

ÜBER KOVALENTE PHOSPHOR(V)-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN UND ASPEKTE IHRER ANWENDUNG FÜR DIE PFLANZENERNÄHRUNG

WALTER WANĚK

Lehrstuhl für Chemie der Pedagogischen Fakultät, Ústí n.L., Czechoslovakia

ABSTRACT

The general trend of the development of the production of industrial fertilizers and its further prospects are discussed on account of an analysis of this development.

The basis for research work is expressed by the criterion of a synthetic 'perfect fertilizer' combining optimal properties for the soil, plants and agricultural technology.

Chemical studies have proved that compounds satisfying the criterion of the 'perfect fertilizer' can be produced on the ground of today's theoretical and experimental inorganic chemistry, especially in the region of phosphorus-nitrogen compounds containing whole or partial bonds of P—N.

To confirm the accuracy of these criteria, a series of phosphorus-nitrogen compounds produced in accordance with literary sources that have come near the criterion of the 'perfect fertilizer' by some of their properties, have been examined by different agrochemical tests.

These tests proved the essential correctness of the initial premiss of this theory and form the basis for further work in the production of new-perspective fertilizers.

Research has also proved that the chemical bond in fertilizers has great influence on the effect of the fertilizer. This bond influences also to a great extent the metabolic process in the plant and therefore its growth.

With regard to the fact that at present ionic compounds are almost exclusively applied for plant nutrition, this influence has not yet been observed and its significance for further development of our scientific knowledge of plant nutrition cannot be fully evaluated at present.

This work is the collective report of the work of the author and the team cooperating with him.

EINFÜHRUNG

Die landwirtschaftliche Produktion bildet seit prähistorischer Zeit die Grundlage für die Entwicklung der menschlichen Zivilisation. Ohne ausreichender Ernährungsgrundlage wäre die Ausbildung organisierter Gesellschaftformationen unmöglich. Die landwirtschaftliche Produktion stellt deshalb auch in den technisch höchstentwickelten Staaten einen entscheidenden Anteil des Volkseinkommens dar.

Die technische Entwicklung brachte auch auf diesem Gebiet tiefgreifende Veränderungen. Die Entwicklung der Industrie und der damit verbundene Bevölkerungsanstieg erzwang die Umstellung von der extensiven zur intensiven Landwirtschaft. In den technisch entwickelten Staaten sank der Anteil der in der Landwirtschaft tätigen Bevölkerung auf einen Bruchteil ab, jedoch gerade dieser relativ verhältnismässig kleine Bevölkerungsanteil produziert heute ein Mehrfaches an Landwirtschaftsprodukten, als vor einigen Jahrzehnten die damals zu 60–70 Prozent landwirtschaftlich tätige Bevölkerung. Diese Entwicklung ist das Ergebnis einer systematischen Ertragssteigerung der Nutzböden, der Einführung und Entwicklung produktiverer Pflanzensorten und einer tiefgreifenden Mechanisierung der landwirtschaftlichen Produktion.

Einen wichtigen Faktor dieser Entwicklung stellt die Düngung der Nutzböden dar. Den Nutzböden müssen bei intensiver Produktion ständig die für die Pflanzenernährung notwendige Stoffe zugeführt werden. Diese Nährstoffe, vor allem Phosphor, Stickstoff und Kalium (neben einer grossen Anzahl weiterer Elemente), müssen von der chemischen Industrie in ausreichender Menge zu ökonomisch tragbaren Preisen geliefert werden, wobei diese industriellen Düngemittel den Anforderungen der Pflanze und den modernen Methoden der landwirtschaftlichen Technik gerecht werden müssen. Ihre Ausnutzung durch die Nutzpflanzen muss möglichst gross sein, andererseits dürfen sie jedoch nicht schädigend auf das komplizierte System der Böden einwirken und keine gesundheitsschädlichen Einwirkungen besitzen.

Die Entwicklung der industriellen Düngemittel verfolgt das Bestreben, diesen Anforderungen gerecht zu werden; es werden heute in einem breiten Sortiment gewaltige Mengen industrieller Düngemittel erzeugt, die weitgehend den heutigen Stand der landwirtschaftlichen Produktion ermöglichen und sicherstellen. Die technische Entwicklung und das explosive Bevölkerungswachstum stellen jedoch auch die Düngemittelproduktion vor neue Probleme. In dieser Arbeit wird über einige Untersuchungen zur Darstellung neuer progressiver Phosphor–Stickstoff–Düngemittel berichtet.

DIE ENTWICKLUNG DER DÜNGEMITTELPRODUKTION

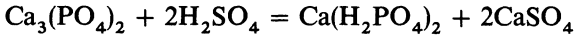
Intensive Untersuchungen der die Landwirtschaftserträge beeinflussenden Faktoren bewiesen bereits im vergangenen Jahrhundert, dass zur Ernährung der Nutzpflanzen vor allem Phosphor, Stickstoff und Kalium notwendig sind. In seinen zusammenfassenden Arbeiten wies Justus von Liebig nach, dass diese biogenen Elemente bei intensiver landwirtschaftlicher Produktion in den Boden zurückgeführt werden müssen.

Das Kalium wurde direkt in mineralischer Form, als Kainit, Karnallit u.s.w., in den Boden eingebracht. Diese Methode der Kalidüngung wird auch heute noch vorwiegend angewandt und reiche Kalisalzlager sichern diese billige Kaliversorgung bis in weite Zukunft.

Die Stickstoffdüngung erfolgte anfangs durch Chile-Salpeter und Guano ohne industrielle Aufarbeitung dieser Produkte.

Zur Phosphordüngung war es notwendig, die natürlichen Phosphorvorkommen (Apatit, Phosphorit etc.) in eine für die Pflanzen aufnehmbare

wasserlösliche Form zu überführen. Dies konnte am einfachsten durch einen Säureaufschluss erfolgen, wobei für eine Grossproduktion nur die Schwefelsäure zur Verfügung stand.

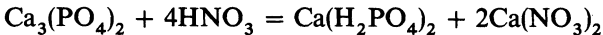


Dieses Aufschlussprodukt stellt als 'Superphosphat' auch heute noch einen überwiegenden Anteil der Phosphordüngerproduktion dar.

Der Weltkrieg 1914–18 brachte die grosstechnische Lösung der Ammoniak-synthese aus Luft. Das Haber–Bosch Verfahren ermöglicht die Grossproduktion von Ammoniak, Ammoniumsätzen und Salpetersäure.

In der Stickstoffdüngung verdrängten bald Ammoniumsulfat und -Nitrat den Chile-Salpeter.

Der Phosphataufschluss mit Salpetersäure, z. B.



der den Ersatz des nichtdüngenden Gipses im Superphosphat durch Nitrate ermöglicht, stiess auf technische Schwierigkeiten. Das bei diesem Aufschluss entstehende Kalziumnitrat ist stark hygroskopisch und macht die Lagerung des Primärproduktes dieser Reaktion unmöglich. Langjährige Entwicklungsarbeiten führten erst in sechziger Jahren zur Lösung dieses Problems (Ausfrierverfahren, Nitrokarbonatverfahren, Nitrosulfatverfahren u.s.w.), auf die im Rahmen dieser Erwägungen nicht näher eingegangen werden kann.

Ähnlich wie der Weltkrieg 1914–18, brachte der Weltkrieg 1939–45 die grosstechnische Lösung der Darstellung von elementarem Phosphor aus Apatit.



Der progressiv sinkende Phosphorpreis ermöglicht die Darstellung von Phosphor- und Polyphosphorsäuren aus dem durch Verbrennung des P_4 gewonnenen P_4O_{10} und damit die Darstellung von Ammonium-, bzw. Kaliumsalzen dieser Säuren als ballastlose Düngemittel und den Aufschluss der Rohphosphate mit Phosphorsäure zu reinen Kalziumphosphaten.

Während die durch Salpetersäureaufschluss der Rohphosphate gewonnenen kombinierten Phosphordüngemittel bereits industriell hergestellt werden und zur Zeit 5–20 Prozent der Weltproduktion darstellen, stehen die auf der Phosphorsäurebasis beruhenden Düngemittel noch im Stadium ihrer halbtechnischen Realisierung und bilden die Entwicklungsreserve der nächsten Jahre.

Wie aus *Tabelle 1* ersichtlich ist, verläuft die bisherige Entwicklung der industriellen Phosphor- und Stickstoffdüngemittel in Richtung einer Konzentrationssteigerung der Nährstoffe N und P_2O_5 in diesen Düngemitteln.

Diese Entwicklung sollte in Zukunft Ihre Fortsetzung in der Darstellung von hoch- und höchstkonzentrierter Düngemitteln finden. Diese Konzentrationssteigerung ist für eine rationale Landwirtschaftstechnik notwendig. Der Transport von Ballaststoffen (z.B. ein Grossteil des CaSO_4 im Superphosphat) oder von Stoffen, die am Ort der Applikation zur Verfügung stehen (z.B. CaO , Wasser) ist teuer und stellt im Hinblick auf den steigenden Düngemittelverbrauch und die sich abzeichnende Welt-Transport-Krise ein ernstes Problem dar.

Für eine systematische Perspektivforschung auf dem Gebiet der Düngemittelentwicklung ist jedoch dieses Konzentrationskriterium nicht mehr ausreichend.

Tabelle 1. Phosphat- und Stickstoffdüngung

	Düngemittel	Gehalt an N + P ₂ O ₅ (%)
klassische Düngemittel	Superphosphat (H ₂ SO ₄ -Aufschluss)	17 (%P ₂ O ₅)
	NaNO ₃	16 (%N)
kombinierte Düngemittel und NH ₄ -Salze	(NH ₄) ₂ SO ₄	21 (%N)
	NH ₄ NO ₃	35 (%N)
konzentrierte Düngemittel	komb. Düngemittel (HNO ₃ -Aufschluss)	35–40 (%N + P ₂ O ₅)
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	80 (%N + P ₂ O ₅)
	NH ₄ -Polyphosphate (Phosphorsäurebasis)	80 (%N + P ₂ O ₅)
hochkonzentrierte Düngemittel	?	100–150 (%N + P ₂ O ₅)

Während die klassische chemische Produktion durch eine Veredelung von Naturstoffen gekennzeichnet werden kann, sucht die moderne Industrie synthetische Stoffe mit maximalen Eigenschaften für den gegebenen Verwendungszweck zu schaffen (Naturfaser–Kunstoff u.a.), d.h. Stoffe mit vorbestimmten Eigenschaften zu synthetisieren. Im Hinblick auf den grossen Anteil der Düngemittelproduktion im Rahmen der chemischen Industrie und auf die Bedeutung der Landwirtschaft ist die Schaffung solcher optimaler Düngemittel perspektiv notwendig. Als Arbeitshypothese wurde daher ein Kriterium für die Eigenschaften eines optimalen Düngemittels aufgestellt^{1,2}.

DAS OPTIMALE DÜNGEMITTEL

Bei der Formulierung des Kriteriums der Eigenschaften eines optimalen Düngemittels konnten im Hinblick auf den komplizierten komplexen Charakter des erwogenen Systems nur einige der grundsätzlichen Parameter in stark vereinfachter Form in die Erwägungen einbezogen werden. Unter dieser notwendigen Einschränkung lassen sich folgende Eigenschaften formulieren:

(1) *Maximale Nährstoffkonzentration* im Düngemittel. Dieser Parameter wurde bereits in der Einführung diskutiert.

(2) *Optimale Sorption im Boden*. Von diesem Gesichtspunkt aus, besitzen nur wenige der geläufigen Düngemittel günstige Eigenschaften. Das bisher praktisch ausschliesslich für die Phosphordüngung zur Anwendung kommende Phosphat-Ion bildet mit den Bodenmizellen sehr feste unlösliche Komplexe aus. Dieser als Retrogradation bezeichnete Vorgang hat zur Folge, dass je nach Bodenbeschaffenheit 40–70 Prozent des als Kunstdünger in den Boden eingebrachten Phosphors von den Pflanzen nicht mehr oder nur sehr schwer assimilliert werden können. Diese aufwendig produzierten Düngemittel werden einer direkten Ausnutzung entzogen und können gegebenenfalls auch eine Veränderung der Bodenqualität zur Folge haben.

Andererseits wird das in grossen Mengen zur Düngung verwendete Nitrat-Ion vom Boden fast nicht sorbiert. Es treten hier grosse Stickstoffverluste durch Auswaschung ein, wobei die Verseuchung des Trinkwassers durch Nitrite bereits zu einem gefährlichen allgemeinen medizinischen Problem anwächst (z.B. alimentare Nitrat-Methämoglobinämie).

(3) *Ausreichende Beweglichkeit* der Nährstoffe im Boden. Diese Eigenschaft steht in engem Zusammenhang mit den Sorptionseigenschaften. Durch Diffusion im System Boden– Boden-Lösung muss ein ständiger Nach-Transport der Nährstoffe zu den Pflanzenwurzeln gewährleistet sein.

(4) *Aufnahmefähigkeit durch die Pflanze*. Die Nährstoffe müssen das Membransystem der Pflanzen möglichst leicht und ohne Arbeitsaufwand passieren können. Allgemein sollten die Nährstoffe in Verbindungen vorliegen, die in der Nährlösung keine zu grossen Teilchen (Moleküle, Ionen) bilden, wobei diese Teilchen keine oder eine möglichst geringe elektrische Ladung besitzen sollten.

(5) *Osmotische Wirkung*. Die Düngemittel dürfen in der Lösung nur einen möglichst geringen osmotischen Druck erzeugen. Wie bereits Mitscherlich zeigte, steigt der Ertrag der Nutzpflanzen mit steigender Düngergabe bis zu einem Maximum und sinkt dann bei weiterer Steigerung der Düngergabe erneut ab. Dieser Effekt kann zu einem grossen Teil auf plasmolyseähnliche Erscheinungen zurückgeführt werden. Steigt der osmotische Druck in der Nährlösung über einen bestimmten Wert an, wird der auf Osmose beruhende Wasserhaushalt der Pflanze gestört. Die Düngergabe wird demnach durch den osmotischen Druck in der Nährlösung limitiert. Ein optimales Düngemittel sollte diese Limit bei möglichst hoher Konzentration der Nährstoffe in der Lösung erreichen d.h. in der Lösung eine minimal mögliche Anzahl von Teilchen ausbilden. Die Anwendung in der Lösung nicht dissozierender Verbindungen sollte dann zu einer Ertragssteigerung führen, da bei ihnen die Düngergabe über die bisher bei konventionellen- zu Ionen dissoziierenden- Düngemitteln erreichbare Grenze hinaus erhöht werden kann.

Abb. 1 zeigt eine solche Ertragskurve mit Andeutung des hypothetisch erwogenen Effekts.

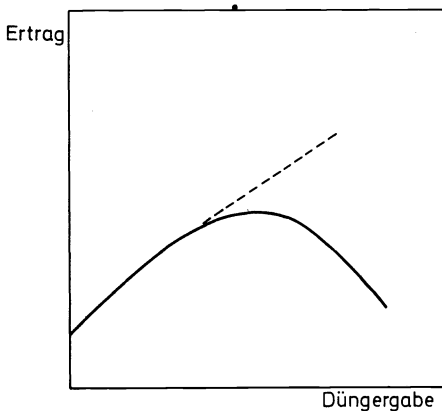


Abb. 1. Ertragskurve nach Mitscherlich: volle Linie: verallgemeinerte Kurve; gestrichelt: hypothetisch zu erwartender Effekt.

(6) *Beschränkte Wasserlöslichkeit.* In vielen Fällen ist es günstig, das Düngemittel im Boden als langwirkenden Dünger zu stapeln, ohne dass dabei jedoch z.B. durch Retrogradation grosse Phosphorverluste auftreten. Durch Regulierung der Wasserlöslichkeit ist es theoretisch möglich, Düngemittel mit langwirkender Düngewirkung zu konstruieren.

(7) *Das Nährstoffverhältnis N:P₂O₅* im Düngemittel soll den Bedürfnissen der Pflanzenernährung möglichst nahekommen. Das optimale Düngemittel sollte im Molekül ein molares Verhältnis N:P ≥ 3 besitzen.

(8) *Beständigkeit und physikalische Eigenschaften.* Das optimale Düngemittel sollte chemisch beständig sein, d.h. es soll durch Oxidation, Hydrolyse u.ä. nicht oder möglichst langsam in Verbindungen mit weniger optimalen Eigenschaften (z.B. Hydrolyse zu PO₄³⁻ und anschliessende Retrogradation) umgesetzt werden. Die Verbindungen müssen lagerungsfähig und leicht agrotechnisch applizierbar sein. Ihr Preis muss in Relation zu dem mit ihnen erzielbaren Effekt stehen. Bezogen auf die Phosphor-Stickstoff-Düngung ergibt sich dann für eine optimale Verbindung folgende Charakteristik: Möglichst nur aus Phosphor und Stickstoff aufgebaute, polare kovalente P—N-Bindungen enthaltende und in der wässrigen Lösung nicht dissoziierende Verbindungen mit einem stöchiometrischen Verhältnis N:P ≥ 3 . Diese Verbindungen sollen in der Lösung nicht zu grosse, ungeladene Teilchen bilden, bzw. aus grösseren, beschränkt löslichen Molekülen bestehen, deren hydrolytischer Abbau zu den erwähnten Teilchen führt, wobei in beiden Fällen das Phosphat-Ion als Hydrolysenprodukt möglichst spät auftreten soll.

DIE KOVALENTEN PHOSPHOR-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN ALS PFLANZENNÄHRSTOFFE

Der heutige Stand der anorganischen Chemie gestattet prinzipiell die Darstellung von Verbindungen mit den geforderten Eigenschaften. Besonders aussichtsreich in dieser Hinsicht erschienen uns die kovalenten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen (N + P₂O₅-Gehalte von 100–160 Prozent). Es musste jedoch primär die Frage beantwortet werden, ob die Verbindungen dieses Systems Pflanzennähreigenschaften besitzen und ob andererseits in diesem System pflanzenschädigende oder wachstumshemmende Erscheinungen auftreten.

Mit Hilfe von Gefässversuchen an Hafer^{3,4} wurde eine grosse Anzahl von P—N-Verbindungen getestet. In die Untersuchung wurden die Amide der Phosphorsäure NH₄HPO₃NH₂, NH₄PO₂(NH₂)₂, OP(NH₂)₃, Ammoniumsalze der Imidopolyphosphorsäuren und Amido-Imidopolyphosphorsäuren vom Typ R₂PO[NHPOR]_n-R (R = ONH₄, NH₂), cyclische Metaphosphimate [NHPO₂NH₄]_n, Derivate des Tricyklophosphazens [NPR₂]₃ (R = NH₂, Cl), Phosphame [NPNH]_n, P₃N₅ und [PON]_n einbezogen. Die gewählte Matrix der untersuchten Verbindungen liess den Schluss zu, dass im Rahmen des Versuchs die Versuchspflanzen direkt oder durch Hydrolyse während des Vegetationsablaufs mit allen in dem System der anorganischen P—N-Verbindungen auftretenden Verbindungstypen in Berührung kamen.

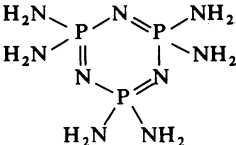
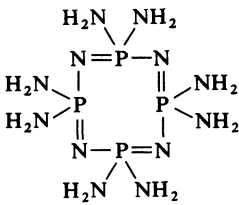
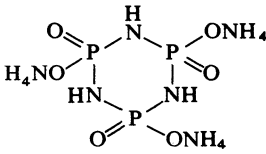
Die Untersuchungen zeigten, dass im System keine negativen Einflüsse auf die Pflanzen auftreten, dass alle untersuchten Verbindungen einen posi-

ÜBER KOVALENTE PHOSPHOR(V)-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

tiven Nähreffekt aufweisen, dass jedoch dieser Nähreffekt stark von der Struktur, dem Polymerisationsgrad, der Wasserlöslichkeit und dem Atomverhältnis N:P in den Verbindungen abhängig ist. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten an einer Reihe von P—N-Verbindungen Wakefield und Mitarbeiter⁴.

Zur Verifikation der Kriterien für ein optimales Düngemittel und zur Untersuchung, ob bei P—N-Verbindungen positive Effekte im Sinne dieser Kriterien nachweisbar sind, wurden einige dieser Verbindungen systematisch untersucht. Es kamen dabei vorwiegend Verbindungen zur Anwendung, bei denen nach unseren Versuchen³ relativ gute Nähreigenschaften zu erwarten waren und die andererseits nach Literaturangaben verhältnismässig leicht darstellbar waren. Das Ziel dieser Untersuchungen war demnach nicht, bereits ein optimales Düngemittel zu testen, sondern eine Grundlage für die gezielte Synthese solcher optimaler Verbindungen zu schaffen.

Diese im Weiteren beschriebenen Versuche wurden vorwiegend mit folgenden Verbindungen durchgeführt.

Verbindung	Formel	Nährstoffgehalt (in % N+P ₂ O ₅)
Ammoniumdiamidphosphat	$\text{NH}_4\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	100
Phosphoroxitriamid	$\text{OP}(\text{NH}_2)_3$	119
Phosphornitridamid Trimer [$\text{NP}(\text{NH}_2)_2$] ₃		147
Phosphornitridamid Tetramer [$\text{NP}(\text{NH}_2)_2$] ₄		147
Ammoniumtrimetaphosphimat [NHPO_2NH_4] ₃		103
Ammoniumhydrogenphosphat (Vergleichssubstanz)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	75

(1) Sorptionsuntersuchungen

Sorptionsuntersuchungen an einem aus Montmorillonit und Kaolinit-Gemisch bestehenden Ton⁵ mit verschiedenen konzentrierten Lösungen der Versuchssubstanzen ergaben, dass im Vergleich zur hohen Sorption des

Phosphates die Phosphornitridamide und das Diamidophosphat verhältnismässig günstige Sorptionseigenschaften aufweisen, während das fast unpolare Phosphoroxitriamid ähnlich wie das Nitrat-Ion nur sehr wenig sorbiert wird. Diese Ergebnisse sind in *Tabelle 2* zusammengefasst.

Tabelle 2. Sorptionsversuche an Ton

A eingebrachte Phosphormenge, B nach fünf Minuten sorbierte Phosphormenge, C sorbierte Phosphormenge in %A. Versuchsbedingungen siehe die zitierte Literaturangabe⁵

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$			$\text{NH}_4\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$			$\text{OP}(\text{NH}_2)_3$			$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$			$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$		
A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
660	426	65	238	48	20	4, 5	11	3	486	116	24	388	50	13
568	374	66	119	23	19	280	16	6	348	99	28	194	44	23
333	242	76	47	14	30	139	19	14	243	95	39	129	38	29
198	140	71	23	5	22	110	16	14	165	89	54	64	30	47
66	56	85	12	2	17	69	7	10	48	38	79	32	12	40

Zu ähnlichen Ergebnissen führten ebenfalls lysimetrische Untersuchungen⁵. Die Auswaschungsergebnisse an einer Bodenprobe der Lokalität Modlany gibt *Tabelle 3* wieder.

Tabelle 3. Auswaschung aus einer Bodenprobe.

Eingebrachte Phosphormenge 0,4 g $\text{P}_2\text{O}_5/50$ g Boden. Versuchsbedingungen siehe die zitierte Literaturangabe⁵

Substanz	Auswaschung (mg P_2O_5)		Gesamt Auswaschung (mg P_2O_5)
	1. Durchspülung (200 ml H_2O)	2. Durchspülung (200 ml H_2O)	
Reiner Boden	22,5	6,0	28,2
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	20,8	39,0	70,4
$\text{NH}_4\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	40,0	43,6	83,6
$\text{OP}(\text{NH}_2)_3$	80,0	135,2	215,2
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	52,0	69,8	121,8
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$	72,0	43,6	115,6

(2) Beweglichkeit im Boden

Die Diffusionsversuche wurden Glasröhren durchgeführt⁵, die 20 g getrockneten Bodenmaterials enthielten. In die angefeuchtete Bodenprobe wurde je 0,2 g der mit ^{32}P markierten Proben eingebracht und nach 60 Tagen die Distribution des Phosphors in den Röhren gemessen. Die Ergebnisse geben *Tabelle 4* und *Abb. 2* wieder. Für detaillierte Angaben über die Versuchsanordnung sei auf die zitierte Literatur⁵ verwiesen.

In guter Übereinstimmung mit den Sorptionswerten, besitzen die kovalenten Verbindungen günstigere Distributionskurven als das Ammoniumhydrogenphosphat.

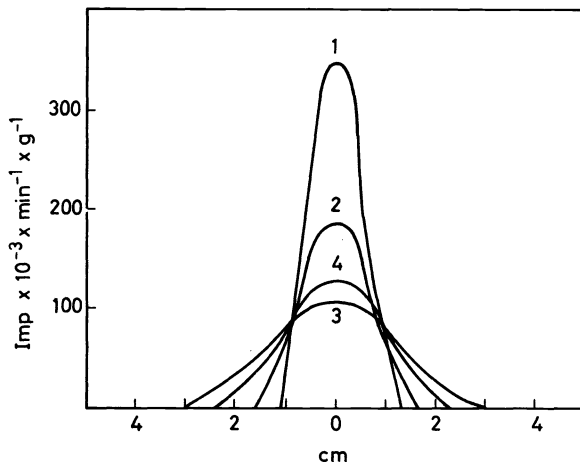


Abb. 2. Diffusion im Boden.

In ihrem Verhalten gegen Bodenmaterial zeigen die untersuchten Verbindungen Sorptionseigenschaften, die auf einen Einfluss der Ladung ihrer Ionen, bzw. der Polarität der Moleküle auf diese Sorption hinweisen. Die Sorption sinkt in der Reihe $\text{PO}_4^{3-} < \text{PO}_3\text{NH}_2^{2-} < \text{PO}_2(\text{NH}_2)^- < \text{PO}(\text{NH}_2)_3$, wobei das nichtionisierte und wenig polare $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ wie NO_3^- fast nicht sorbiert wird. Die kovalenten Ringverbindungen $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_{3,4}$ besitzen eine Basizität an den N-Brücken die beim Trimeren stärker in Erscheinung tritt. Die Sorptions- und Beweglichkeitswerte von $\text{PO}_2(\text{NH}_2)^-$

Tabelle 4. Phosphordistribution im Bodenmaterial

Entfernung von der Röhrenmitte (cm)	Korrigierte ^{32}P -Impulszahl (Imp $\times 10^3$ /Min g Boden)			
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{OP}(\text{NH}_2)_3$	$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$
0	347,1	190,6	109,8	127,7
0,5	291,8	156,9	99,9	115,4
1,0	59,2	87,2	75,9	75,8
1,5	4,0	32,9	47,7	52,0
2,0	0,1	8,4	24,9	25,3
2,5	—	1,5	10,9	10,2
3,0	—	0,2	3,9	3,3
3,5	—	—	1,2	0,9
4,0	—	—	0,3	0,2

und $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_{3,4}$ nähern sich den verhältnismässig günstigen Werten des NH_4^+ -Ions.

(3) Aufnahme der P—N-Verbindungen durch die Pflanzen

Die Aufnahmefähigkeit der kovalenten P—N-Verbindungen durch die Pflanze wurde an den Ringverbindungen $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ und $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$ im Vergleich zum $(\text{NH}_4)_2\text{NPO}_4$ gemessen^{6,7}.

Die Versuche wurden mit angekeimten Gerstenpflanzen durchgeführt, die in eine die entsprechende Verbindung enthaltende Nährlösung eingebracht wurden.

Diese Nährlösungen waren mit gegeneinander abgestimmten Mengen von ^{32}P (in Form der einzelnen Verbindungen) markiert.

Die Untersuchungen zeigten eindeutig, dass die kovalenten Ringverbindungen von dem Gerstenpflanzen intensiver aufgenommen werden, als das Phosphat Ion (Tabelle 5). Diese Erscheinung lässt sich sowohl in den Wurzeln als auch in den Blättern und Samenansätzen verfolgen⁶. Diese Ergebnisse weisen auf einen von der $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Aufnahme unterschiedlichen Aufnahmemechanismus hin. Auswaschuntersuchungen, bei denen die mit den Versuchsverbindungen genährten Pflanzen nachträglich in destilliertes Wasser eingebracht wurden (Tabelle 6) weisen auf einen passiven Aufnahmemechanismus der kovalenten Verbindungen hin.

Tabelle 5. Aufnahme von PO_4^{3-} und kovalent gebundenem Phosphor durch Gerste (6 Pflanzen)

Verbindung	Einwaage g P*/200 ml	Imp/Min 24 Stunden	Imp/Min 48 Stunden
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,1608	3214	9329
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	0,1608	4989	12985
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$	0,1608	6449	17229

Tabelle 6. Fixierung der untersuchten Verbindungen in den Gerstenpflanzen

Verbindung	Einwaage g P ⁺ /200 ml	Imp/Min nach 48 Stunden in der Nährlösung	Imp/Min nach 48 Stunden in dest. Wasser
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,2010	11965	10798
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	0,2010	18773	5557
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$	0,2010	26337	8492

Während der Charakter der Aufnahme der kovalenten Verbindungen durch Zugabe von nichtmarkiertem $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kaum beeinflusst wird (Tabelle 7), wird die Aufnahme des Phosphat-Ions durch Zugabe von $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ stark herabgesetzt (Tabelle 8).

Obwohl diese orientierenden Untersuchungen noch keine konkreten Schlüsse zulassen, weisen diese Versuche darauf hin, dass die kovalenten

ÜBER KOVALENTE PHOSPHOR(V)-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

Phosphorverbindungen von den Pflanzen intensiver aufgenommen werden und dass diese Aufnahme auch selektiven Charakter besitzt. Diese Erscheinung sollte sich in den Ertragswerten widerspiegeln. Die Frage des Mechanismus der Aufnahme und des Metabolismus der kovalenten P—N-Verbindungen ist zur Zeit Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Tabelle 7. Einfluss von PO_4^{3-} auf die Aufnahme von kovalent gebundenem Phosphor durch Gerste

Verbindung aktiviert	Einwaage g P ⁺ /200 ml	Einwaage $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ g P/200 ml	Imp./Min. (6 Pflanzen) 24 Stunden
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,0804	0,0804	4824
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	0,0804	0,0804	8015
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$	0,0804	0,0804	7615

Tabelle 8. Einfluss von kovalent gebundenem Phosphor auf die Aufnahme von PO_4^{3-} durch Gerste

Verbindung aktiviert	Einwaage g P ⁺ /200 ml	Verbindung nicht aktiviert	Einwaage g P/200 ml	Imp./Min. (6Pflanzen) 100 Stunden
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,0313	—	—	14220
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,0313	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,0031	13854
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,0313	$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	0,0054	9188

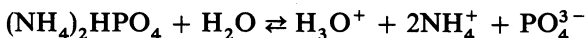
(4) Osmotische Wirkung der N—P-Verbindungen

Das Osmoseverhalten der untersuchten Verbindungen mit kovalenten P—N-Bindungen wurde u.a. mit Hilfe von Keimungsversuchen an Hafersamen untersucht⁸. Zu diesem Zweck wurden in allen Ansätzen stets 30 Hafersamen Lösungen der untersuchten Verbindungen mit variierter Konzentration ausgesetzt und das Keimen der Hafersamen in diesen Lösungen verfolgt. Tabelle 9 zeigt den Einfluss der Konzentration dieser Verbindungen auf das Keimungsvermögen der Hafersamen.

Tabelle 9. Einfluss der Konzentration auf die Keimung von Hafer

Konzentration der Lösung % P_2O_5	Anzahl der ausgekeimten Samen (Ansatz 30 Samen)				
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{NH}_4\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	$\text{OP}(\text{NH}_2)_3$	$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$
2,00	0	2	16	4	0
1,50	0	2	20	18	13
1,25	0	8	29	24	21
1,00	1	13	30	28	26
0,75	3	17	30	29	28
0,50	13	24	29	30	30
0,10	30	30	30	29	30

Auch an diesem Beispiel ist ersichtlich, dass die kovalenten Verbindungen den hypothetischen Vorstellungen gerecht werden und eine Verschiebung der Grenze zu höheren Nährstoffkonzentration ermöglichen. Diese Verschiebung verläuft prinzipiell gemäss dem Osmoseverhalten der Verbindungen. Wird z.B. stark vereinfacht vorausgesetzt (Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten u.s.w.), dass in den verwendeten stark verdünnten Lösungen das Ammoniumhydrogenphosphat völlig nach



dissoziiert ist, entspricht bezogen auf Phosphor in der Lösung ein Molekül $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ drei Molekülen $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, d.h. 12 Teilchen. In diesem Verhältnis (1:12) bewegen sich auch die Grenzen der beginnenden plasmolytischen Schädigung der Samen $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{ 0,1\% } \text{P}_2\text{O}_5, \{\text{NP}(\text{NH}_2)_2\}_3 \text{ 1,2\% } \text{P}_2\text{O}_5]$.

(4) Einfluss der N—P-Verbindungen auf die Mikroflora und -Fauna des Bodens

Bisher durchgeführte Untersuchungen über den Einfluss der kovalenten Phosphor—Stickstoff-Verbindungen auf die Mikroorganismen des Bodens⁹ und des Waldbodens¹⁰ gestatten eindeutig den Schluss, dass diese Verbindungen weder das Wachstum und den Metabolismus dieser Organismen ungünstig beeinflussen, noch dass sie unerwünschte Verschiebungen der Mikrostruktur der Böden hervorrufen. Diese langfristigen Arbeiten sind jedoch noch nicht in ein Stadium gelangt, dass bereits näher detaillierte Angaben über diesen Fragenkomplex gestattet.

(5) Vegetationsversuche

Auf Grund der günstigen orientierenden Untersuchungen wurden die verfolgten kovalenten Phosphor—Stickstoff-Verbindungen im Laboratoriumsmassstab in Mitscherlichgefässen systematisch in verschiedenen Bodenmaterialien und an verschiedenen Nutzpflanzen^{11–24} getestet (Hafer, Gerste, Weizen, Luzerne, Senf, Raps, Bohnen, Tomaten u.a.).

Diese teilweise bereits langjährigen Versuche erwiesen eindeutig, dass die kovalenten P—N-Verbindungen, besonders das Phosphoroxitriamid $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ und das trimere Phosphornitridamid $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ im Vergleich zu den konventionellen Ionenverbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, NH_4NO_3 günstigere Nähreigenschaften besitzen und reproduzierbar höhere Frucht- und Grünmasseerträge liefern. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten auch andere Autoren für das Phosphoroxitriamid^{25–28} und das trimere Phosphornitridamid^{27–28}.

Eine ausführliche Diskussion des bereits zur Verfügung stehenden Versuchsmaterials würde den Rahmen dieser Abhandlung weit überschreiten und für nähere Information sei auf die oben zitierten Arbeiten verwiesen.

Ein charakteristisches Beispiel für die Relationen der Ertragswerte in Beziehung zu den untersuchten P—N-Verbindungen, stellen die im Weiteren angeführten Ergebnisse einer Untersuchungsserie an Hafer dar²⁹. Das angeführte Beispiel behandelt die Kornerträge in vierfacher Wiederholung bei variiertem P_2O_5 -Ebene und konstanten N- und K_2O -Gaben (Stickstoffausgleich mittels entsprechender Zugabe von NH_4NO_3 , K_2O als K_2SO_4

zugesetzt). Es wurden je 20 Pflanzen pro Mitscherlichgefäß bis zur Reife gezüchtet. Die Ergebnisse der Kontrolluntersuchungen mit N—P, N—K und P—K-Düngung sind in diesem Überblick nicht angeführt. Ebenso müssen nähere experimentelle Angaben einer spezialisierten Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Die gewonnenen Ergebnisse für den Kornertrag sind in *Tabelle 10* zusammengefasst und entsprechen der Charakteristik aller mit Getreidepflanzen durchgeführter Vegetationsversuche. Für die Stroherträge ergaben sich stets analoge Relationen zwischen dem Ertrag und den applizierten Verbindungen, wie beim angeführten Beispiel der Kornerträge.

Die experimentellen Werte aus *Tabelle 10* wurden in Form einer Abhängigkeit $y = f(x)$ ausgewertet, wobei der Funktion y auf Grund allgemeiner Erwägung die Gestalt

$$y = ax^2 + bx + c$$

zugeschrieben wurde ($x = P_2O_5$ -Gabe/Mitsch. Gefäß, $y =$ Kornertrag/Mitsch. Gefäß).

Die Koeffizienten der Gleichung wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate derart berechnet, dass für jeden Punkt die Ausgangsgleichung ($n = 7$) bestimmt wurde und diese Gleichung zu

$$\left[\left(\sum_{i=1}^{i=7} a_i x_i^2 + \sum_{i=1}^{i=7} b_i x_i + nc \right) - \sum_{i=1}^{i=7} y_i \right]^2 = \sum_{i=1}^{i=7} \Delta_i^2$$

summarisiert wurden. Aus der Bedingung

$$R/\partial a = R/\partial b = R/\partial c = 0$$

$$\left(R = \partial \sum_{i=1}^{i=7} \Delta_i^2 \right)$$

ergeben sich dann die die Bedingung $n > m$ erfüllenden Normalgleichungen

$$R/\partial a = \sum_{i=1}^{i=7} a_i x_i^4 + \sum_{i=1}^{i=7} b_i x_i^3 + \sum_{i=1}^{i=7} c_i x_i^2 - \sum_{i=1}^{i=7} x_i^2 y_i$$

$$R/\partial b = \sum_{i=1}^{i=7} a x_i^3 + \sum_{i=1}^{i=7} b x_i^2 + \sum_{i=1}^{i=7} c x_i - \sum_{i=1}^{i=7} x_i y_i$$

$$R/\partial c = \sum_{i=1}^{i=7} a x_i^2 + \sum_{i=1}^{i=7} b x_i + nc - \sum_{i=1}^{i=7} y_i$$

welche durch Determinatenrechnung gelöst wurden.

Die Extreme der Funktion $y = f(x)$ wurden mit Hilfe der Beziehung

$$dy/dx = 2ax + b = 0$$

berechnet, aus der sich für die Maximalgabe P_2O_5 $x = -b/2a$ ergibt (aus der Beziehung $d^2y/dx^2 = 2a$ geht hervor, dass es sich um ein Maximum handelt).

Der Wert von y_{\max} wurde durch Einsetzen von x_{\max} in die Ausgangsgleichung der Funktion numerisch ermittelt.

Mit Hilfe der berechneten Werte wurden standardisierte Ertragskurven aufgestellt, die auf *Abb. 3* wiedergegeben sind.

Tabelle 10. Ertragswerte für Hafer
(Bei 60° getrocknetes Korn, g/Mitscherlichgefäß)

Nährstoffverhältnis g/Mitsch. Gef.		Verbindungen					
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ HPO ₃ NH ₂	NH ₄ PO ₂ (NH ₂) ₂	OP(NH ₂) ₃	
1,17	0	1,20	8,0 ± 0,9	8,0 ± 0,9	8,0 ± 0,9	8,0 ± 0,9	
1,17	0,50	1,20	12,9 ± 0,9	10,1 ± 1,3	12,1 ± 0,4	12,6 ± 1,2	
1,17	0,75	1,20	13,8 ± 1,1	13,8 ± 1,1	15,4 ± 1,1	15,7 ± 1,0	
1,17	1,00	1,20	14,0 ± 1,2	14,9 ± 1,0	16,5 ± 0,7	17,7 ± 1,0	
1,17	1,25	1,20	13,8 ± 0,4	14,6 ± 1,2	16,2 ± 0,4	17,1 ± 1,6	
1,17	1,50	1,20	12,7 ± 0,6	13,7 ± 0,9	15,2 ± 1,1	16,1 ± 0,9	
1,17	2,00	1,20	10,6 ± 0,3	10,4 ± 0,7	11,2 ± 0,3	11,0 ± 1,4	
<hr/>							
			[NP(NH ₂) ₂] ₃	[HNPO ₂ NH ₄] ₃	[NP(NH ₂) ₂] ₄		
1,17	0,00	1,20	8,0 ± 0,9	8,0 ± 0,9	8,0 ± 0,9		
1,17	0,50	1,20	12,3 ± 1,3	9,0 ± 0,9	9,2 ± 0,7		
1,17	0,75	1,20	15,8 ± 0,4	9,7 ± 0,9	9,9 ± 0,4		
1,17	1,00	1,20	17,7 ± 0,7	10,4 ± 1,1	10,8 ± 0,9		
1,17	1,25	1,20	18,0 ± 1,1	11,3 ± 0,4	11,9 ± 0,9		
1,17	1,50	1,20	17,6 ± 1,0	12,0 ± 0,7	12,9 ± 1,2		
1,17	2,00	1,20	14,0 ± 0,9	13,1 ± 1,2	13,5 ± 0,2		

ÜBER KOVALENTE PHOSPHOR(V)-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

Die Streuung der berechneten Werte der Kurven von den experimentellen Werten (*Tabelle 10*) wurde nach Gleichung

$$S_1^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=0}^{i=2} (\bar{y}_{i, \text{exp}} - y_{i, f})^2$$

berechnet ($\bar{y}_{i, \text{exp}}$ — Durchschnittswerte aus vier Parallelbestimmungen, $y_{i, f}$ berechnete Werte).

Die berechneten Werte der Kurvenkoeffizienten a, b, c , der Maximalwerte für die P_2O_5 Gabe— x_{max} (g P_2O_5 /Gefäß) und den Ertrag— y_{max} (g Korn/Gefäß), sowie die Fehlerwerte der berechneten Kurven sind in *Tabelle 11* zusammengefasst.

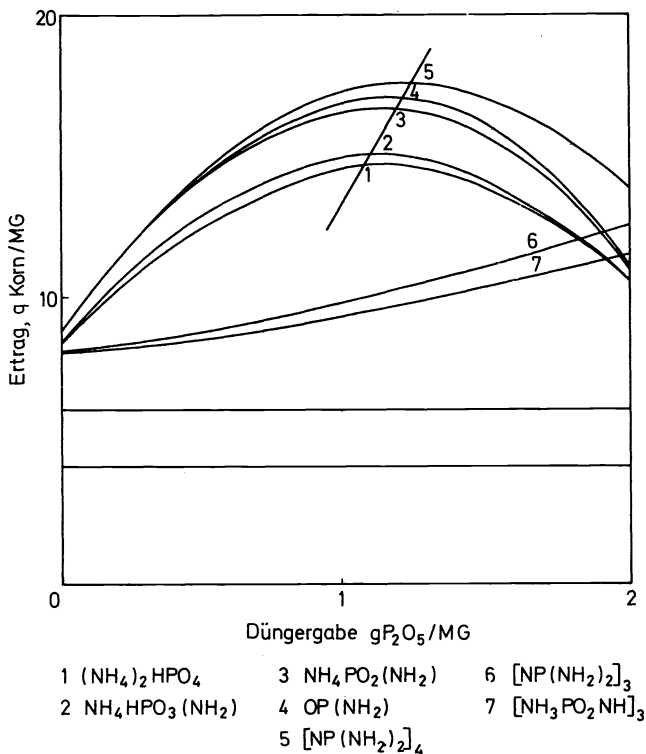


Abb. 3. Ertragskurven in Abhängigkeit von der P_2O_5 -Gabe bei Hafer (Kornertag).

Die Kurven auf *Abb. 3* entsprechen dem in vielen Wiederholungen immer wieder festgestellten Ertragsrelationen¹¹⁻²³ und zeigen, dass mit steigendem kovalenten Charakter der verfolgten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen ein Ansteigen der Ertragswerte verbunden ist. Gleichzeitig führt das Absinken der Ladungszahl der Verbindungen zu einer Verschiebung des Gabe-Maximums zu höheren Werten, was besonders bei den nichtionischen Verbindungen $OP(NH_2)_3$ und $[NP(NH_2)_2]_3$ deutlich in Erscheinung tritt.

Diese Verschiebung ist selbstverständlich nicht so intensiv, wie aus den Osmoseversuchen hervorging, da bei den Vegetationsversuchen ein grosser Teil der Düngergabe als Ionenverbindungen zugesetzt wurde (K_2SO_4 , NH_4NO_3).

Tabelle 11

Verbindung	a	b	c	x_{max}	y_{max}	S^2	S
$(NH_4)_2HPO_4$	-5,79	12,30	7,81	1,06	14,37	0,42	0,65
$NH_4HPO_3NH_2$	-5,88	13,07	7,19	1,11	14,47	1,00	1,00
$NH_4PO_2(NH_2)_2$	-4,97	15,89	7,45	1,10	16,23	0,54	0,73
$OP(NH_2)_3$	-7,93	17,30	7,56	1,19	16,96	0,69	0,83
$[NHPO_2NH_4]_3$	-0,96	4,50	7,05	2,34	12,32	0,31	0,56
$[NP(NH_2)_2]_3$	-6,67	16,36	7,47	1,23	17,52	0,71	0,84
$[NP(NH_2)_2]_4$	-1,26	5,48	6,95	2,17	12,91	0,37	0,61

Unter den Laboratoriumsbedingungen der Mitscherlichversuche betrug die Ertragssteigerung bei $OP(NH_2)_3$ und $[NP(NH_2)_2]_3$ gegen $(NH_4)_2HPO_4$ durchschnittlich 30–40 Prozent. In vorläufig nur orientierenden Feldversuchen lag diese Ertragssteigerung bei zehn Prozent.

Einen sehr interessanten Verlauf zeigen stets die Ertragskurven des tetrameren Phosphornitridamids $[NP(NH_2)_2]_4$ und des Ammoniumtrimetaphosphimats $[HNPO_2NH_4]_3$. Diese Kurven besitzen die charakteristische Gestalt von Ertragskurven schwerlöslicher langwirksamer Düngemittel (z.B. $CaHPO_4$), obwohl beide Substanzen gut wasserlöslich sind.

In diesem Falle zeigt sich sehr markant der Einfluss der chemischen Bindung in den P—N-Verbindungen auf die agrochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Dem Einfluss der chemischen Bindung wurde bisher kaum Beachtung geschenkt, da die bisherige Pflanzenernährung fast ausschliesslich durch Phosphate, Nitrate und Ammoniumsalze, diesen Einfluss nicht zur Geltung kommen liess.

(6) Einfluss der chemischen Bindung im Nährstoffmolekül auf den Ernährungseffekt

Die beschriebenen Versuche wurden nicht unter dem Aspekt der chemischen Bindung in den verfolgten Verbindungen durchgeführt. Deshalb gestatten die bisherigen Ergebnisse keine systematische Behandlung dieser Frage. Die an diesen, im Hinblick auf die chemische Bindung, etwas willkürlich gewählten Verbindungen, gewonnenen Ergebnisse zeigen jedoch bereits sehr eindeutige qualitative Beziehungen.

Im Hinblick auf den Charakter der Phosphor–Stickstoff-Bindung, lassen sich die untersuchten Verbindungen in einige Gruppen einreihen:

Das Hydrogenammoniumphosphat ist keine N—P-Verbindung, da hier das NH_4^+ -Ion an Sauerstoff gebunden ist (bezw. in der Lösung wegdissoziiert).

Die Amidophosphate enthalten einfache σ -Bindungen, deren Polarität mit steigender Substitution am Phosphoratom absinkt.

Das Trimetaphosphimat enthält im Skelett des Rings NH-Brücken mit polarisierten σ -Bindungen P—N.

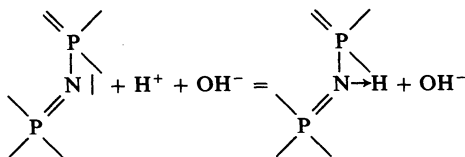
Die Phosphornitridamide enthalten im Skelett des Rings konjugierte

ÜBER KOVALENTE PHOSPHOR(V)-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

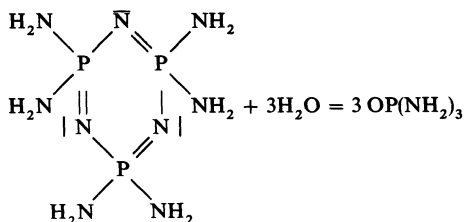
π -Bindungen, die in Abhängigkeit vom Valenzwinkel P—N durch dative $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung verstärkt sein können. Die Amidogruppen sind durch einfach σ -Bindungen mit den Phosphoratomen verbunden, wobei die Polarisierung mit sinkender Basizität der Ring-Stickstoffatome ansteigt.

Die bereits erwähnte unterschiedliche Charakteristik der Ertragskurven des trimeren und tetrameren Phosphornitridamid ist eine Folgeerscheinung der Bindungsverhältnisse in diesen beiden homologen Ringverbindungen. Es handelt sich in diesen Fälle um die Ausbildung von dativen $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungen zwischen dem freien Elektronenpaar am Ringstickstoff und einem der unbesetzten d -Orbitale des Phosphors.

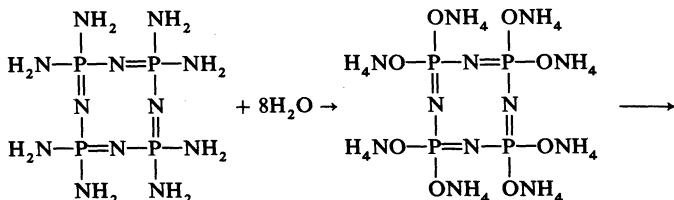
Die trimere Ringverbindung besitzt ebenen Charakter und der Valenzwinkel zwischen N und P im Ring ist für die Ausbildung der dativen Bindung ungünstig. Deshalb reagiert die trimere Verbindung in wässrigen Lösungen alkalisch, da an die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome Protonen angelagert werden.

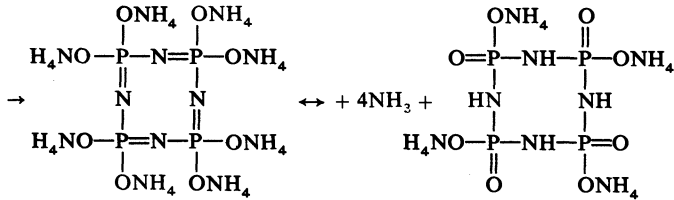


Das trimere Phosphornitridamid wird durch Wasser am Ring unter Bildung von Phosphoroxitriamid gespalten³³.



Das tetramere Phosphornitridamid hat Wannenstruktur und die hier herrschenden günstigen Winkelverhältnisse führen zur Ausbildung der dativen $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung. Die Verbindung liefert neutrale Lösungen und wird im Hinblick auf die stabilisierte Ringsstruktur von den Wassermolekülen an den nun stärker polarisierten NH_2 -Gruppen angegriffen. Das dabei entstehende Ammoniumsalz der Phosphornitridsäure lagert sich dabei sofort durch Protonenwanderung in das Ammoniumsalz der tautomeren Metaphosphimsäure um





Die Metaphosphimat anionen $[\text{HNPO}_2]_n^{n-}$ besitzen ähnlich starke Sorptionseigenschaften, wie das Phosphation und bilden mit den Bodenmizellen feste Komplexe. Zum Unterschied von den Phosphationen, hydrolysieren jedoch diese Metaphosphimatkomplexe allmählich unter Bildung nichtretrogradierender Amidophosphate. Die im Bodenkomplex gebundenen Nährstoffe P und N werden so allmählich wieder in assimilierbarer Form in die Bodenlösung freigesetzt. Wie die Ertragskurve des Trimetaphosphimats zeigt, ist das Verhalten des $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$ seinem Hydrolysenprodukt $[\text{HNPO}_2]_4^{4-}$ zuzuschreiben.

Um festzustellen, ob die N—P-Verbindungen von der Pflanze direkt aufgenommen werden oder ob erst Hydrolysenprodukte (event. erst PO_4^{3-} und NH_4^+) assimiliert werden, wurden in Hydroponieversuchen Bohnen bis zur Reife in Nährlösungen gezüchtet, die als Phosphordünger nur $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ enthielten. Ein dauernder Durchfluss stets frischer Nährlösung gewährleistete, dass den Kontrollpflanzen nur die nichthydrolysierte kovalente Ringverbindung für ihre Ernährung zur Verfügung stand. Im Vergleich zum Hydrogenammoniumphosphat lieferten die in trimerem Phosphornitridamid gezüchteten Pflanzen um 65 Prozent höhere Ertragswerte an Bohnen und Grünmasse³⁰.

Einen allerdings nur sehr allgemeinen orientierenden Einblick über den Einfluss der chemischen Bindung auf die Ertragswerte bei Gerste (*Hordeum vulgare*) geben die in der weiteren Tabelle zusammengefassten Ergebnisse aller bis 1968 durchgeführten Vegetationsversuche¹¹⁻²³ mit dieser Getreidepflanze. In der Tabelle wurden alle Ergebnisse in drei Gruppen summiert: (a) Durchschnittswerte des $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (b) Durchschnittswerte aller Verbindungen mit σ -Bindungen N—P (Amidophosphate, Metaphosphimate), (c) Durchschnittswerte aller Verbindungen mit π -Bindungen (trimeres und tetrameres Phosphornitridamid). Die einzelnen Gruppen wurden noch

Tabelle 12. Kornerträge an Gerste—Durchschnittswerte der 1964–68 durchgeführten Vegetationsversuche
(K_2O —Gabe 1,0–1,2 g/Gefäss)

Nährstoffgabe g/Gefäss		Durchschnittlicher Kornertrag g/Gefäss		
N	P_2O_5	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	σ -Bindungen	π -Bindungen
1,00	0,25–1,00	$3,64 \pm 0,72$	$4,33 \times 1,14$	$3,68 \pm 0,75$
1,00	1,00–2,00	$1,96 \pm 0,77$	$4,42 \pm 0,79$	$4,50 \pm 0,56$
0,25–0,50	0,80	$3,67 \pm 0,60$	$6,82 \pm 2,17$	$6,25 \pm 1,53$
1,50–2,00	0,80	$3,86 \pm 1,55$	$4,10 \pm 0,53$	$3,42 \pm 0,68$

ÜBER KOVALENTE PHOSPHOR(V)-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

in vier Untergruppen nach der Höhe der Nährstoffgabe pro Mitscherlichgefäß unterteilt. In dieser Arbeit werden nur die Kornertragswerte angeführt. Für die analogen Angaben der Stroherträge, Nährstoffaufnahme, Bodencharakteristiken u.s.w. sei auf die diesbezügliche Veröffentlichung¹⁵ verwiesen.

Trotz der recht unterschiedlichen Eigenschaften der in den einzelnen Gruppen zusammengefassten Verbindungen und der sehr weiten Gaben-Intervalle der Nährstoffe, tritt auch hier der positive Einfluss der kovalenten N—P-Bindungen auf den Ertrag deutlich in Erscheinung, ohne dass jedoch aus den Werten der *Tabelle 12* auf die Verwendbarkeit der einzelnen Verbindungen geschlossen werden kann.

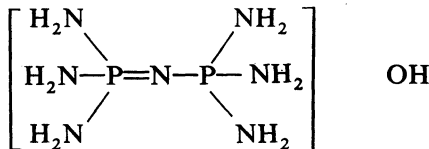
Der Einfluss der chemischen Bindung auf die Pflanzen wurde jedoch auch direkt beobachtet. *Tabelle 13* zeigt die Ergebnisse der Ausmessung von je 100 Gerstenpflanzen, die in Mitscherlichgefäßen mit den in der *Tabelle* angeführten Verbindungen im Nährstoffverhältnis N:P₂O₅:K₂O = 1,17: 1,2: 1,2 gezüchtet und nach Ährenansatz vermessen wurde²⁹.

Tabelle 13. Einfluss einiger P—N-Verbindungen auf die Wachstumskorrelationen von Gerste

Verbindung	Verhältnis Grünmasse/ Wurzeln	Verhältnis Grünmasse/ Trockensubstanz	Anzahl der angesetzten Ähren (NH ₄) ₂ HPO ₄ = 1
(NH ₄) ₂ PHO ₄	4,8	9,3	1,0
NH ₄ PO ₂ (NH ₂) ₂	3,5	8,3	1,3
OP(NH ₂) ₃	2,9	8,0	1,4
[NP(NH ₂) ₂] ₃	3,0	8,0	1,3
[NP(NH ₂) ₂] ₄	5,6	9,9	0,8

Die angeführten orientierenden Ergebnisse zeigen, dass die kovalenten P—N-Verbindungen von den Pflanzen direkt aufgenommen und assimiliert werden, wobei sie in Abhängigkeit von den Bindungsverhältnissen in der Verbindung und den daraus resultierenden Reaktionseigenschaften (Hydrolysefähigkeit, Substitutionsvermögen u.s.w.) direkt den Metabolismus und das Wachstum der Pflanze beeinflussen (z.B. Wurzelbildung, Wassergehalt u.s.w.). Orientierende pflanzenphysiologische Untersuchungen³¹ bestätigen diese Ergebnisse.

Die Ausnutzung dieser Beziehungen zwischen chemischer Bindung und Pflanzenernährung und -Wachstum eröffnet weite Möglichkeiten in der landwirtschaftlichen Produktion und der Aufklärung des Metabolismus der Pflanzen. Zum Beispiel fördert die an der Pädagogischen Fakultät in Ústí n.L. erstmalig dargestellte ionische P—N-Verbindung



extrem die Wurzelbindung von mit dieser Verbindung imprägnierten Rapssamen³² und begünstigt so das Überwintern der Keimlinge im Boden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die in dieser Arbeit diskutierten Erwägungen und Ergebnisse stellen nur einen illustrativen Teil der auf dem Gebiet der progressiven Düngemittel ablaufenden Forschungsprogramme und der damit verbundenen Probleme dar.

Die angeführten Ergebnisse zeigen, dass es bei dem heutigen Stande der theoretischen und experimentellen anorganischen Chemie durchaus möglich ist Verbindungen zu synthetisieren, die den Anforderungen an ein 'optimales Düngemittel' weitaus nahekommen, wobei das Kriterium für diese 'optimalen Düngemittel' selbstverständlich noch einer weitgehenden weiteren Präzisierung bedarf.

Es ist notwendig darauf hinzuweisen, dass die untersuchten Verbindungen keineswegs bereits als 'optimale Düngemittel' angesehen werden können. Die Untersuchung dieser präparativ verhältnismässig leicht zugänglichen Verbindungen, die in vieler Hinsicht mehr oder weniger nicht allen Kriterien entsprechen (geringe Beständigkeit, leichte Hydrolysierbarkeit, ungünstige Wasserlöslichkeit, ungünstiges Sorptionsverhalten, geringe Konzentration der Nährstoffe u.s.w.) bildet erst die experimentelle Grundlage für eine gezielte Synthese neuer Verbindung mit Optimaleigenschaften. Allerdings können die erzielten Ergebnisse schon jetzt in beschränktem Umfang praktisch ausgenutzt werden.

Für eine breitere industrielle Applikation der kovalenten P—N-Verbindungen sprechen ihre sehr günstigen agrochemischen Eigenschaften, es ist jedoch notwendig, hier noch viel Grundlagenforschung zu betreiben (Darstellung der Optimalverbindungen, Ausschluss aller möglichen Schädigungsfaktoren auf Boden, Pflanzen, Lebewesen und Konsumenten der Nutzpflanzen u.s.w.).

In dieser Arbeit konnte ebenfalls nicht auf die noch technisch ungeklärte Möglichkeit einer ökonomisch tragbaren Produktion dieser Verbindungen und die damit verbundenen Probleme eingegangen werden.

Letztlich muss noch darauf hingewiesen werden, dass die industriellen Düngemittel und ihre Entwicklung nur ein, allerdings sehr wichtiges, Teilproblem der komplexen Lösung der Frage der Intensifizierung der Landwirtschaftsproduktion darstellen und dass hier Faktoren wie z.B. die Züchtung neuer Sorten, Fungizide, Herbizide u.ä. von grösster Wichtigkeit sind.

Es steht jedoch ausser Zweifel, dass die Entwicklung neuer hochwirksamer und höchstkonzentrierter Düngemittel eine ökonomische Notwendigkeit von grosser Bedeutung darstellt und dass die kovalenten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen in dieser Entwicklung einen fundamentalen Platz einnehmen. Dabei werden auch die mit der Entwicklung neuer perspektiver Düngemittel verbundenen Forschungsprobleme und technisch-ökonomischen Probleme ihre Lösung finden.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ W. Waněk. *Allg. Prakt. Chemie (Wien)*, **21**, 617 (1969);
W. Waněk. *Nachr. Chem. Techn.* **17**, 257 (1969).

ÜBER KOVALENTE PHOSPHOR(V)-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

- ² W. Waněk, L. Ondráček, L. Jäger, V. Jára, Z. Řezáč, J. Skřivánek. *ČSSR-Pat. Nr. 119228* (1965).
- ³ W. Waněk., L. Ondráček und J. Hampl. *Z. PflErnähr. Düng.* **128**, 169 (1971).
- ⁴ Z. T. Wakefield, S. E. Allen, J. F. McCullough, R. C. Sheridan und J. J. Kohler. *J. Agricult. Food Chem.*, im Druck.
- ⁵ L. Ondráček, J. Hampl und W. Waněk, *Rostlinná Vyroba*, **16**, 615 (1970).
- ⁶ L. Ondráček, J. Hampl und W. Waněk, *Biol. Plant.* **12**, 71 (1970).
- ⁷ L. Ondráček, K. Haas und W. Waněk. *Z. PflErnähr. Düng.* **128**, 180 (1971).
- ⁸ L. Ondráček, W. Waněk und J. Hampl. *Rostlinná Vyroba*, im Druck.
- ⁹ Z. Ambrož, M. Vágner, E. Šroubková, L. Ondráček und W. Waněk. *Rostlinná Vyroba*, **16**, 609 (1970).
- ¹⁰ H. Mai und H. J. Fiedler, *Arch. Forstwes.* **19**, 1084 (1970).
- ¹¹ L. Ondráček, Z. Řezáč, F. Moudrý, J. Hampl und W. Waněk. *Biol. Plant.* **12**, 159 (1970).
- ¹² L. Ondráček, W. Waněk und J. Hampl. *Biol. Plant.* **12**, 14 (1970).
- ¹³ L. Ondráček, J. Hampl und W. Waněk. *Rostlinná Vyroba*, **16**, 441 (1970).
- ¹⁴ J. Hampl, L. Ondráček und W. Waněk. *Sborník vysoké školy polnohospodářské, Nitra* [Mitteilungsblatt der Landwirtsch. Hochschule, Nitra], *Acta fytotechnica*, **22**, 63 (1971).
- ¹⁵ L. Ondráček, J. Hampl, F. Moudrý und W. Waněk. *Agrochimija (UdSSR)*, **8**, 39 (1971).
- ¹⁶ L. Ondráček *Dissertationsarbeit*, Nitra (1968).
- ¹⁷ W. Waněk. *Forschungsbericht* des Forschungsinstituts für Anorganische Chemie, Ústí n.L., *Nr. 800* (1960).
- ¹⁸ W. Waněk, L. Ondráček und J. Novák. *Forschungsbericht* wie oben *Nr. 357* (1964).
- ¹⁹ W. Waněk und L. Ondráček. *Forschungsbericht* wie oben *Nr. 859* (1964).
- ²⁰ W. Waněk, L. Ondráček, F. Moudrý und K. Haas. *Forschungsbericht* wie oben *Nr. 943* (1966).
- ²¹ W. Waněk, K. Kadič, J. Novák, F. Markalous, V. Kupf, L. Ondráček und J. Waňková. *Forschungsbericht* wie oben *Nr. 977* (1966).
- ²² W. Waněk, F. Markalous, K. Kadič, L. Ondráček, V. Kupf und J. Novák. *Forschungsbericht* wie oben *Nr. 444* (1967).
- ²³ L. Ondráček, F. Moudrý, F. Jurčík und W. Waněk. *Forschungsbericht* wie oben *Nr. 484* (1968).
- ²⁴ W. Waněk. *Mitteilungsbl.d. Chem. Ges. d. DDR*, **17**, 174 (1970).
- ²⁵ S. Ueki und T. Kakizaki. *Rep. Govt. Chem. Industr. Res. Institute, Tokyo*, **57**, 137 (1962).
- ²⁶ G. Pellegrini. *Ital. Pat. Nr. 5006* (1964).
- ²⁷ T. D. Kornitzkaja. *Agrochimija (UdSSR)*, **8**, 5 (1968).
- ²⁸ Siehe Lit. 4.
- ²⁹ W. Waněk, Z. Máca, V. Kolský und J. Vaněk. Päd. Fakultät Ústí n.L., bisher nicht veröffentlichte Arbeit.
- ³⁰ Z. Máca, M. Rufertová und W. Waněk. Päd. Fakultät Ústí n.L., bisher nicht veröffentlichte Arbeit.
- ³¹ R. Dvořák. Institut für Pflanzenphysiologie der Karlsuniversität Prag, mündliche Mitteilung.
- ³² J. Fiby. Forschungsstation für Ölpflanzen, Opava, *Rostlinná Vyroba*, im Druck.
- ³³ K. Dostál, M. Kouřil und J. Novák. *Z. Chem.* **4**, 353 (1964).