung in Zellulosefasern. Beim Erhitzen an Luft auf Temperaturen oberhalb etwa 150°C tritt jedoch, wie das Thermogramm (Abbildung 7) zeigt, eine hydrolytische Spaltung in der gewünschten Richtung ein.

Ein weiteres relativ vielseitig einzusetzendes additives Flammschutzmittel ist feinteiliger, stabilisierter roter Phosphor. Hier muß allerdings ein farbliche Veränderung des auszurüstenden Produkts in Kauf genommen werden. Sowohl bei synthetischen Materialien wie Polyurethanschäumen, Polyester und Polyamiden als auch bei Naturprodukten auf Cellulosebasis

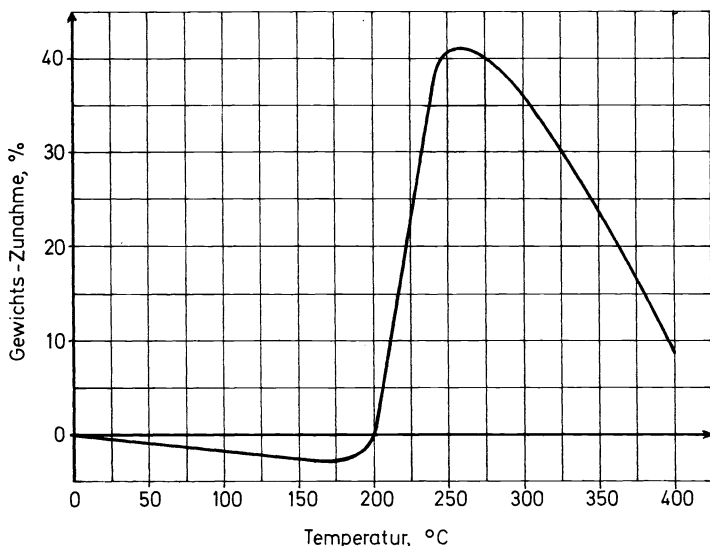


Abbildung 7.

lassen sich mit rotem Phosphor günstige Resultate erzielen. Ein aussichtsreiches Produkt, das in Wasser praktisch unlöslich und daher weitgehend hydrolysebeständig ist, ist auch das bereits genannte Ammoniumpolyphosphat. Es wird seit einiger Zeit in den USA und in Europa in steigenden Mengen produziert und u.a. ebenfalls in Polyurethanschäumen⁶², Farben und Lacken, insbesondere jedoch in Brandschutzbeschichtungssystemen für Stahlträger und Holzwände verwendet⁶³. Bei Hitzeeinwirkung bilden sich unter Aufblähung stark wärmedämmend wirkende Schutzschichten aus (Abbildung 8), die z.B. im Falle der Stahlträger den schon bei wenigen hundert Grad einsetzenden starken Festigkeitsverlust verhindern bzw. stark verzögern.

Eine wesentlich größere Bedeutung als die rein anorganischen Produkte besitzen auf dem Flamschutzgebiet die organischen Phosphorverbindungen, und zwar sowohl in Form additiver als auch reaktiver Systeme. Bei den als Additiven verwendeten Substanzen stehen Triester der Orthophosphorsäure wie die Triarylphosphate bzw. gemischte Alkylarylphosphate, insbesondere jedoch die Halogenalkylphosphate derzeit noch im Vordergrund. Diese relativ preisgünstigen Produkte haben jedoch einige Nachteile wie begrenzte Hydrolysebeständigkeit, die Neigung zum Auswandern aus den ausgerüsteten Materialien, sowie die Bildung von aggressivem Halogenwasserstoff im Brandfalle, der allerdings über den Abbruch von Kettenreaktionen gleichzeitig eine Verbesserung des Flamschutzes bewirkt.

Unter den reaktiven Flamschutzmitteln auf Basis organischer Phosphorverbindungen finden bisher vor allem hydroxylgruppenhaltige Phosphorsäure-, Phosphonsäure- und Phosphin- bzw. Phosphinoxidderivate Verwendung, die entweder direkt in das Polymergerüst einkondensiert

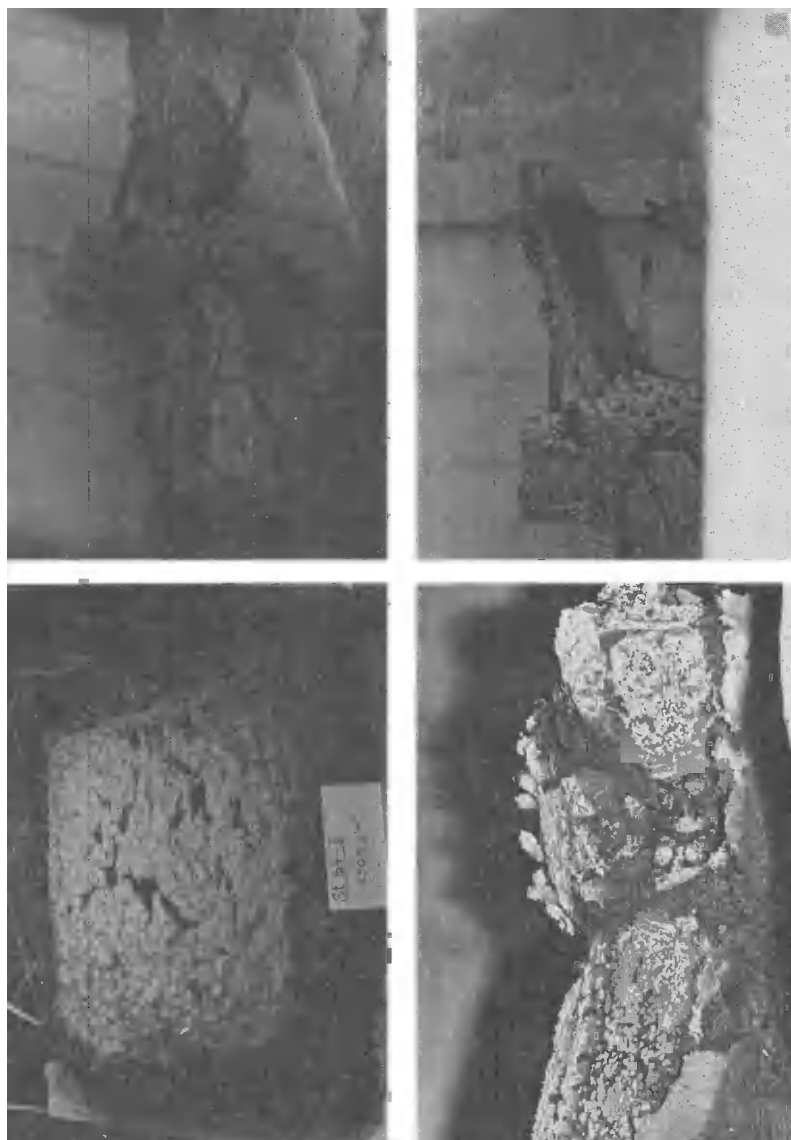


Abbildung 8

Tabelle 3. Beispiele für hydroxylgruppenhaltige reaktive Flammschutzmittel

Chemische Bezeichnung*	Formel	Anwendungsbereich	Ausgangsverbindung
Tetrahydroxymethylphosphoniumchlorid (THPC)	$\left[\begin{array}{cc} \text{HOCH}_2 & \text{CH}_2\text{OH} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{P} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOCH}_2 & \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right] \text{Cl}$	Cellulose	PH_3
N-Hydroxymethyl-2-carbamoyläthan-phosphonsäuredimethylester (Pyrovatex CP®)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	Cellulose	PCl_3
Bis(2-hydroxyäthyl)-aminomethan-phosphonsäurediäthylester (Fyrol 6®)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \parallel \quad \diagup \\ \quad \quad \text{PCH}_2\text{N} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	PUR-Schaum	PCl_3
Hydroxymethanphosphonsäurebis-polyäthylenglykolester (Fyrol HMP®)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH} \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{HOCH}_2\text{P} \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH} \end{array}$	PUR-Schaum	PCl_3
Phosphorsäure-2-chloräthyl-2-hydroxyäthyl-äthylenglykol-polyester (FSM 107)	$\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{O} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X} \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{POCH}_2\text{CH}_2\text{X} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X} \end{array}$ <p>$\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$</p>	PUR-Schaum	$\text{P}_4\text{O}_{10}, \text{POCl}_3$

* Handelsbezeichnungen und Warenzeichen in Klammern

werden oder durch Kondensation mit Hilfssubstanzen wie z.B. Melaminderivaten auf der Oberfläche etwa von Fasern als Film fixiert werden. In *Tabelle 3* sind einige solcher zum Teil bereits im Handel befindlichen hydroxylgruppenhaltigen Reaktivsubstanzen aufgeführt.

Es fehlen bisher preisgünstige einpolymerisierbare olefinische phosphorhaltige Verbindungen, die die geforderten Anwendungseigenschaften, wie z.B. vollständige Hydrolysebeständigkeit, besitzen und gleichzeitig die Qualität des auszurüstenden Polymers nicht oder nicht in nennenswertem Umfange beeinträchtigen. Positive Ergebnisse wurden im Versuchsmaßstab mit phosphorhaltigen olefinischen Verbindungen gemacht, die den Phosphor in Form der chemisch sehr stabilen $-\text{OCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe gebunden enthalten.



Um einen ausreichenden Flammenschutz zu erzielen, muß der Phosphorgehalt der auszurüstenden Substanzen in der Regel bei etwa 1,5–2 Prozent liegen. Da, wie eingangs erwähnt, die Flammfestausrüstung brennbarer Materialien auch auf Massenanwendungsgebieten, wie z.B. großen Teilen des Bauwesens, geboten erscheint, ist hier langfristig ein relativ großer Phosphorbedarf zu erwarten. Bei jährlich auszurüstenden Mengen von beispielsweise 1 Mio t, die für ein Gebiet wie Westeuropa durchaus denkbar sind, betrüge der Phosphorbedarf bereits 15 000–20 000 t. Selbst wenn erwartungsgemäß ein erheblicher Teil der erforderlichen Phosphorprodukte auf organische P-Verbindungen entfielen, so würden auch davon wesentliche Impulse auf die industrielle anorganische Phosphorchemie ausgehen, die neben dem elementaren Phosphor die notwendigen Zwischenprodukte wie z.B. Phosphorchloride, Phosphorbromide oder Phosphorwasserstoff bereit stellen müßte.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ R. G. J. Nordengren (A.B. Kemishka Patenter) *US Pat. Nr 3003852* (1958).
- ² Fisons Fertilizers Ltd. *Belg. Pat. Nr 676 166* (1966).
- ³ Anonym. *Phosphorus and Potassium*, **66**, 43 (1973).
- ⁴ Société de Prayon *Fr. Pat. Nr 1485940* (1966).
- ⁵ Marchon Products Ltd. *Belg. Pat. Nr 710189* (1968).
- ⁶ Produits Chimiques Péchiney-Saint-Gobain. *Brit. Pat. Nr 1328357* (1970).
- ⁷ C. J. Pratt. *Brit. Chem. Engng.*, **9**, 535 (1964).
- ⁸ Anonym. *Phosphorus and Potassium*, **66**, 45 (1973).
- ⁹ Anonym. *Chem. Engng.*, **72**, Nr 22, 92 (1966).
- ¹⁰ R. Chelminski und R. L. Somerville. *Chem. Engng Progr.*, **62** (5), 108 (1966).
- ¹¹ Heurtey SA. *Brit. Pat. Nr 1094539* (1965).
- ¹² Anonym. *European Chem. News*, 27 (6 October 1972).
- ¹³ Albatros Superfosfaatfabrieken NV. *Belg. Pat. Nr 686573* (1966).
- ¹⁴ E. B. Fitch und D. W. Leyshow (Dorr-Oliver Inc.). *Swiss Pat. Nr 521286* (1968).
- ¹⁵ H. Rüter, E. Cherdron und F. Fäble (Gebr. Giulini GmbH). *Ger. Pat. Nr 1157128* (1962).
- ¹⁶ M. S. Bloom und M. G. Brown (Imperial Chemical Industries Ltd). *Ger. Pat. Nr 1471273* (1964).
- ¹⁷ A. Baniel und R. Blumberg (Makhtsavei Israel) *US Pat. Nr 2880063* (1957).
- ¹⁸ A. Baniel, R. Blumberg und A. Alon (Israel Mining Industries). *Fr. Pat. Nr 1396077* (1964).
- ¹⁹ R. Amanrich (Azote et Produits Chimiques SA). *Ger. Offen. 2127141* (1971).
- ²⁰ A. Floreancig und R. Lefrançois (Ugine Kuhlmann). *Fr. Pat. Nr 2114264* (1972).

- ²¹ Produits Chimiques Péchiney-Saint-Gobain und Union Chimiques—Chemische Bedrijven. *Fr. Pat. Nr 1553095* (1967).
- ²² Central Glass Co. *Brit. Pat. Nr 1296668* (1970).
- ²³ E. L. Koerner und Saunders (Monsanto Co.). *US Pat. Nr 3367749* (1963).
- ²⁴ T. A. Williams und F. M. Cussons (Albright & Wilson Ltd). *Ger. Offen. 2320877* (1973).
- ²⁵ A. Baniel und R. Blumberg in A. V. Slack: *Phosphoric Acid*, Vol. 1, Part II, S. 714. M. Dekker: New York (1968).
- ²⁶ E. Cherdron, H. J. Förster, I. Potencsik und M. Haerter (Gebr. Giulini GmbH). *Ger. Pat. Nr 2029564* (1970).
- ²⁷ K. Frankenfeld und K. Götzmann (Chem. Fabrik Budenheim). *Ger. Pat. Nr 2050008* (1970).
- ²⁸ W. H. Thompson (W. & H. M. Goulding Ltd). *Ger. Offen. 2101759* (1971).
- ²⁹ K.-P. Ehlers und H. Harnisch (Knapsack AG). *Ger. Pat. Nr 2035505* (1970).
- ³⁰ F. W. Dorn *Chem.-Ing.-Tech.* **45**, 1013 (1973).
- ³¹ A. V. Slack, J. M. Potts und H. B. Shaffer *J. Agric. Food Chem.* **13**, 165 (1965).
- ³² F. A. Achorn und J. F. Anderson. *Solutions*, (Nov.-Dec.) 76 (1968).
- ³³ W. C. Scott, G. G. Patterson und H. W. Elder. *Industr. Engng Chem.* **53**, 713 (1961).
- ³⁴ W. E. Rushton und J. L. Smith. *Chem. Engng Progr.* **60** (7), 97 (1964).
- ³⁵ J. G. Getsinger (Tennessee Valley Authority). *US Pat. Nr 3382059* (1964).
- ³⁶ National Fertilizer Solutions Ass.: *Why Suspensions*, Round-Up Papers, Peoria, Illinois (1968).
- ³⁷ G. Rosin. *Kraftfutter*, **55** (11), 1 (1972).
- ³⁸ P.v.d. Kerk. *Tierärztliche Umschau*, **29**, 98 (1974).
- ³⁹ J. Cremer, H. Harnisch, F. Schulte und A. Hinz (Knapsack AG). *Ger. Pat. Nr 1817127* (1968).
- ⁴⁰ H. Harnisch, J. Cremer und A. Hinz (Knapsack AG). *Ger. Pat. Nr 1226994* (1965).
- ⁴¹ T. Altenschöpfer. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **74**, 36 (1972).
- ⁴² C. G. Bueltman (Joint Industry/Government Task Force on Eutrophication). *Provisional Algal Assay Procedure*. New York (1969).
- ⁴³ W. Ohle. *Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei und Flußbiologie*, **12**, 54 (1965).
- ⁴⁴ C. N. Sawyer. *J. New Engl. Water Works Ass.* **61**, 109 (1947).
- ⁴⁵ E. Fischer, K. Merkenich und J. Kandler. *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **99**, 211 (1972).
- ⁴⁶ P. Berth und W. K. Fischer. *Tenside Detergents*, **8**, 1 (1971).
- ⁴⁷ F. Malz in *Waschmittel-Gewässerschutz*, **2**, 90 (1973). Protokoll einer Anhörung des Bundesministers des Innern (BRD) am 26. und 27.2.1973. Kohlhammer, Stuttgart (1973).
- ⁴⁸ K. Wuhrmann. *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **98**, 8 (1972).
- ⁴⁹ E. A. Thomas und H. Rai. *Gas-Wasser-Abwasser*, Nr 7, 179 (1970).
- ⁵⁰ J. Kandler in *Waschmittel-Gewässerschutz*, **2**, 149 (1973). Protokoll einer Anhörung des Bundesministers des Innern (BRD) am 26. und 27. 2. 1973. Kohlhammer, Stuttgart (1973).
- ⁵¹ P. Berth. *Tenside Detergents*, **9**, 260 (1972).
- ⁵² *Statens Naturvårdsverk*, 1974-01-01.
- ⁵³ Anonym. *Nitrogen*, **87**, 35 (1974).
- ⁵⁴ G. Dähn. *Parfuem Kos.* **54**, 36 (1973).
- ⁵⁵ J. W. Lyons. *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*. Wiley-Interscience: New York (1970).
- ⁵⁶ E. Joerchel und R. Kohlhaas (Farbwerke Hoechst AG). *Ger. Offen. 2320109* (1972).
- ⁵⁷ P. H. Ralston. *Mater. Prot. Performance*, **11** (6), 39 (1972).
- ⁵⁸ J. Cremer, U. Thümmeler, F. Schulte und H. Harnisch (Knapsack AG). *Ger. Pat. Nr 1206406* (1964).
- ⁵⁹ E. Leon und J. A. Pawlak (Hooker Chemical Corp.). *US Pat. Nr 3562124* (1968).
- ⁶⁰ G. Meyer. *Chem. Rundschau*, **25**, 1505 (1972).
- ⁶¹ U. Einsele. *Z. Gesamte Textilind.* **72**, 984 (1970).
- ⁶² J. C. Barnett (Monsanto Co.). *US Pat. Nr 3423343* (1965).
- ⁶³ H. L. Vandersall. *J. Fire Flammability*, **2**, 97 (1971).