

# Beitrag zur Kenntnis der Phosphate. III.

Von Dr. S. GERICKE, Landw. Versuchsanstalt Dahlem des Großdeutschen Phosphat-Verbandes

Die bisherigen Laboratoriumsuntersuchungen an Phosphaten<sup>1)</sup> haben einen Einblick in die Vorgänge der Lösungsgeschwindigkeiten geben können. Dabei sind wir zu dem Ergebnis gekommen, daß die vegetative Wirkung eines basischen Phosphates von der Geschwindigkeit abhängig sein muß, mit der durch Hydrolyse die Bildung von Ca-armen P-Verbindungen bzw. Hydroxylapatit vor sich geht. Die vorhandenen Ca-Silicate werden schneller abgebaut als die Phosphate; der Phosphat-Komplex verarmt dadurch an basischen Silicaten, und die Ca-Phosphate stehen den zersetzenden Einflüssen der Hydrolyse ungeschützt gegenüber, sie gehen rasch in Ca-arme P-Verbindungen und schließlich in Hydroxylapatit über. Die Silicate üben gewissermaßen eine Schutzwirkung auf den Phosphat-Komplex aus; solange sie in ausreichender Menge zugegen sind, wird die Apatit-Bildung verhindert oder wenigstens verlangsamt. Daraus ist zu folgern, daß langsamere Apatit-Bildung eine höhere vegetative Wirkung zur Folge haben muß.

Um diese theoretisch abgeleiteten Schlußfolgerungen über den Einfluß des Calciums und der basischen Silicate auf die Wirksamkeit der Phosphate durch praktische Untersuchungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde eine größere Reihe von Vegetationsversuchen mit Hafer auf verschiedenen Böden durchgeführt. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

Versuch 1. Auf einem schwach sauren Lehm Boden ( $p_H$  6,2) und einem sauren (CaO-armen) Sandboden ( $p_H$  5,4) wurden steigende Mengen  $P_2O_5$  in Form von Thomasphosphat gegeben. Außerdem wurde eine Mischung von 2 Teilen Thomasphosphat und 1 Teil  $CaCO_3$  und eine weitere Mischung aus 2 Teilen Thomasphosphat und 1 Teil Natriumsilicat hergestellt und in diesen beiden Mischungen die gleichen  $P_2O_5$ -Gaben verabreicht. Schließlich wurden die gleichen Mengen Thomasphosphat,  $CaCO_3$  und  $Na_2SiO_3$ , die in den Mischungen vorhanden waren, einzeln, also getrennt, in den Boden gebracht. Auf diese Weise war es möglich, die basische Wirkung der Zusätze auf den Boden einerseits und auf das Phosphat andererseits festzustellen. Die Pflanzenerträge mußten dann die Entscheidung bringen, ob die unmittelbare Gegenwart von CaO und  $SiO_2$  einen Einfluß auf die Hydrolyse des Phosphates ausgeübt hat.

Versuch 2. Steigende  $P_2O_5$ -Mengen wurden in Form von Rohphosphat (Istland) und Thomasphosphat ohne jeden Zusatz auf einem schwach sauren Lehm Boden ( $p_H$  6,2) gegeben. Außerdem wurden die beiden Phosphate mit steigenden Mengen Natriumsilicat gemischt und die gleichen  $P_2O_5$ -Mengen in Form dieser Mischungen in den Boden gegeben. Auch hier sollte festgestellt werden, welchen Einfluß der Silicat-Zusatz auf den Abbau des P-Komplexes ausübt. Dabei interessierte das Verhalten des Rohphosphates besonders, da hier die Phosphorsäure in anderer Form vorliegt als im Düngephosphat.

## Analysen der Düngemittel.

	% Ges. $P_2O_5$	% citrsl. $P_2O_5$	% CaO	% $SiO_2$
Estlandphosphat .....	27,1	7,6	38,7	21,5
Thomasphosphat .....	16,6	15,1	45,4	9,7
$CaCO_3$ .....	—	—	45,5	—
$Na_2SiO_3$ .....	—	—	—	21,6

Da die Einzelheiten der zahlreichen Ergebnisse hier nicht angeführt werden können, beschränken wir uns auf die Durchschnittswerte der steigenden P-Gaben und auf die erzielten Gesamterträge an Korn und Stroh.

## Versuch 1.

Folgende Mengen der drei Stoffe wurden gegeben:

	g $P_2O_5$	g CaO	g $SiO_2$
Phosphat ohne Zusatz .....	0,45	1,3	0,29
Phosphat + $CaCO_3$ .....	0,45	2,0	0,29
Phosphat + $Na_2SiO_3$ .....	0,45	1,3	0,61

Die Ergebnisse zeigen auf dem Lehm Boden bei getrennter Zufuhr von  $CaCO_3$  nur eine geringe Steigerung des Ertrages. Wird dagegen der Kalk unmittelbar mit Phosphat zusammen gemischt gegeben, steigt der Ertrag beträchtlich an. Das gleiche Ergebnis tritt beim Silicat auf. Auf dem sauren, kalk-armen Sandboden übt die getrennte Zugabe von  $CaCO_3$  eine ertragssteigernde Wirkung aus, die auf der Beseitigung eines Teils der Bodensäure beruht. Wird  $CaCO_3$  jedoch mit Phosphat gemischt gegeben, steigt der Ertrag noch weiter. Silicat-Zusatz führt zu dem gleichen Ergebnis. Durch die

unmittelbare Gegenwart basischer Bestandteile in Form von Silicaten einerseits und von  $CaCO_3$  andererseits im Phosphat ist also eine höhere vegetative Wirkung erzielt worden, die auf eine Verminderung der hydrolytischen Zersetzungsgeschwindigkeit und der Apatit-Bildung zurückgeführt werden kann. Der theoretisch abgeleitete Einfluß eines erhöhten Ca- und  $SiO_2$ -Anteils im Düngephosphat auf seine vegetative

## Übersicht 1.

Einfluß getrennter und gemischter CaO- und  $SiO_2$ -Zusätze auf die vegetative Wirkung von Thomasphosphat.  
(2 Düngungsversuche zu Hafer; Mittel von je 12 Einzelwerten.)

	Ohne Zusatz	+ $CaCO_3$		+ $SiO_2$	
		getrennt	gemischt	getrennt	gemischt
1. Gesamterträge g Lehm Boden (schwach sauer) Sand Boden (sauer) .....	84,7 50,9	86,6 54,7	92,0 57,8	84,2 57,0	90,9 62,0
2. Erträge relativ Lehm Boden ... Sand Boden ...	100 100	102,2 107,7	108,8 113,8	99,5 112,0	107,2 122,0

Wirkung infolge Verlangsamung der Hydrolyse und der Schutzwirkung dieser beiden Bestandteile ist also im praktischen Vegetationsversuch bestätigt worden. Die relativen Werte in Übersicht 1 sowie die Darstellung der Ergebnisse in Abb. 1 zeigen das Ausmaß dieser Einwirkungen. Auf dem schwach sauren Lehm Boden, der für den anspruchslosen Hafer von Natur aus ausreichend mit Kalk versorgt ist, wird durch die getrennte Kalk-Zugabe praktisch kein Mehrertrag erzielt (2%). Die Zugabe von Natriumsilicat bleibt ohne Erfolg. Bei den Phosphat-Mischungen sind dagegen sichere Mehr-

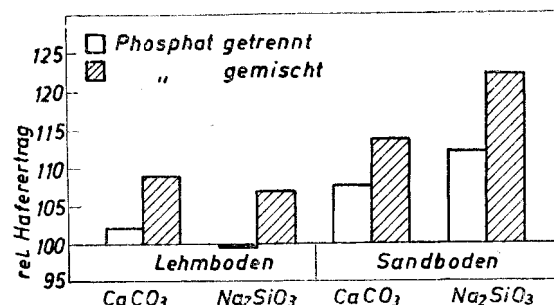


Abb. 1. Einfluß getrennter und gemischter CaO- und  $SiO_2$ -Zusätze auf die vegetative Wirkung von Thomasphosphat.

erträge im Ausmaß von 7% bis rd. 9% erreicht worden. Diese sind somit ausschließlich auf die Verbesserung der Phosphat-Wirkung zurückzuführen. Auf dem kalk-armen sauren Sandboden reichten die natürlichen CaO-Mengen zur Versorgung des Hafers nicht aus, infolgedessen trat bei getrenntem Zusatz von  $CaCO_3$  und der alkalischen Silicate infolge Besserung der Reaktionsverhältnisse ein deutlicher Erfolg ein. Dieser wird aber noch sicher übertroffen durch die bessere Phosphat-Wirkung bei unmittelbarer Beimischung beider Stoffe. Erhöhung der CaO-Menge im Phosphat führt noch eine Steigerung um rd. 6%, Zusatz von  $SiO_2$  eine solche um 10% herbei. Durch diese Versuchsordnung war also eine Trennung der basischen Wirkung der Zusätze auf Boden und Pflanze von derjenigen auf das Phosphat erreicht.

## Versuch 2.

In dieser Versuchsreihe sollte der Einfluß der Silicate näher verfolgt werden. Zur Verwendung kamen Estland- und Thomasphosphat, die mit steigenden Mengen Natriumsilicat vermischt wurden und in dieser Mischung in den Boden gegeben wurden. Bei gleicher  $P_2O_5$ -Gabe von 0,7 g gelangten in den Boden:

	1. Estlandphosphat		2. Thomasphosphat	
	g CaO	g $SiO_2$	g CaO	g $SiO_2$
Ohne Zusatz .....	1,0	0,56	2,1	0,45
Mischung I 3 Ph. + 1 $SiO_2$ ..	1,0	0,74	2,1	0,79
Mischung II 2 Ph. + 1 $SiO_2$ ..	1,0	0,88	2,1	0,95
Mischung III 1 Ph. + 1 $SiO_2$ ..	1,0	1,11	2,1	1,44

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

Einfluß steigender  $\text{SiO}_2$ -Gaben zu Phosphaten auf die vegetative Wirkung.  
(Düngungsversuche zu Hafer; im Mittel von je 12 Einzelwerten.)

Phosphate	Ohne $\text{SiO}_2$	1 $\text{SiO}_2$	2 $\text{SiO}_2$	3 $\text{SiO}_2$
1. Gesamterträge g				
Ohne Phosphat .....	31,1	32,1	31,3	27,5
Rohphosphat .....	31,6	31,2	31,9	31,3
Thomasphosphat .....	86,4	96,6	100,7	103,7
2. Erträge relativ				
Ohne Phosphat .....	100	103,1	100,7	88,5
Rohphosphat .....	100	98,8	101,0	99,0
Thomasphosphat .....	100	111,9	116,2	120,0

Gegenüber einem Ertrag von 31,1 g ohne jede P-Düngung war das Rohphosphat ohne Wirkung, auch die zusätzlichen Silicat-Mengen blieben ohne jeden Erfolg. Beim Düngephosphat dagegen war die Wirkung der Phosphorsäure ohne jeden Zusatz mit einer Ertragssteigerung von 31,1 g auf 86,4 g sehr hoch. Dieser vorzügliche Erfolg wird noch verbessert durch die Gegenwart steigender  $\text{SiO}_2$ -Mengen im Phosphat. Die Relativwerte sowie die Darstellung dieser Ergebnisse in Abb. 2 zeigen die Wirkungen besonders deutlich.

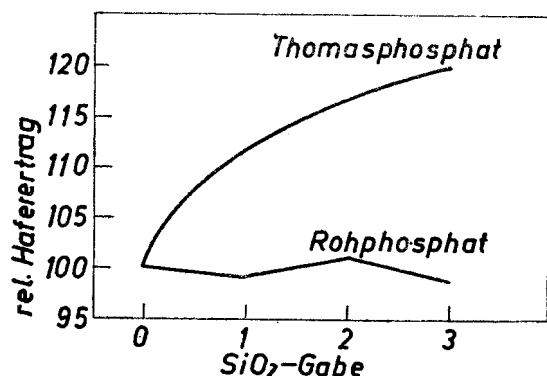


Abb. 2. Einfluß steigender  $\text{SiO}_2$ -Zusätze zu Phosphaten auf ihre vegetative Wirksamkeit.

Wie stimmen nun diese praktischen Ergebnisse mit den theoretischen Ableitungen überein? Wenn die Wirkung des Silicat-Zusatzes darauf beruht, daß der rasche Abbau der basischen Silicate im Phosphat-Komplex gebremst wird und der Übergang der leichtlöslichen, mit Ca übersättigten Phosphate in schwerlöslichen Hydroxylapatit verzögert wird, muß eine bessere Wirkung der Phosphorsäure auf das Pflanzenwachstum erwartet werden, da sie den Pflanzen längere Zeit zur Verfügung steht. Eine direkte Wirkung der  $\text{SiO}_2$  auf das Pflanzenwachstum ist nicht eingetreten, denn die steigenden Silicat-Zusätze zum Boden ohne gleichzeitige P-Düngung brachten keine Mehrerträge an Pflanzenmasse. Die Wirkung der Silicate ist beim Düngephosphat also damit zu erklären, daß der zeitliche Vorgang der Hydroxylapatit-Bildung („Festlegung“ im Boden) eine Verzögerung erfährt, und die Phosphorsäure infolgedessen den Pflanzen längere Zeit zur Verfügung steht. Bei der Wirkung der Kieselsäure handelt es sich somit nicht um eine direkte Erhöhung der P-Löslichkeit, wie auch aus den Ergebnissen bei Rohphosphat hervorgeht. Hier ist kein Einfluß der  $\text{SiO}_2$  eingetreten, denn würde die Kieselsäure direkt auf die Löslichkeit der Phosphorsäure einwirken, müßte ein höherer Ertrag die Folge sein. Aber auch auf eine zeitliche Veränderung der Löslichkeit ist die Kieselsäure ohne Einwirkung geblieben, weil die Phosphorsäure bereits im Rohphosphat selbst und bei der Hydrolyse von Anfang an in Form von  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  bzw. Hydroxylapatit (z. T. Fluorapatit) vorliegt. Es kann also auch keine Verzögerung in der Apatit-Bildung eintreten, wie es beim Düngephosphat der Fall ist, wo die Phosphorsäure anfänglich in einer basenübersättigten Form abgespalten wird und in diesem Zustand die Düngewirkung entwickelt. In den basischen Düngephosphaten Thomasphosphat und Rhenaniaphosphat erhält also die Anwesenheit der Kieselsäure die lösliche Form der Phosphorsäure.

Als ein weiterer Beweis für diese Ansicht kann der Gehalt der Phosphate an  $\text{SiO}_2$  angesehen werden. Rohphosphat mit einem Gehalt von 21%  $\text{SiO}_2$  müßte vom Standpunkt der Kieselsäure aus gesehen eine bessere Wirkung besitzen als Thomasphosphat mit nur 9,7%  $\text{SiO}_2$ . Tatsächlich ist dies aber

nicht der Fall, da die  $\text{SiO}_2$  im Rohphosphat nicht in den Komplex  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  eingebaut, sondern unabhängig davon im Phosphat enthalten ist. Wie die Elektrodialyse gezeigt hat, gehen diese Ca-Silicate besonders schnell, und der schwerlösliche Apatit sehr langsam in Lösung. Bei Thomasphosphat liegt  $\text{SiO}_2$  als Silicocarnotit in Verbindung mit CaO und  $\text{P}_2\text{O}_5$  vor<sup>2)</sup> und bedingt dadurch die leichtere Zersetzlichkeit und höhere Wirkung. Sie geht auch bei der Elektrodialyse wesentlich langsamer in Lösung als bei den Rohphosphaten. Es kommt also nicht auf die absolute Menge der Silicate im Phosphat an, sondern in erster Linie auf ihre Bindung innerhalb des Dreistoffsystems  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  und auf die Geschwindigkeit, mit der sie an die Bodenlösung abgegeben werden. Wird durch die  $\text{SiO}_2$ -Zufuhr die Menge der Ca-Silicate erhöht, so vermag diese  $\text{SiO}_2$  die in den Rohphosphaten vorhandene Verbindung  $[3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5]$  weder in ihrer Zusammensetzung noch in ihrer Löslichkeit zu verändern, bei Thomasphosphat jedoch die Abspaltung der Ca-Silicate und die Entfernung der  $\text{SiO}_2$  aus dem Silicocarnotit zu verhindern bzw. zu verzögern, eine längere Wirksamkeit ist die Folge. Es ist dabei offenbar ohne größere Bedeutung, ob die Kieselsäure bei der Herstellung des Phosphates eingeführt oder erst nachträglich zugegeben wird, wenn die übersättigte und leicht zersetzliche P-Verbindung im Phosphat-Komplex überhaupt vorhanden ist. Wir erhielten nämlich bei einem Vergleich der vegetativen Wirkung von Thomasphosphaten, die bei der Herstellung mit  $\text{SiO}_2$  angereichert waren, mit normalen Thomasphosphaten ebenfalls eine Erhöhung der Wirksamkeit, wie folgende Ergebnisse zu Roggen im Durchschnitt von 3 Böden zeigen.

	Roggenertrag g	relativ
Thomasphosphat mit 5,5% $\text{SiO}_2$ .....	96,5	100
Thomasphosphat mit 11,5% $\text{SiO}_2$ .....	108,5	112,4

Die um 12% erhöhte Wirksamkeit der Phosphorsäure beruht offenbar auch hier wiederum auf einer Schutzwirkung der  $\text{SiO}_2$  vor einem schnellen Übergang der P-Verbindungen in schwer aufnehmbaren Hydroxylapatit.

Die in unseren Versuchen erzielten Verbesserungen der Phosphat-Wirkung bestätigen die älteren Untersuchungen von Lemmermann<sup>3)</sup>, der ebenfalls feststellte, daß die Kieselsäure ihre eigentliche und beste Wirkung erst dann entwickelt, wenn sie unmittelbar mit dem Phosphat zusammen in den Boden gegeben wird. Folgende Ergebnisse zeigen dies:

$\text{P}_2\text{O}_5$ allein .....	15,77 g Haferertrag
$\text{P}_2\text{O}_5$ + $\text{SiO}_2$ getrennt .....	17,34 g Haferertrag
$\text{P}_2\text{O}_5$ + $\text{SiO}_2$ gemischt .....	28,41 g Haferertrag

Die Wirkung der  $\text{SiO}_2$ -Beimischung ist hier noch wesentlich größer als bei unseren Versuchen. Das Ausmaß der  $\text{SiO}_2$ -Wirkung auf die Vegetation ist außerdem von der Höhe der den Pflanzen verabreichten  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Menge abhängig, bei kleinen P-Gaben und rel. schnell eintretendem P-Mangel ist sie größer als bei besserer Versorgung durch höhere P-Gaben.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die aus den Laboratoriumsuntersuchungen gezogenen theoretischen Schlußfolgerungen durch die praktischen Pflanzenversuche bestätigt werden, und daß es auf dem beschriebenen Wege möglich ist, durch gewisse Zusätze den raschen Übergang der leichtlöslichen P-Verbindung in vegetativ unwirksame Formen zu verlangsamen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß zu große Basenmengen die Lösungsgeschwindigkeit infolge zu hoher Basenkonzentration anfänglich auch zurückdrängen können; Kieselsäure kann diesen ungünstigen Einflüssen entgegenwirken. Die Düngewirkung basischer Phosphate ist also in erster Linie eine Funktion der Umsetzungsgeschwindigkeiten im Boden und damit ein dynamischer Vorgang, der früher oder später zur Apatit-Bildung führt. Je länger der Einfluß der hydrolytischen Zersetzung auf die Phosphate und ihren Abbau in basenärmere Verbindungen verhindert werden kann, desto länger stehen den Pflanzen leicht aufnehmbare P-Mengen zur Verfügung, und um so höher ist ihre vegetative Wirkung. Die erzielten Erfolge halten sich zunächst noch in bescheidenen Grenzen und müssen durch weitere Arbeiten verbessert werden. Immerhin bedeutet aber schon eine Erhöhung der Wirkung unserer Düngephosphate um etwa 10% unter den heutigen Verhältnissen einer starken Phosphorsäure-Verknappung einen Vorteil.

Eingeg. 11. November 1943. [A. 51.]

<sup>1)</sup> Vanstone, Beiträge zur chemischen Zusammensetzung basischer Schlacken, J. agric. Sci. 17, 143 [1927].

<sup>2)</sup> Z. Bodenkd., Pflanzenern. u. Düng. A 4, 265 [1925].