

## 2 Theoretischer Teil und Aufgabenstellung

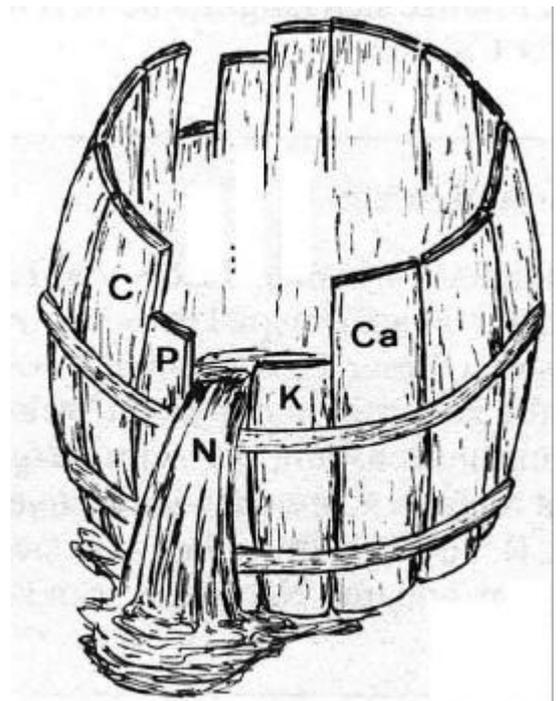
### 2.1 Entwicklung der Düngung

Schon A. v. Humboldt wies 1804 nach einer Südamerikareise auf die düngende Wirkung des Guanos hin.<sup>2</sup> C. Sprengel und J. v. Liebig<sup>3</sup> erkannten, daß Pflanzen höhere Erträge bringen, wenn ihnen die entsprechenden Nährstoffe zur Verfügung stehen und begründeten die Mineralstofftheorie.

Harnstoff ist nicht nur ein Düngemittel. Mit der Entdeckung, daß Harnstoff aus Bleicyanat und Ammoniak gewonnen werden konnte, wurde die organische Chemie begründet.<sup>4</sup>

Parallel wurde, aufgrund Mangel geeigneter Düngemittel, die verbesserte Dreifelderwirtschaft eingeführt.<sup>6</sup> Vor allem durch den Anbau von Klee wurde der Stickstoffhaushalt der Böden verbessert. So steigerte sich die Produktion des Getreides in der Zeit zwischen 1840 und 1880 von 8 dt/ha auf 14 dt/ha. Mit Entdeckung des Superphosphats, Phosphatlagern und dem Knochenmehl als Dünger (Phosphatquellen), sowie der Abraumsalze von Salzbergwerken als wertvolle Kalilager, konnte der Bedarf an anderen Hauptnährstoffen der Pflanzen gedeckt werden.

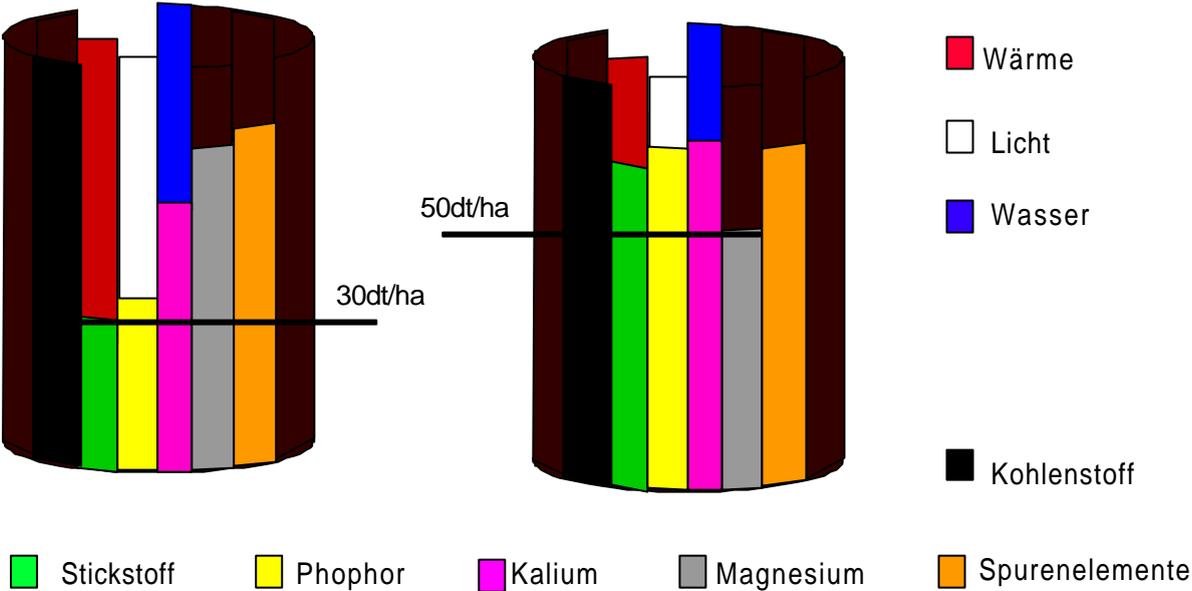
Liebig erkannte, daß, wenn ein Stoff fehlt, es nichts nützt, andere im Überfluß zu düngen. Dieser Sachverhalt wird am Beispiel der Minimumtonne (**Abb.1**) erläutert. Das Wasser kann in der Tonne nur so hoch steigen, wie es die unterste Daube gestattet. So war um die Jahrhundertwende Stickstoff in pflanzenverwertlicher Form noch ein Mangel-element, welches den Ertrag begrenzte. Mit Einführung der Haber-Bosch-Synthese (1913) zur Herstellung von Ammoniak<sup>5</sup> wurde der entscheidende Durchbruch zur Produktion von N-Düngern erzielt.



**Abb.1:** Minimumtonne

Zeitlich verschoben durch den ersten Weltkrieg, stand dadurch der Landwirtschaft erst eine reichhaltige Palette von Stickstoffdüngern ab ca. 1920 zur Verfügung.

Nachdem das Defizit der Hauptnährelemente Stickstoff, Phosphor und Kalium ausgeglichen wurden, stellte man 1977 eine Auslaugung von Magnesium in vielen Böden fest (ABB.2).<sup>7</sup>



**Abb.2: Minimumtonne nach Liebig; Durchschnittsertrag an Weizen 1950/1977**

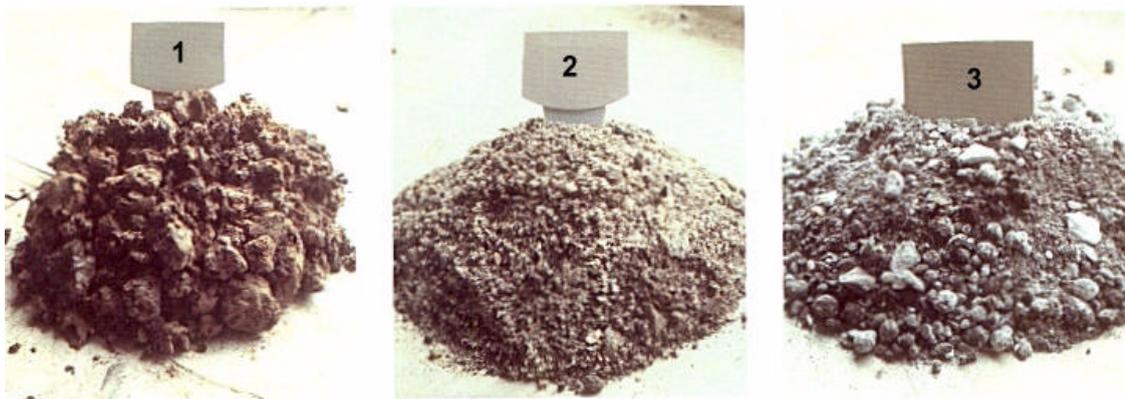
Dadurch konnte der Ertrag nur durch Magnesiumdüngung gesteigert werden. Um die Vielfalt der Faktoren, denen das Wachstum der Pflanzen unterworfen sind, zu zeigen, wurden im hinteren Teil der Tonne Bedingungen wie Licht, Wärme und Wasser aufgenommen, die auch stark das Wachstum beeinflussen können. Weitere in der Tonne nicht dargestellte, nötige Pflanzennährstoffe sind Calcium und Schwefel.

Veränderungen von Umwelteinflüssen können zu neue „Probleme“ führen. So treten in neuerer Zeit in manchen Bereichen durch die Entschwefelung der Kraftwerke und die damit verbundene Reduzierung von Schwefeldioxid in der Atmosphäre Schwefelmangelerscheinungen auf.<sup>8</sup>

Auch das Fehlen von Spurenelementen kann bei zu geringem Vorkommen zu Einbußen in der Ernte führen.

## 2.2 Böden und ihre Probleme

Böden haben aufgrund ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Eigenschaften in Bezug auf Durchlüftung, Entwässerung und Nährstoffkapazität.<sup>9</sup> So hat Tonerde sehr kleine Partikel, die eine klebrige, knetbare Masse bilden (Wasser läuft langsam ab). Bei Sandböden können die Partikel sowohl klein, als auch groß sein, kleben beim Bewegen jedoch nicht zusammen (Wasser läuft schnell ab; die Böden werden schnell ausgewaschen). Kreideböden sind alkalisch und verhalten sich den Sandböden ähnlich (**Abb. 3**).



**Abb.3:** von links nach rechts 1) Tonerde 2) Sandboden 3) Kreideboden

Während man bei Sandböden und Kalkböden eine Auswaschung von Düngern ins Grundwasser hat (insbesondere von Nitrat und Kalium), wird durch Tonerden die Auswaschung in die Oberflächengewässer (Seen, Flüsse) gefördert.

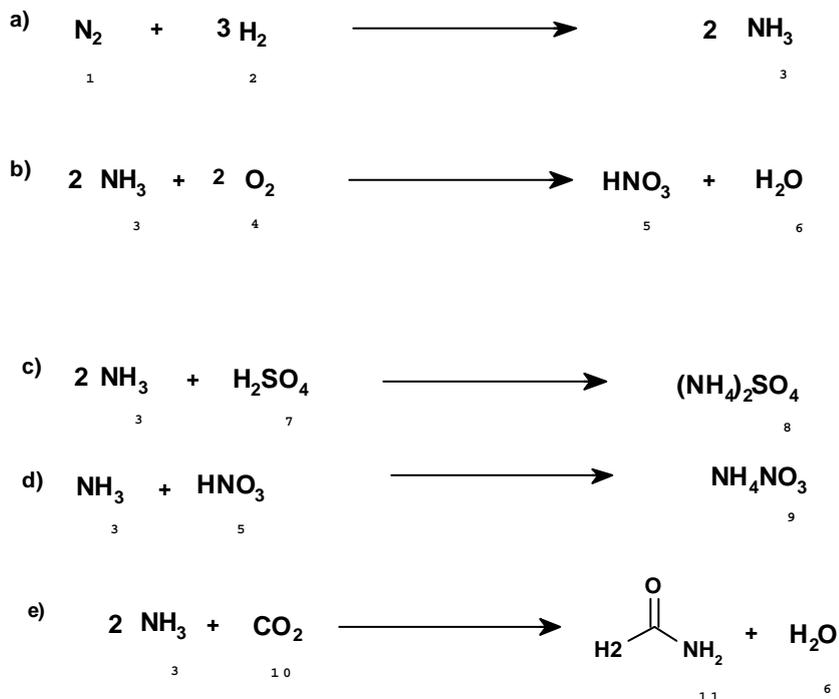
Alle Böden haben das Problem des Schmelzwassers im Frühling. Gülle (native Düngung) wird auch im Winter auf die Felder ausgebracht. Der Boden ist noch gefroren und das Wasser kann nicht ablaufen. Amide der Gülle werden zu Nitrat abgebaut. Die Pflanzen können sich aufgrund der Kälte noch nicht entwickeln. Das Nitrat versickert mit dem Schmelzwasser. Dadurch kommt es verstärkt im Frühling zu einer erhöhten Nitratbelastung des Grundwassers.

## 2.3 Chemie in der Landwirtschaft

Großen Einfluß nimmt die Chemie auf den Pflanzenschutz<sup>10</sup>. Um zu verhindern, daß sich Unkraut ausbreitet und den Pflanzen dadurch Nährstoffe verloren gehen, werden Herbizide<sup>11</sup> eingesetzt. Fungizide<sup>12</sup> werden eingesetzt, damit sich die Frucht entwickeln kann, ohne durch Pilzbefall geschädigt zu werden. Um die Ernte vor Insekten zu schützen, setzt man Insektizide<sup>13</sup> ein. Da diese drei Punkte Arbeiten für sich bedeuten sei hier nur auf einführende Literaturstellen bei den Begriffen verwiesen.

Neben der Düngung ist die Bodenanalyse ein wichtiges Instrument in der Landwirtschaft geworden, da festgestellt werden muß, welche Mineralien dem Boden fehlen. Besonders wichtig für die Art der anzubauenden Nutzpflanze ist der PH-Wert.<sup>14</sup>

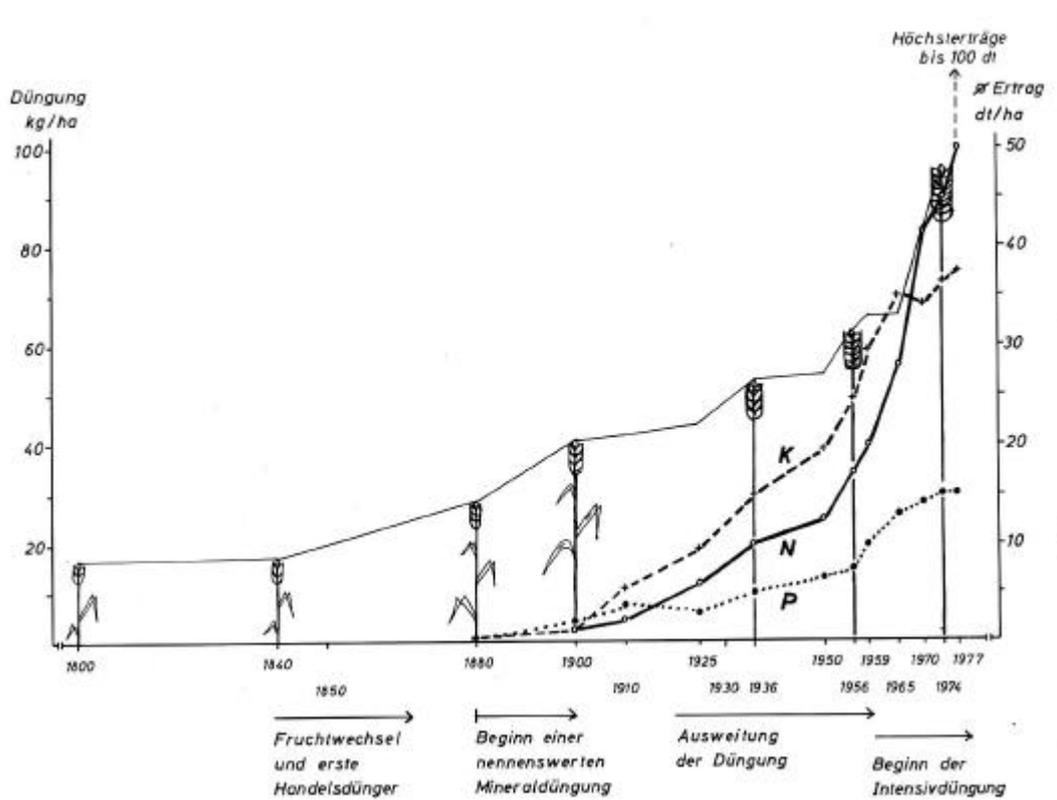
Nachdem Haber die chemisch<sup>15</sup> / physikalischen<sup>16</sup> Grundlagen zur Ammoniaksynthese geklärt hatte, konnte eine Arbeitsgruppe unter Bosch<sup>17</sup> diese in die Praxis umsetzen. Durch die Einführung des Haber-Bosch-Verfahrens konnte Ammoniak (3) großtechnisch aus Stickstoff



(1) und Wasserstoff (2) hergestellt werden. Ammoniak dient nicht nur als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Salpetersäure (4)<sup>18</sup> [Oxidation durch Sauerstoff (5)], sondern kann durch Umsetzung mit Säuren als Düngemittelsalz eingesetzt werden [z.B. Ammoniumsulfat (8) oder Ammonsalpeter (9)]. Ferner wurde die billige großtechnische Synthese von Harnstoff (11) ermöglicht (**Abb. 4**).

**Abb.4:** Synthese von a) Ammoniak, b) Salpetersäure, c) Ammoniumsulfat und d) Ammoniumnitrat e) Harnstoff

Alle diese Faktoren führten zu Ertragssteigerungen. Dieses ist am Beispiel des Winterweizens beschrieben (**Abb. 5**).



**Abb. 5:** Entwicklung der Erträge von Winterweizen von 1800 bis 1977 <sup>19</sup>

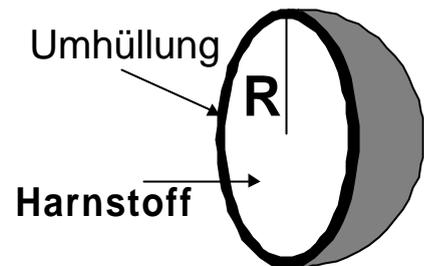
Nimmt man den Gehalt des Rohproteins des Winterweizens als Qualitätsmerkmal, so wird dieses - was Forschungsergebnisse belegen - gesteigert.<sup>20</sup> Durch die erhöhte Stickstoffdüngung wird die Umwelt durch Nitratauswaschung negativ beeinflusst, so daß es immer mehr Menschen gibt, die eine Reduzierung der Düngung fordern.<sup>21</sup> In Zukunft sollte die Forschung dahin gehen, daß man den Standard hält, jedoch die Umwelt entlastet. Eine Möglichkeit besteht darin, daß man den Pflanzen gezielt die Nährstoffe über eine Depotwirkung zur Verfügung stellt. Die Depot-Wirkung muß charakterisiert und praktisch erprobt werden.<sup>22</sup>

## 2.4 Möglichkeiten der Langzeitdüngung mit Stickstoff<sup>23</sup>

Um für Pflanzen über einen längeren Zeitraum Stickstoff verfügbar zu machen, hat man **A) physikalische**, **B) biologische** und **C) chemische** Möglichkeiten.

### A) Physikalische Möglichkeiten

Bei der physikalischen Einflußnahme wird das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Düngers ausgenutzt. Während die Oberfläche quadratisch zunimmt, nimmt das Volumen kubisch zu.



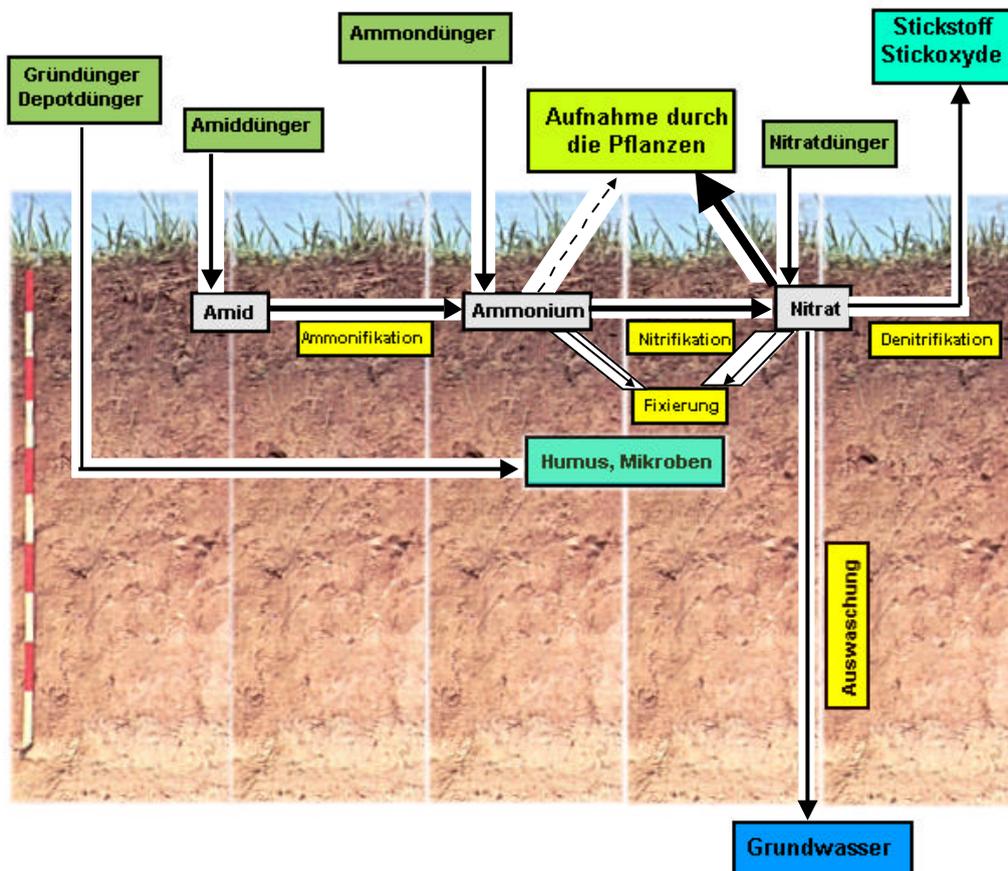
- I) **Granulierung:** Durch die Granulierung wird die Auflösungs-geschwindigkeit der Partikel verringert.<sup>24</sup> Für **Abb.6: Umhüllung von Harnstoffperlen** gemischte Granulate nimmt man als Trägermaterial oft Oxalsäurediamid.<sup>25</sup> In tropischen Bereichen wird dieses Prinzip bei schwerlöslichen Verbindungen ausgenutzt, um die Langzeitwirkung geringfügig zu erhöhen (z. B. unter tropischen Bedingungen Isodur bzw. Crotodur).<sup>26</sup>
- II) **Umhüllung:** Der Dünger wird mit einem Hüllmaterial umkapselt (**Abb.6**). Die Freisetzung des Düngers wird durch Diffusion geregelt. Als Materialien nimmt man Schwefel<sup>27</sup>, Polyolefine<sup>28 29 30</sup> oder Schwefel im Gemisch mit Polymeren<sup>31</sup>. Man kann in der Umhüllung nicht nur Stickstoff, sondern auch andere Pflanzennährstoffe verfügbar machen (z.B. Phosphor<sup>32</sup>).

Probleme, die bei diesen Verfahren auftreten, sind:

- 1) Osmotischer Druck (Der osmotische Druck kann von innen heraus die Hülle zerreißen)
- 2) Abrieb (Durch Abrieb wird ein Teil der Oberfläche beschädigt)
- 3) Eindringen von Enzymen in beschädigte Partikel ( Der Abbau von Harnstoff findet in der Umhüllung statt)
- 4) Austrocknung ( Ist ein Teil des Düngemittels verbraucht und trocknet das Partikel aus, so ist das umschlossene Volumen geringer. Die Hülle zieht sich zusammen, knickt und wird brüchig.)

## B) Biologische Möglichkeiten

Die biologischen Kontrollmöglichkeiten von Düngern können über den Abbau von Düngern im Boden gezeigt werden (**Abb.7**).

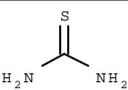
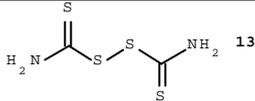
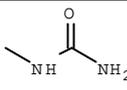
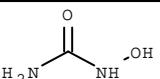
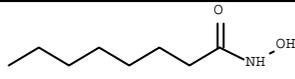
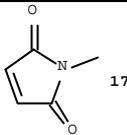
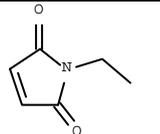
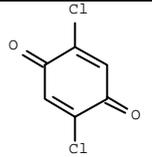
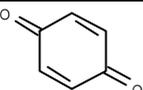
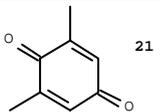
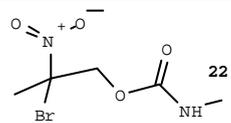
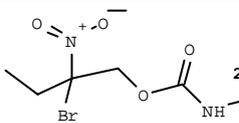
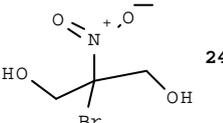
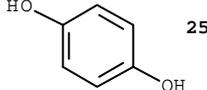
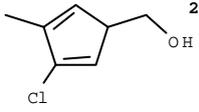


**Abb.7:** Stickstoffdüngung und Umsetzung der Dünger im Boden. Humus und Mikroben befinden sich ebenfalls in der obersten Bodenschicht. Aus Gründen der Übersicht wurde dieses Element etwas tiefer gestellt. Das Diagramm wurde mit mesotropher Acker-Braunerde<sup>33</sup> hinterlegt.

Amiddünger (z. B. Harnstoff) werden nur sehr gering ausgewaschen. Sie werden jedoch sehr schnell durch Urease in Ammoniumsalze überführt. Auch Ammoniumsalze werden im Boden fixiert. Auswaschung von Stickstoff und Denitrifikation finden erst auf der Stufe des Nitrats statt. Ammoniumsalze werden sehr schnell durch Nitrobakter in Nitrate überführt. Das Nitrat ist Hauptlieferant des Stickstoffs für Pflanzen. Bei der biologischen Düngemittelkontrolle muß berücksichtigt werden, daß immer ein Abbau zum Nitrat stattfinden kann. Durch den Einfluß der biologischen Prozesse soll die Nitratbildung verlangsamt werden. Hierzu gibt es folgende Möglichkeiten.

## l) Einschränkung der biologischen Aktivitäten

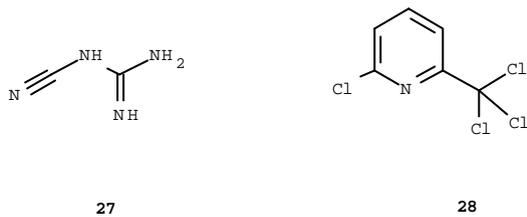
- a) **Ureaseinhibitoren:** Um den Abbau der Amiddünger durch Urease zu kontrollieren, muß die Ureaseaktivität reduziert werden. Stoffe, die diese Eigenschaft haben, werden Ureaseinhibitoren genannt (**Tab.1**).

Stoff	U	D	Stoff	U	D	Stoff	U	D
 12 Thiouharnstoff	34	35	 13 Thiuramdisulfid	36	37	 14 N-Methylharnstoff	38	39
 15 Hydroxyharnstoff	40	41	 16 n-Heptylhydroxamsäure	42	43	 17 N-Methylmaleinimid	44	45
 18 N-Ethylmaleinimid	46	47	 19 2,5-Dichlor-1,4-Benzochinon	44	48	 20 1,4-Benzochinon	49	51
 21 2,6 Dimethylbenzochinon	52	53	 22 2-Brom-2nitro-propyl-N-methylcarbamate	54	53	 23 2-Brom-2nitro-butyl-N-methylcarbamate	53	53
 24 2-Brom-2nitro-propan-1,3-diol	53	55	 25 1,4-Hydrochinon	56	59	 26 N-Hydroxymethyl-3-chloro-4-methylpyrazol	60	58

**Tab. 1: Urease Inhibitoren D = Literatur (Darstellung) U = Literatur (Wirkung)**

Während die Schwefelverbindungen **12 / 13**, n-Heptylhydroxamsäure (**16**) und substituierte Harnstoffe **14 / 15** als schwache Ureaseinhibitoren wirken, sind die Maleinimide **17 / 18** bessere und das Hydrochinon (**25**), die Benzochinone **19 / 20 / 21** und die 2 Nitro-2 brompropanverbindungen **22 / 23 / 24** noch besser Inhibitoren. Auch das N-Hydroxymethyl-3-chloro-4-methylpyrazoll (**26**) weist sehr gute Eigenschaften auf. Weitere Ureaseinhibitoren findet man unter den Literaturstellen 61 und 62.

b) **Nitrifikationsinhibitoren:** Die Nitrifikationsinhibitoren (auch Nitrifikationshemmer ge-



**Abb. 8:** Im Handel befindliche Nitrifikationsinhibitoren

nannt) verlangsamen den Abbau von Ammoniumsalzen zu Nitraten. Im Handel verwendet werden Dicyandiamid<sup>63</sup> (**27**) und 2-Chlor-6-(Trichlormethyl)-Pyridin (Nitrapyrin)<sup>64</sup> (**28**) [Abb.8.]. Weitere Inhibitoren können in der Literatur 57 nachgelesen werden.

II) Mikroorganismen, die Ammoniumsalze aufnehmen und im Humus fixieren.

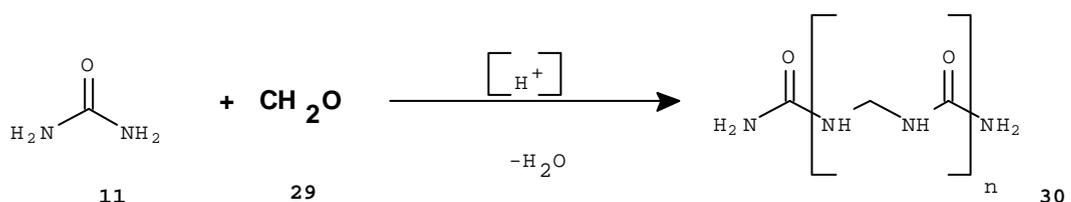
Es wird die biologische Aktivität erhöht, indem man dem Dünger Mikroorganismen zusetzt, die Urease hemmen und den Stickstoff fixieren<sup>65</sup>. Dadurch wird der Stickstoff im Humus zunächst fixiert. Dieses Verfahren findet z. B. bei nativer Düngung von Blutmehl Anwendung.

### C) Chemische Möglichkeiten

I) Substanzen, die den Abbau über ihre Löslichkeit steuern.

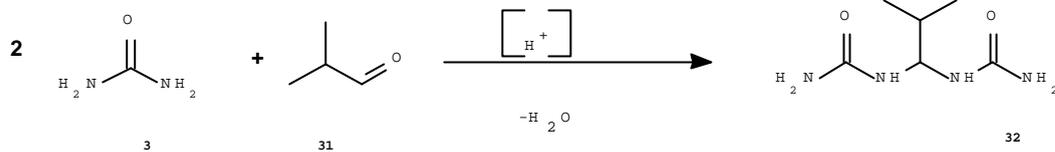
Da die Produktion von Langzeitdüngern in erster Linie eine Frage von Wirtschaftlichkeit und Nutzen ist, gibt es nur wenige für den Handel zugelassene Produkte. Hierzu gehören:

- 1) **Methylenharnstoffe:**<sup>66</sup> Kondensationsprodukte von Harnstoff mit Formaldehyd sind die ersten bekannten Langzeitdünger<sup>67</sup>. Man erzeugt ein Oligomeregemisch (**Abb.9**). Dieses Gemisch setzt sich aus kaltwasserlöslichen, kaltwasserunlöslichen und heißwasserunlöslichen Anteilen zusammen. Durch den kaltwasserunlöslichen Anteil wird die Depotwirkung erzielt. Die Güte wird über den Aktivitätsindex bestimmt.<sup>68</sup> Die kommerzielle Produktion begann 1955.



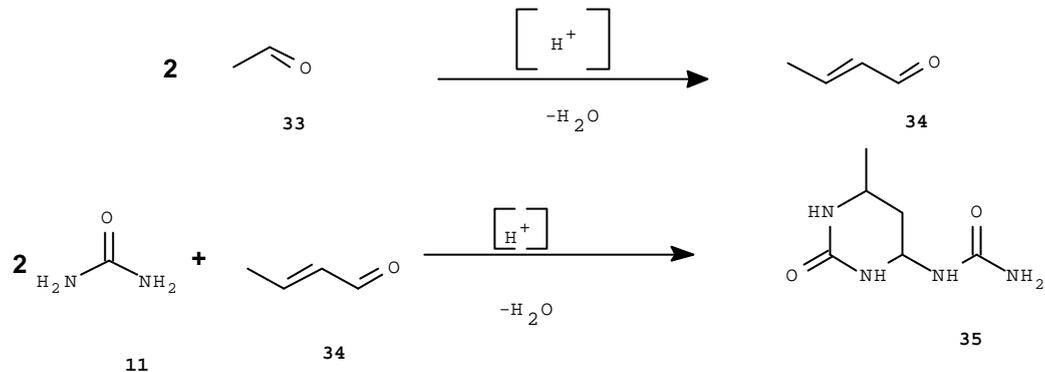
**Abb.9:** Darstellung von oligomeren Methylenharnstoffgemischen

2) **Isobutylidendiharnstoff:** <sup>69 70</sup> Das Kondensationsprodukt von Harnstoff mit Isobutyraldehyd liefert Isobutylidendiharnstoff (**Abb.10**). Der theoretische Stickstoffanteil beträgt 32,2 %.



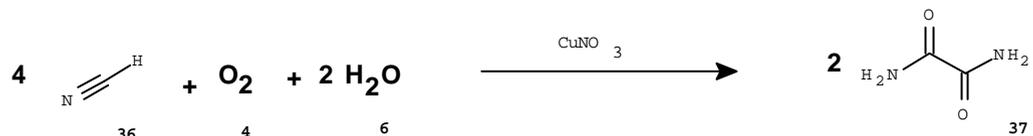
**Abb.10: Synthese von Isobutylidendiharnstoff**

3) **Crotonylidendiharnstoff:** <sup>71</sup> Die säurekatalysierte Reaktion von Harnstoff mit Crotonaldehyd liefert den Crotonylidendiharnstoff (**Abb.11**). Aus dem Ethanal bildet sich zunächst durch eine Aldolkondensation Crotonaldehyd (**34**).



**Abb.11: Reaktion zur Darstellung von Crotonylidendiharnstoff**

4) Das Oxalsäurediamid (**37**) kann quantitativ aus Blausäure (**36**) durch katalytische, oxidative Kopplung und Hydrolyse in einem Schritt gewonnen werden (**Abb.12**) <sup>72 73</sup>. Das Oxalsäurediamid ist als Düngemittel zugelassen, jedoch nicht im Handel. Die Langzeitwirkung wird durch Granulation variiert. <sup>74</sup> 1978 wurde von Höchst eine Versuchsanlage mit 120 t/a betrieben. <sup>75</sup>



**Abb.12: Oxidative Kopplung von Blausäure und Hydrolyse zu Oxalsäurediamid**

II) Eine weitere mögliche Lösung ist, daß Substrate die Stickstoffverfügbarkeit über ihre Abbaugeschwindigkeit steuern. Dieses Prinzip wird durch verschieden alkylierte Harnstoffderivate bestätigt. <sup>76</sup>

## 2.6 Zielstellung

In dieser Arbeit sollen Verbindungen hinsichtlich der Bereitstellung von Stickstoff über einen längeren Zeitraum in pflanzenverträglicher Form synthetisiert und untersucht werden.

Zunächst wurde geplant, Polymere mit Sollbruchstellen zu synthetisieren. Die Löslichkeit hat auf das Abbauverhalten der Substanzen einen großen Einfluß. Polyamide weisen eine so geringe Löslichkeit auf, daß sie auch mit Sollbruchstellen so langsam zersetzt werden, daß keine ausreichende Düngung von Pflanzen erwartet werden kann. Es stellte sich schnell heraus, daß Polymere zu langsam abgebaut werden. Die Idee, Polymere zu verwenden, sollte daher schon verworfen werden und durch langsam auflösbare Düngemittelsalze ersetzt werden. Die Anregung von Herrn Prof. Koßmehl, Polymere zu verwenden, wollte ich jedoch nicht so schnell verwerfen. Die Sollbruchstellen mußten nur leichter angreifbar gemacht werden. Es war naheliegend, daß die Amide wie Carbonsäuren über Wasserstoffbrücken Dimere ausbilden. Hat man Diamide, so kann auf beiden Seiten Anlagerung stattfinden. Es bilden sich im festen Zustand polymere Strukturen aus. Die polymeren Strukturen „Wasserstoffbrücken-Polymere“ der Diamide sind in der Literatur noch nicht untersucht worden und sollten über Röntgenstruktur-Analyse charakterisiert werden. Am ehesten können die Eigenschaften (z.B. Löslichkeit) über die Selbstorganisation „Supramolekulare Chemie“<sup>77</sup> beschrieben werden. Sie weisen bei Raumtemperatur eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser auf, die durch ein thermodynamisches Gleichgewicht geregelt wird. Durch die geringe Löslichkeit wird die Substanz langsam und gleichmäßig abgebaut.

Die hergestellten Substanzen sollten routinemäßig durch  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR- und Massenspektren untersucht werden. Die Löslichkeit bei Raumtemperatur in Wasser soll bestimmt und mit bekannten Langzeitdüngern verglichen werden.

Anschließend sollen die Substanzen nach Darstellung größerer Mengen in Pflanzenversuchen hinsichtlich ihrer Verträglichkeit und Düngemittelwirkung untersucht werden. Ferner soll durch Mineralisationsversuche die Freisetzung des Stickstoffs untersucht werden.