



Mineral-Dünger

Katja Meisel, WS 01/02; Lisa Schmutzler, WS 16/17

Gliederung

1	Mineral-Stoffe beeinflussen pflanzliches Wachstum	2
2	Wichtige Bestandteile im Dünger	3
2.1	Stickstoff (N).....	3
2.2	Phosphor (P)	3
2.3	Kalium (K).....	4
2.4	Kalk (CaCO_3).....	4
2.5	Magnesium (Mg).....	4
3	Dünger-Herstellung am Beispiel Ammoniumnitrat.....	4
3.1	Haber-Bosch-Verfahren.....	4
3.2	Ostwald-Verfahren.....	4
3.3	Ammoniumnitrat	5
3.4	Komproportionierung von Ammoniumnitrat	5
3.5	Weitere wichtige stickstoffhaltige Mineral-Salze	5
3.5.1	Ammonium-Salze.....	5
3.5.2	Nitrat-Salze	5
4	Weitere Dünger	6
4.1	Phosphat-Dünger	6
4.2	Kali-Dünger	7
4.3	Kalk-Dünger	7
5	Ehemals kritische Einflüsse des Düngens.....	7
5.1	Nitrat-Anstieg im Grundwasser.....	7
5.2	Stickstoff- und Phosphat-Eintrag in Oberflächen-Gewässer.....	7
5.3	Gasförmige Stickstoff-Verluste	8
5.4	Cadmium in phosphathaltigen Düngemitteln.....	8
5.5	Anthropogener Einfluss des Düngens auf die Natur.....	8

Einstieg 1: Vor etwa 100 Jahren entstand das Sprichwort „Brot aus der Luft“, welches auf ein industrielles Verfahren, nämlich das Haber-Bosch-Verfahren, zurückzuführen ist. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, in dem es erstmals gelang, Luft-Stickstoff in Form von Ammoniak zu fixieren. Mit dem von Justus von Liebig entdeckten „Gesetz des Minimums“ gelang es somit, anorganische Dünger, also Mineral-Dünger, zu synthetisieren und somit die in der Industrialisierung gestiegene Bevölkerungsanzahl zu ernähren.

Einstieg 2: Am 21. September 1921 ereignete sich in einem Stickstoff-Werk der BASF in Oppau (heute ein Stadt-Teil von Ludwigshafen am Rhein) einer der schlimmsten Chemie-Unfälle Deutschlands. Das dort synthetisierte Ammoniumnitrat, welches vor und während des 1. Weltkriegs hauptsächlich für ANFO-Sprengstoffe (Ammonium Nitrate Fuel Oil – Gemisch aus Ammoniumnitrat mit Kohlenstoff-Trägern wie Diesel-Öl) genutzt wurde, galt als höchst explosiv. Nach dem Ersten Weltkrieg wurde dieses weiterhin mittels des Haber-Bosch-Verfahrens produziert. Es wurde mit Ammoniumsulfat vermischt, wobei die Mischung einen Anteil von mindestens 45% Ammoniumsulfat enthalten muss, da ein zu hoher Anteil an Ammoniumnitrat explosiv wäre. Das Gemisch wurde in Silos gelagert und als Düngemittel verkauft. Der Dünger in den Silos wurde steinhart, sodass dieser vor dem Versand kontrolliert gesprengt werden musste. Da am 21. September 1921 der Anteil des Ammoniumsulfats in der Mischung zu gering war, kam es zu einer heftigen Explosion, die einen Krater von 125 m Länge, 90 m Breite und 19 m Tiefe riss. Bei dem Unfall kamen 561 ums Leben, mehr als 2000 wurden verletzt.



Abb. 1: Der Explosionskrater des Oppauer Stickstoff-Werks [1]

1 Mineral-Stoffe beeinflussen pflanzliches Wachstum

Justus von Liebig, ein deutscher Chemiker und Agrar-Wissenschaftler, beschäftigte sich aufgrund der steigenden Bevölkerungszahl in den 19. Jahrhundert mit dem pflanzlichen Wachstum. Er fand heraus, dass in Abwesenheit eines Elements die Pflanze ihren Lebenszyklus nicht vollenden kann. Die Elemente werden in Makro-Nährelemente (N, P, K, Mg, Ca, S) sowie in Mikro-Nährelemente (Mo, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, B, Cl) eingeteilt. Keines dieser Elemente kann durch ein anderes ersetzt werden, somit kann auch nur ein fehlendes Element, egal in welcher Menge andere Elemente verfügbar sind, das Wachstum begrenzen. Somit ergibt sich das so genannte „Gesetz des Minimums“.



Abb. 2: Gesetz des Minimums: Jedes Element ist essenziell und kann nicht durch ein anderes ersetzt werden, somit kann jedes Element limitierend für das Wachstum einer Pflanze sein. Hat eine Pflanze beispielsweise nur sehr wenig Magnesium zur Verfügung, kann genau dieses Element das Wachstum begrenzen (hier durch das Minimum gekennzeichnet). [2]

2 Wichtige Bestandteile im Dünger

2.1 Stickstoff (N)

Hiermit ist NICHT das Element N₂ gemeint!

- Vorkommen in der Luft und in Form von Nitraten
- Lagerstätten von Kaliumnitrat auf der Hochebene von Chile
- Stickstoff dient dem pflanzlichen Wachstum sowie der Zellbildung, zudem wird dieses für die Protein- und Chlorophyll-Bildung benötigt
- Zufuhr im Boden in Form von Salpeter (Nitration) oder Ammoniumstickstoff (Ammoniumion)
- z. B. Kalkammonsalpeter (Gemisch von Ammoniumnitrat und Calciumcarbonat).

2.2 Phosphor (P)

Hiermit ist NICHT das Element P₄ gemeint!

- Vorkommen in Roh-Phosphaten (Apatit, Phosphorit) und in Derivaten der Phosphorsäure
- Lagerstätten in Afrika, Florida und im Nahen Osten
- Phosphor dient dem pflanzlichen Wachstum, da dieser in die DNA sowie in Lipide eingebaut wird und somit das Wachstum von kräftigen Wurzeln sowie die Entwicklung von Blättern, Blüten und Frucht-Ansätzen fördert
- Phosphor wird dem Boden in Form von Calcium- oder Ammoniumphosphaten zugeführt
- z. B. Thomas-Mehl ($\text{Ca}_5[\text{SiO}_4(\text{PO}_4)_2]$) (= $5 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$)

2.3 Kalium (K)

Hiermit ist NICHT das Element K gemeint!

- Vorkommen in Form von Kalium-Salzen (Chlorid, Nitrat, Sulfat), Bestandteil vieler Mineralien (Feldspat $M(AlSi_3O_8)$) und Gesteine (Granit, Hauptbestandteil: Kalifeldspat und Quarz)
- Lagerstätten in Straßfurt, Elsass, New Mexiko
- Kalium dient der Frucht-Ausbildung und Frucht-Reife, zudem sorgt dieses für die Stabilität der Zell-Wände (durch Optimierung des osmotischen Drucks in den Zellen)
- Zufuhr in Form von Salzen
- z. B. Kalimagnesia ($K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$) = Kaliummagnesiumsulfat, Gewinnung aus Kieserit-Lösung und Kaliumchlorid

2.4 Kalk ($CaCO_3$)

- Vorkommen in Mineralien und Gesteinen (Kalkstein, Marmor, Jura, Muschelkalk)
- begünstigt die Festigkeit der Pflanzen
- Kalk wirkt im Boden lockernd und keimtötend, er fördert die Zersetzung organischer Stoffe und neutralisiert die dabei entstehenden Säuren
- z. B. Kalkmergel ($CaCO_3$, wird aus natürlich vorkommenden Kalkgesteinen und anderen mineralischen Beimengungen gewonnen)

2.5 Magnesium (Mg)

Hiermit ist NICHT das Element Mg gemeint!

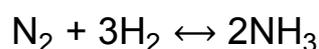
- Baustein des Chlorophylls
- dem Boden wird Magnesium in Form von Carbonaten, Sulfaten und Chloriden zugeführt
- z. B. Kaliummagnesiumsulfat

Neben den aufgezählten Elementen werden in den Pflanzen Spurenelemente wie z. B. Schwefel, Eisen, Mangan, Bor, Zink und Kupfer benötigt und sind unverzichtbar.

3 Dünger-Herstellung am Beispiel Ammoniumnitrat

3.1 Haber-Bosch-Verfahren

Obwohl der Hauptbestandteil der Luft Stickstoff (78,08 Vol.-%) ist, gelang es erst erstmals Anfang des 20. Jahrhunderts den deutschen Chemikern Fritz Haber und Carl Bosch Stickstoff aus der Luft zu fixieren. Der Luft-Stickstoff kann hierbei unter hohen Druck (250 - 350 bar) und hohen Temperaturen (450 - 550°C) sowie mit einem Katalysator (α -Eisen) mit Wasserstoff wie folgt reagieren:

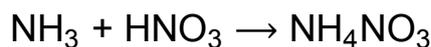


3.2 Ostwald-Verfahren

Aus dem bereits gewonnenen Ammoniak kann nun Salpetersäure über mehrere Schritte im Ostwald-Verfahren synthetisiert werden. Hierbei wird das im Haber-Bosch-Verfahren hergestellte Ammoniak zu Salpetersäure (HNO_3) oxidiert.

3.3 Ammoniumnitrat

Durch die Reaktion von Ammoniak mit Salpetersäure entsteht Ammoniumnitrat:



$$\Delta_R H = -146 \text{ kJ/mol (stark exotherm)}$$

3.4 Komproportionierung von Ammoniumnitrat

Experiment: Komproportionierung von Ammoniumnitrat

Material:

- Brenner, Feuerzeug
- Reagenzglas
- Reagenzglas-Klammer
- Spatel

Chemikalien:

- **Ammoniumnitrat**

CAS-Nr.: 6484-52-2



Achtung

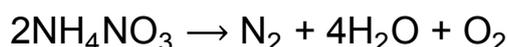
H272, H319

P210, P220, P280, P370+P378, P305+P351+P338

Durchführung: Das Reagenzglas wird mit Hilfe des Brenners stark erhitzt. Direkt im Anschluss wird eine Spatelspitze Ammoniumnitrat in das Reagenzglas gegeben.

Beobachtung: Das Ammoniumnitrat reagiert sofort heftig nach Zugabe in das Reagenzglas.

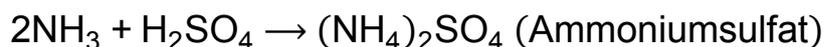
Interpretation:



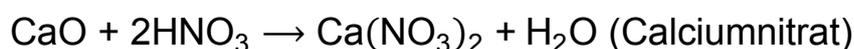
Bei der Reaktion handelt es sich um eine Komproportionierung, das bedeutet, dass das Stickstoff-Atom des Nitrat-Ions (NO_3^- , Oxidationszahl +5) das Stickstoff-Atom des Ammoniumions (NH_4^+ , Oxidationszahl -3) oxidiert. Dabei entsteht elementarer Stickstoff (N_2 , Oxidationsstufe 0).

3.5 Weitere wichtige stickstoffhaltige Mineral-Salze

3.5.1 Ammonium-Salze



3.5.2 Nitrat-Salze



Experiment: Qualitativer Nachweis von Ammonium-Salzen (Kreuz-Probe)

Material:

- 2 Uhrgläser, d= 60 mm
- Indikator-Papier
- Pipette
- Spatel

Chemikalien:

- **Ammoniumnitrat**
CAS-Nr.: 6484-52-2
  Achtung
H272, H319
P210, P220, P280, P370+P378,
P305+P351+P338
- **Natronlauge**
c= 2 mol/L
CAS-Nr.: 1310-73-2
 Gefahr
H290, H314
P280, P305+P351+P338, P308+310
- **VE-Wasser**

Durchführung: In das erste Uhrglas wird ein Spatel voll Ammoniumnitrat gegeben. Das erste Indikatorpapier wird mit destilliertem Wasser angefeuchtet und in das Innere des zweiten Uhrglases geklebt. Zur Kontrolle wird ein weiteres Indikatorpapier senkrecht zum ersten Indikatorpapier auf die äußere Seite des Uhrglases geklebt, sodass sich ein Kreuz ergibt. Mit der Pipette wird anschließend etwas NaOH auf das Ammoniumnitrat im ersten Uhrglas getropft. Das Uhrglas wird sofort mit dem zweiten Uhrglas abgedeckt.

Beobachtung: Das innere Indikator-Papier färbt sich blau.

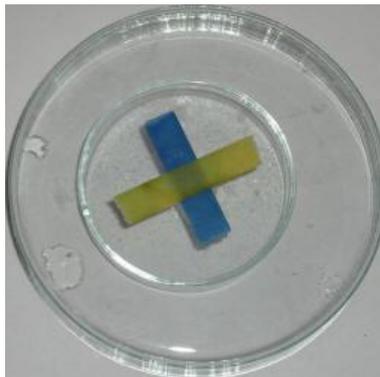
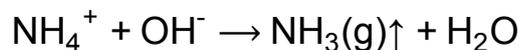


Abb. 3: Ergebnis der Kreuzprobe. Die blaue Färbung des Indikators beruht auf dem Nachweis der Ammonium-Ionen. [3]

Interpretation:



Bei der Reaktion des Ammoniumnitrats mit der Natronlauge entsteht ein Ammoniak-Gas, welches durch das zweite Uhrglas aufgefangen wird. Dabei färbt sich das innere Indikator-Papier blau, da es sich bei dem Ammoniak-Gas um ein basisches Gas handelt. Das zweite Indikator-Papier dient hierbei als Negativ-Probe, um zu verhindern, dass ein basisches Gas von außen das innere Indikatorpapier gefärbt hat.

4 Weitere Dünger

4.1 Phosphat-Dünger

Da tertiäre Phosphate schwer löslich sind, müssen diese in sekundäre oder primäre Phosphate umgewandelt werden. Um das Umwandeln zu ermöglichen, gibt es im Wesentlichen drei Möglichkeiten:

- **Mahlen:** Die Vergrößerung der Gesamtoberfläche erhöht die Löslichkeit im Boden (die so behandelten Phosphate kommen als so genanntes Hyperphosphat in den Handel)
- **Säure-Zugabe:** Durch die Zugabe von Säuren werden tertiäre Rohphosphate in primäre Rohphosphate umgesetzt
- **Glühen:** Beim Erhitzen des Rohphosphates auf etwa 1300 °C werden sekundäre in tertiäre Phosphate umgesetzt

4.2 Kali-Dünger

Um Kali-Dünger zu erhalten, werden die Kali-Rohsalze fein gemahlen. Anschließend wird mithilfe des Heißlöse- bzw. Flotationsverfahrens (Aufbereitungsverfahren für Erze, Kohle, Salze) oder auf elektrostatischem Wege Kaliumchlorid und Kieserit (Magnesiumsulfat) von den Rohsalzen getrennt. Je höher der Kaliumgehalt im Düngemittel sein soll, desto mehr Neben-Bestandteile müssen entfernt werden.

4.3 Kalk-Dünger

Die Herstellung erfolgt durch das Mahlen oder Brennen des Kalkes. Einige Kalk-Dünger sind gleichzeitig auch Magnesium-Dünger, da das Rohmaterial bestimmte Mengen an Magnesium erhält.

5 Ehemals kritische Einflüsse des Düngens

5.1 Nitrat-Anstieg im Grundwasser

- Anstieg des Wasser-Verbrauchs pro Person pro Tag
- Bewirtschaftungsmethoden der Landwirtschaft (z. B. Spezialisierung im Sonderkulturanbau, Überdüngung)
- Zunahme der Stickstoff-Erträge aus der Atmosphäre (z. B. Emissionen aus Landwirtschaft, Industrie, Haushalt)

5.2 Stickstoff- und Phosphat-Eintrag in Oberflächen-Gewässer

- durch Oberflächen-Erosion wird Phosphat in Gewässer gespült. Das führt oft zu Eutrophierung (Anreicherung der Gewässer mit gelösten Nährstoffen, sodass das pflanzliche Wachstum in den Gewässern angeregt wird, was dazu führt, dass das Wasser sauerstoffärmer wird)
- Direkteinleitung
- Atmosphäre
- Grundwasser

Phosphoreinträge der Fließgewässer der BRD (stand 1987)

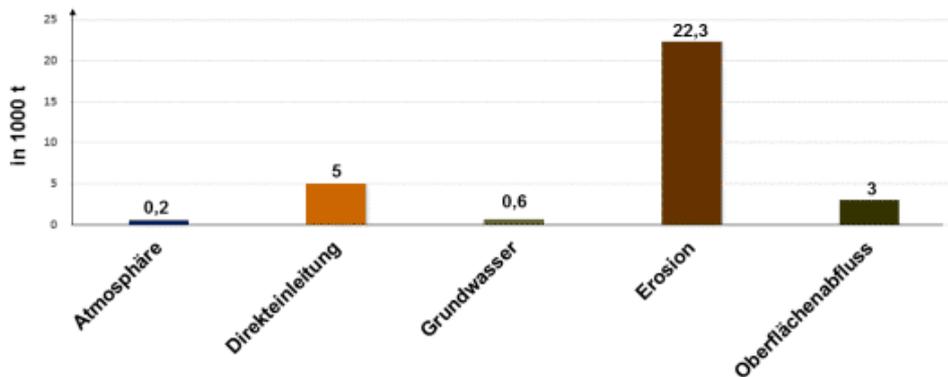


Abb. 4: Phosphor-Einträge in der BRD: Dargestellt sind die Phosphor-Einträge der Fließgewässer der BRD (stand 1987). Allein durch Erosion gelangen 22.300 t Phosphor in die Fließgewässer. Weitere Gründe für den Phosphor-Eintrag waren Direkteinleitung (5.000 t), Oberflächen-Abfluss (3.000 t), das Grundwasser (600 t) und die Atmosphäre (200 t).

5.3 Gasförmige Stickstoff-Verluste

- durch Vieh-Haltung gelangt Ammoniak in Form von Gas in die Atmosphäre
- durch Denitrifikation (Prozess, bei dem bestimmte Bakterien und Bodenpilz-Arten Nitrat zu molekularem Stickstoff umsetzen, der dann in die Luft entweicht) entsteht Lachgas (N_2O). Lachgas ist ein Treibhaus-Gas und wirkt sich negativ auf den Klimawandel aus

5.4 Cadmium in phosphathaltigen Düngemitteln

- ist ein in fast allen Böden vorkommendes Schwermetall, das sich bei Mensch und Tier in der Nebennieren-Rinde anlagert und so zu Gesundheitsschäden führt (Cadmium ist in kleinsten Mengen giftig)

5.5 Anthropogener Einfluss des Düngens auf die Natur

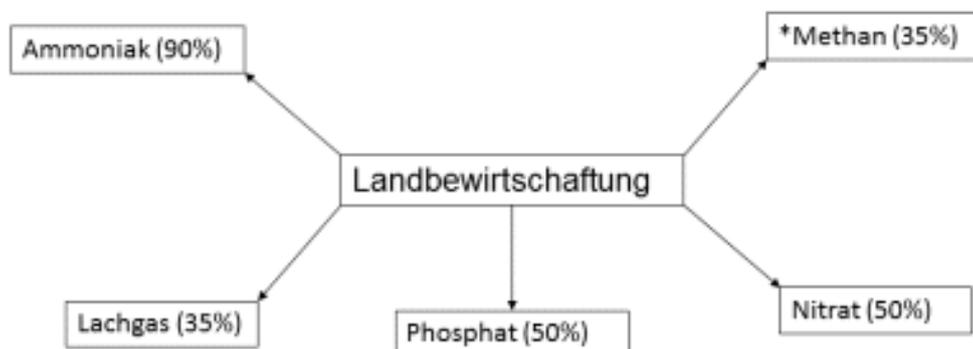


Abb. 5: Prozentuale Anteile der durch die Landwirtschaft entstehenden anthropogenen Einflüsse durch Düngung auf die Ammoniak-, Methan-, Lachgas-, Phosphat- und Nitratemissionen.

* Methan gelangt in erster Linie durch Viehhaltung in die Atmosphäre

Zusammenfassung: Mineral-Dünger tragen zum pflanzlichen Wachstum bei, wenn jedes Makro- und Mikro-Nährelement in ausreichender Menge verfügbar ist. Die verschiedenen Elemente haben in der Pflanze häufig unterschiedliche Funktionen und beeinflussen das Wachstum auf unterschiedliche Art und Weise. Mit Hilfe des Haber-Bosch-Verfahrens und anderen chemischen Verfahren ist es heute möglich, verschiedenste Düngemittel zu synthetisieren. Anhand der früheren und teilweise auch heutigen aufkommenden Probleme durch die Überdüngung sollten stets die Empfehlungen der Hersteller sowie die Ergebnisse der Boden-Analyse berücksichtigt werden.

Abschluss 1: *Durch die Möglichkeit, mehr Lebensmittel aufgrund des Haber-Bosch-Verfahrens bzw. dem Wissen über den Nährstoff-Bedarf von pflanzlichem Wachstum zu produzieren, ist es heutzutage möglich, bessere Lebensverhältnisse zu schaffen. Trotzdem sollte vor allem beim Umgang mit Düngemitteln genau auf die eingesetzte Menge geachtet werden, um somit die Negativ-Folgen der Überdüngung zu vermeiden.*

Abschluss 2: *Obwohl die Vergangenheit gezeigt hat, dass hinter einigen Bestandteilen von Mineral-Düngern eine Gefahr stecken kann (z. B. Ammoniumnitrat), wurde ebenso auch die Wichtigkeit der Düngemittel deutlich. Für die Zukunft ist es deshalb wichtig, eine adäquate Alternative für die gefährlichen Inhaltsstoffe in Mineral-Düngern zu finden, sodass das pflanzliche Wachstum weiterhin gefördert werden kann.*

Quellen:

1. https://de.wikipedia.org/wiki/Explosion_des_Oppauer_Stickstoffwerkes#/media/File:Nahaufnahme_Krater_Oppau_1921_1b.jpg; (17.07.17).
2. <https://de.wikipedia.org/wiki/Minimumgesetz#/media/File:Minimum-Tonne.svg>; (17.07.17)
3. https://de.wikipedia.org/wiki/Kreuzprobe_%28Chemie%29#/media/File:Kreuzprobe.jpg; (17.07.17).
4. Holleman, A.F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 81. - 90. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin - York, 1976
5. Hermann, H.: Grundstufe Agrarwirtschaft, 3. Aufl., BLV Verlagsgesellschaft GmbH München, 1988
6. Sturm H., Buchner A., Zerulla W.: Gezieltes Düngen, DLG-Verlags-GmbH Frankfurt am Main, 1994
7. BASF Aktiengesellschaft: Chemie in der Landwirtschaft, Verlag Wissenschaft und Politik Köln, 1980
8. Kali und Salz AG: Düngung aktuell, Mohndruck Gütersloh, 1986
9. Riedel, E., Janiak, C.: Anorganische Chemie, 8. Aufl., DeGruyter, Berlin 2011
10. http://www.chemie.de/lexikon/Explosion_des_Oppauer_Stickstoffwerkes.html; (17.07.17)
11. <http://www.chemie.de/lexikon/Komproportionierung.html>; (17.07.2017)
12. http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_nh4so.html; (17.07.2017)
13. <https://www.flowgrow.de/naehrstoffe/dungeformen-und-deren-auswirkungen-auf-das-pflanzenwachstum-t6509.html>; (17.07.2017)
14. http://www.ur.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-pfizer/medien/data-demo/2011-2012/ws2011-2012/d_nger_mpjk.pdf; (17.07.2017) (Quelle verschollen, 03.08.2020)
15. <http://www.seilnacht.com/Lexikon/Duengem.htm>; (17.07.2017)