



Phosphate – besser als ihr Ruf

Marcus Stöckel, WS 04/05; Rafael Piper, WS 18/19

Gliederung

1	Struktur.....	1
2	Vorkommen.....	1
3	Bedeutung.....	2
3.1	Düngung.....	2
3.2	Erb-Informationen und biochemische Prozesse	3
3.3	Mensch.....	3
3.4	Haushalt	3
3.5	Umwelt-Problematik	4
3.6	Nahrungsmittel	4

Einstieg 1: Präsentation des Vorwissens über Phosphate, welches durch eine Umfrage im Auditorium zuvor ermittelt wurde. (häufigste Antworten: giftig, Fisch-Sterben, explosiv, nicht erwünscht,...)

Einstieg 2: Mit der stetig steigenden Welt-Bevölkerung wird es immer schwerer alle Menschen ausreichend mit Nahrungsmitteln versorgen zu können. Gleichzeitig steigt der Verbrauch von Nahrungsmitteln pro Kopf immer weiter an [13]. Um mehr Ertrag erzeugen zu können, widmet sich die Landwirtschaft diesem Problem mit intensiver Düngung mit u. a. Phosphat-Düngern [14]. Gleichzeitig heißt es, Phosphat-Verbindungen wären gesundheitsschädlich [15].

1 Struktur

Orthophosphate sind Salze der Orthophosphorsäure, welche durch Substitution der Protonen mit verschiedenen Kationen entstehen. Orthophosphate können wie folgt eingeteilt werden:

- Primäre Phosphate: H_2PO_4^-
- Sekundäre Phosphate: HPO_4^{2-}
- Tertiäre Phosphate: PO_4^{3-}

Polyphosphate bestehen aus eckenverbrückten Phosphat-Tetraedern, mit der allgemeinen Strukturformel: $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$.

2 Vorkommen

Sämtliche irdische Phosphor-Mineralien sind Orthophosphate, es gibt ca. 200 beschriebene kristalline Phosphat-Mineralien. Den mengenmäßig größten Anteil daran bilden die Apatite.

Bsp.: Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, Chlorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Die Lagerstätten dieser befinden sich unter anderem in Tunesien, Marokko, Algerien, USA und Nauru.



Abb. 1: Phosphat-Abbau auf Nauru [10]

3 Bedeutung

3.1 Düngung

Natürlicherweise läuft der hier dargestellte Phosphat-Kreislauf in einem Zeitraum von mehreren Jahrmillionen ab.

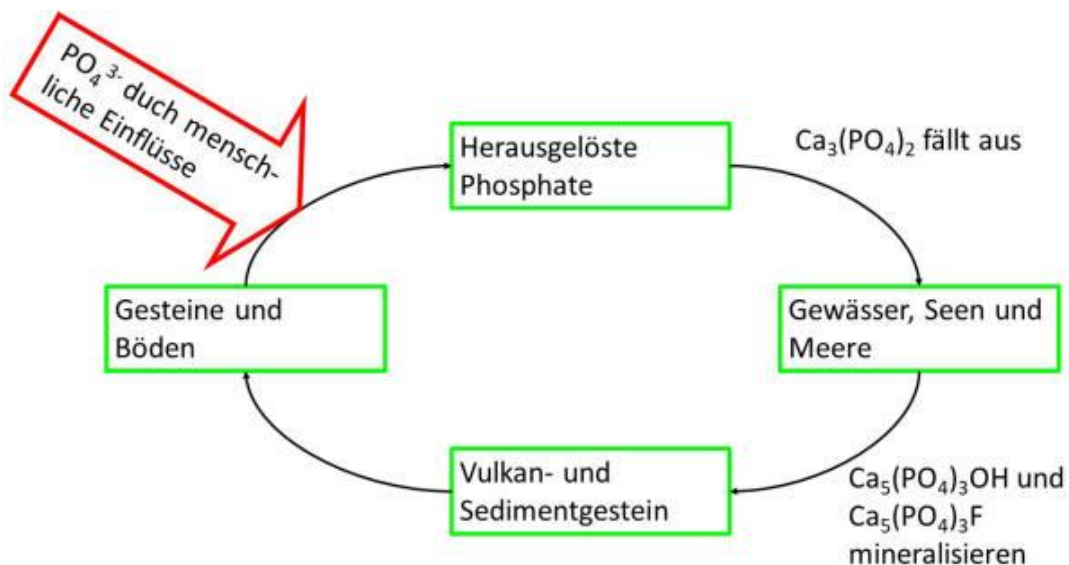
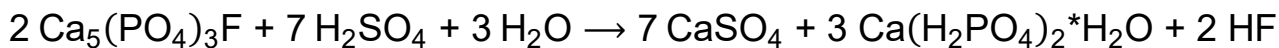


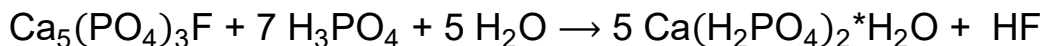
Abb. 2: Phosphat-Kreislauf [stark vereinfacht nach 3]

Dieser Zyklus ist durch menschliche Eingriffe gestört, zum Beispiel durch Phosphat-Eintrag beim Düngen. Durch steigende Welt-Bevölkerung (1930 zwei Mrd., 1960 drei Mrd. 2004 mehr als 6 Mrd.) muss die Landwirtschaft effizienter werden. Das wird durch das Einbringen von Nähr-Salzen erreicht. Die Aufnahme von H_2PO_4^- im sauren und HPO_4^{2-} im neutralen Bereich ist sehr wichtig für das Wachstum von Pflanzen, da meist P den limitierenden Faktor darstellt. Als Nähr-Salze fungieren unter anderem Stoffe, wie sie in den folgenden Reaktionen entstehen.

Superphosphat



Dreifachsuperphosphat (Es entsteht kein Gips, das Endprodukt enthält dreimal so viel lösliches PO_4^{3-} wie Superphosphat.)



3.2 Erb-Informationen und biochemische Prozesse

Phosphat ist ein wichtiger Bestandteil von DNA und RNA. Ebenso ist es Bestandteil von ATP und dient dabei als Speicher- und Transport-Form bei vielen biochemischen Prozessen [2].

3.3 Mensch

Im menschlichen Körper ist Phosphat durchaus wichtig. Die Knochen des Menschen bestehen aus Dahlit $[(\text{Na},\text{Ca})_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3\text{OH}]$, junge Knochen aus Brushit $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und hydratisiertes Octacalciumphosphat $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2]. Zahnschmelz ist reiner Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, durch Austausch von OH^- durch F^- werden sie fester und weniger angreifbar. (in Haizähnen befindet sich Fluorapatit)



Abb. 3: stark angegriffener Hydroxylapatit [11]

3.4 Haushalt

In Zahnpasta wird $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Schleif- und Poliermittel (Ersatz für Kreide, nur in Zahnpasta ohne Fluor) eingesetzt.

Ammoniumdihydrogenphosphat $((\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4)$ ist ein Flammenschutzmittel für Materialien aus Zellstoff – es wird in Ammoniak und Phosphorsäure gespalten und katalysiert somit den Abbau der Zellulose zu langsam brennendem, verkohltem Material, es entstehen weniger flüchtige Stoffe. Die Entflammung wird unterdrückt.

Experiment: Ein Stück reißfester Zellstoff wird in eine gesättigte Lösung von $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ in Wasser getaucht und anschließend getrocknet. Anschließend wird ein unbehandeltes Stück Zellstoff angezündet und verbrannt, das Gleiche macht man mit dem vorher behandelten Stück. Es wird in die Brenner-Flamme gehalten und man beobachtet, dass es nicht brennt. Zum Nachweis von Ammoniak kann angefeuchtetes Indikator-Papier in den Ruß gehalten werden und zum Phosphorsäure-Nachweis kann man es auf den verkohlten Stoff halten. Die Nachweis-Reaktion fällt positiv aus [3].

Kleidung wurde durch Waschmittel gesäubert in denen sich Natriumtriphosphat [3] als Weichmacher für das Wasser befand, da Ca^{2+} dadurch gebunden wird. Es hält außerdem die Schmutz-Teilchen in der Waschlauge – seit den 80-iger Jahren ist Waschmittel phosphatfrei, nur noch in Geschirr-Spülmittel wird es verwendet. Durch Kläranlagen wurde nur ein Teil des PO_4^{3-} entfernt, der Rest gelangte in die Gewässer [7].

3.5 Umwelt-Problematik

Umkippen von Gewässern: Durch übermäßiges Austragen von Phosphat-Düngen auf Feldern gelangt dieses in Gewässer. Dadurch steigt das Nährstoff-Angebot schlagartig an und es kommt zu einer Eutrophierung.

Durch das erhöhte Nährstoff-Angebot steigt die Zahl der Wasser-Organismen sprunghaft an. Am schnellsten wachsen Algen, was zu einer Grünfärbung des Wassers, der Algen-Blüte, führt. Da diese Algen nur eine Lebensdauer von unter einer Woche besitzen, kommt es schnell zur Entstehung von Detritus, der sich auf dem Gewässer-Boden absetzt [16].

Dieser wird durch Bakterien am Grund aerob mit dem, im Wasser physikalisch gelösten, Sauerstoff ersetzt. Dem Wasser wird so sein Sauerstoff entzogen. Durch den stark reduzierten Sauerstoff-Gehalt im Wasser kommt es zum Absterben vieler weiterer Organismen, was zu einer Arten-Armut führt [16].

Langfristig bleiben nur Algen und einige Organismen, die sich von Algen ernähren, im System. Eutrophierung kann damit das Aussterben einheimischer Arten und das Zusammenbrechen von Öko-Systemen bedingen. Es kommt zu Schäden von denen sich die Öko-Systeme kaum erholen können [16].

Als Umwelt-Gift ist Phosphat jedoch stark umstritten. Bryn Jones (früherer Kopf von Greenpeace) in **The Phosphat Report** „[...] vielleicht ist Phosphat nicht so gefährlich wie damals angenommen“. Das Ersatz-Produkt Zeolith ist nicht wesentlich besser in seiner Umwelt-Bilanz – in Schweden betreibt man sogar wieder aktive PO_4^{3-} - Förderung.

3.6 Nahrungsmittel

Na_3PO_4 war früher ein Haushaltsreiniger.

Im täglichen Gebrauch ist $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ wichtig, es wird zu 1 - 2% dem Tafel-Salz zugesetzt und bewirkt eine bessere Streu-Fähigkeit, da es extrem wasserunlösliche und sehr kleine Teilchen (0,5 – 3 μm) sind.

Auch in der Lebensmittel-Industrie ist Phosphat unabkömmlich. Phosphat in Fleisch- und Wurstwaren dient zum Erhalt der Wasser-Bindungsfähigkeit, die Proteine Aktin und Myosin sind nach dem Tod von Schlacht-Vieh zum Aktinmyosin-Komplex kontrahiert (zur Dekontraktion ist ATP nötig, welches aber nicht mehr gebildet wird). Die Hydratation des Muskels ist nicht optimal, durch Zugabe von Phosphaten (besonders Diphosphaten), wird der Aktinmyosin-Komplex wieder aufgeschlossen. Das Fleisch erhält wieder die Eigenschaften des schlachtwarmen Fleisches.



Abb. 4: Warm-Fleisch [12]

In Coca-Cola befindet sich Phosphorsäure, diese dissoziiert in Protonen und PO_4^{3-} . Die Phosphat-Ionen kann man nachweisen.

Experiment: Um die Braunfärbung der Coca-Cola zu entfernen, wird sie mit Aktivkohle versetzt und zwei Minuten erwärmt, daraufhin filtriert man die Aktivkohle wieder ab und die Cola ist nun klar. Der Phosphat-Nachweis unter Bildung von Dodekamolybdatophosphat. Eine $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -Lösung wird mit wenig konzentrierter HNO_3 und der gleichen Menge „klarer Cola“ versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine gelbe Färbung und nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von $(\text{NH}_3)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (nach [6]).

Zusammenfassung

- Phosphate werden aus Mineralien (Apatiten) gewonnen
- Wasserlösliche Hydrogenphosphate dienen als Dünger für Pflanzen, da Phosphat meist der limitierende Faktor ist
- Phosphate sind Bestandteil von Erbinformations- und Energieträgern
- Phosphat-Verbindungen sind wichtiger Knochen- und Zahn-Bestandteil
- Phosphate dienen als Flammenschutz- und Waschmittel für Bekleidung
- Starkes Ausbringen von Phosphat-Düngern kann durch Eutrophierung zu langfristigen Schäden in Ökosystemen führen
- In Fleisch- und Wurstwaren erhöhen Phosphate die Wasser-Bindfähigkeit

Abschluss 2: Es wird bereits auf Hochtouren daran gearbeitet Wege zu finden, lösliche Formen von Phosphat zu recyceln. Das bereits patentierte REPHOS-Verfahren beispielsweise kann genutzt werden, um aus Klärwasser, Phosphat zu recyceln. Dieses ist sowohl durch Düngung wie auch durch Abwasser, sehr phosphathaltig. Es ermöglicht die Gewinnung von Orthophosphorsäure. Sie kann dann als Ausgangsprodukt verwendet werden, um Dünger oder andere Güter zu gewinnen.

Quellen:

1. Holleman, V.V.; Wiberg, E.: Lehrbuch Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, New York, 1985
2. Stryer, Biochemie, 4.Aufl., Spektrum der Wissenschaft, Heidelberg, 1990
3. Greenwood, Earnshaw, Chemie der Elemente, 1.Aufl., VCH, Weinheim, 1990

4. John Emsley, Sonne, Sex und Schokolade, Wiley-VCH, Weinheim, 2003
5. Dietrich Breitinger, Grundpraktikum AC, Uni Erlangen-Nürnberg, 1976
6. Dietrich Gleisberg, Chemie in unserer Zeit, Nr.6, 1988, S. 201-20
7. Stefanie Glathe, Detlef Schermer, Chemie in unserer Zeit, Nr. 37, 2003, S. 336-346
8. www.globaltravelwriters.com/Nauru.html; (10.11.2004) (Quelle verschollen, 24.11.2020)
9. www.metzgerei-koch.de; (10.11.2004)
10. Quelle verschollen (11.07.19); ursprünglich copyright: Knut Gielen, 17.11.06
11. www.static.twoday.net/tirol/images/zaehne.jpg; (11.07.19) (66 weitere Quellen)
12. www.schweineleasing.com/schweineschlachten.html; (11.07.19) (Quelle verschollen, 24.11.2020)
13. <https://www.welt.de/dieweltbewegen/article13623711/Kann-die-Erde-sieben-Milliarden-Menschen-ernaehren.html>; (14.04.19) (Copyright: www.welt.de)
14. www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/pdf/phosphat-kalium-magnesium-pdf.pdf; (14.04.19) (Copyright: Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen) (Quelle verschollen, 24.11.2020)
15. www.abendblatt.de/ratgeber/wissen/article107744882/Phosphat-das-unterschaetzte-Gift-im-taeglichen-Essen.html; (14.04.19) (Copyright: Hamburger Abendblatt: Phosphat - das unterschätzte Gift im täglichen Essen)
16. www.biologie-schule.de/oekosystem-see-eutrophierung.php; (14.04.19) (Copyright: Schule Biologie: Ökosystem See - Eutrophierung)
17. <https://www.remondis-aqua.de/aq/innovationen/phosphorrueckgewinnung/>; (14.04.19) (Copyright: REMONDIS-Gruppe - Die Kläranlagen der Zukunft)