

Zur Kalkwirkung von Phosphatdüngemitteln

R. Gutser und A. Amberger

Institut für Pflanzenernährung, TU München-Weihenstephan, 8050 Freising

Eingegangen: 23.2.1981

Angenommen: 25.7.1981

Zusammenfassung – Summary

Zur Prüfung der basischen Wirksamkeit von Thomas-, Rhenania-, Superphosphat, Hyperphos und Novaphos wurden vergleichende Untersuchungen in Modell-, Gefäß- und langjährigen Feldversuchen durchgeführt. Als Kriterium diente die Veränderung des pH-Wertes und der Basensättigung der Böden. Die basische Wirkung ergibt sich zum einen aus der rein chemischen Reaktion (Oxide, Hydroxide, Carbonate, Silikate der Alkali- und Erdalkalibestandteile sowie Ca-Phosphate) und zum anderen aus der physiologischen Reaktion (unterschiedliche Aufnahme von P und Ca durch die Pflanzenwurzel im Austausch gegen HCO_3^- und H^+ -Ionen).

Hyperphos zeigt im Gegensatz zu Thomasphosphat und Rhenaniaphosphat eine geringe, rein chemisch bedingte Kalkwirkung; Superphosphat und Novaphos wirken chemisch sauer. Unter Pflanzenwuchs steigt die Kalkwirkung sämtlicher P-Dünger, insbesondere aber die von Hyperphos an. Auf sauren bis schwach sauren Böden (Feld- und Gefäßversuch) erreichte Hyperphos auf Basis Gesamt-Phosphat etwa die Hälfte der basischen Wirkung von Thomasphosphat, während Super- und Novaphos nur eine schwach positive Wirkung brachten.

Die Kalkwirkung der P-Dünger steht in unmittelbarem Zusammenhang mit deren Löslichkeit bzw. P-Wirksamkeit unter den jeweiligen Standortbedingungen (pH-Wert). Auf kalkbedürftigen (pH 4.5–5.5), P-armen Lehm Böden (Gefäßversuch) ergaben Thomas-, Rhenaniaphosphat und Hyperphos mit \varnothing 50 kg CaO/100 kg Dünger einen annähernd gleichhohen Kalkwert deutlich vor Novaphos (10–20 kg) und Superphosphat (0–10 kg).

Basic effect of phosphorus fertilizers

To test the basic effects of Thomas slag (Basic slag), Rhenaniaphosphate, Superphosphate, Hyperphos (soft rockphosphate) and Novaphos (partly water soluble phosphate), model, pot and longterm field trials were carried out. Changes in soil pH and base saturation served as a measure of the basic effect. The basic effect results from chemical reaction (oxides, hydroxides, carbonates and silicates of alkali- and earth alkali components as well as Ca-phosphates) and physiological reaction (different uptake of P and Ca by plant roots in exchange with HCO_3^- and H^+).

In contrast to Thomas slag and Rhenaniaphosphate the basic effect of Hyperphos due to chemical reaction is small; Superphosphate and Novaphos both have a chemically acidic reaction. Plant growth increased the basic effect of all fertilizers, especially of Hyperphos. On acid and weakly acid soils (field and pot trials), Hyperphos achieved about the half effect of Thomas slag expressed on a total phosphate basis whereas the effects of Superphosphate and Novaphos were only poor.

The basic effect of P-fertilizers is directly associated with their solubility and P-effectiveness depending on particular soil conditions (pH). In a pot trial using loamy soils with a requirement for lime and small requirement for phosphorus, Thomas slag, Rhenaniaphosphate and Hyperphos showed nearly the same basic effect (50 kg CaO per 100 kg fertilizer). This value contrasts with the much lower figures for Novaphos (10–20 kg) and Superphosphate (0–10 kg).

Einleitung

Im Gegensatz zu Kalkdüngemitteln lassen sich basisch wirksame Bestandteile von Phosphatdüngemitteln durch chemische Analysen allein nur teilweise ermitteln. Die üblicherweise benutzte Titrationsmethode mit Salzsäure ist ungeeignet, da Ca-Phosphatlösungen Puffersysteme darstellen. *Sluijsmans* (1961, 1970) schlägt für die Ermittlung des Kalkwertes eine Formel vor, nach der die in den Düngemitteln enthaltenen Kationen und Anionen in äquivalenten Mengen CaO positiv bzw. negativ berücksichtigt werden. Die Kalkwirkung von P-Düngern hängt aber unserer Meinung nach auch von deren Löslichkeit und P-Wirksamkeit unter verschiedenen Standortbedingungen ab. Dem Thomas- und Rhenaniaphosphat werden allgemein basisch wirksame Bestandteile, entsprechend 40–45 % CaO (*Kalkdienst* 1965; *Bärmann* 1978), dem wasserlöslichen Superphosphat hingegen keine Kalkwirkung zugeschrieben. Die Beurteilung des Kalkwertes von Hyperphos schwankt zwischen 7 % (*Kalkdienst* 1965) und 25 % CaO (*Schmitt* und *Jungermann* 1960); nach *Hugenroth* und *Meyer* (1978) liegt die Kalkwirkung der Rohphosphate zwischen dem Gehalt an carbonatischem und Gesamt-Ca und hängt von der Auflösungs- und Umwandlungsgeschwindigkeit der Phosphatpartikel ab.

Zur Ermittlung der basischen Wirksamkeit von Düngemitteln sind sowohl chemische Untersuchungen der Düngemittel als auch Pflanzenversuche unter definierten Standortverhältnissen mit entsprechenden Bodenuntersuchungen notwendig. Als gutes Kriterium dient die Veränderung des pH-Wertes (aktuelle Azidität) und der Basensättigung.

Unter diesem Aspekt haben wir langjährige P-Versuche auf verschiedenen Standorten um Weihenstephan (*Amberger* und *Gutser* 1976 mit weiteren Literaturangaben) ausgewertet. In den Modellversuchen sollte ferner die chemisch bedingte Kalkwirkung, in den Gefäßversuchen der Einfluß von Bepflanzung und Mineralstoffperkolation auf die basische Wirkung verschiedener P-Formen erarbeitet werden.

Versuchsdurchführung und Methodik

1. Feldversuche:

Die wichtigsten Daten enthält Tab. 1 (siehe nächste Seite).

2. Modellversuche in Kleingefäßen ohne Bepflanzung (600 g Boden/Gef.)

P-Formen:	Thomasphosphat, Hyperphos, Rhenaniaphosphat, Novaphos, Superphosphat - Vergleichskalk: CaCO ₃ (technisch)
Boden:	a) tertiärer Sand pH 5.0 b) toniger Lehm pH 5.3
Düngergabe (g/Gef.):	Boden a) 0.2/0.4/0.8/1.2/1.6 b) 1.5/3 / 6 / 9 / 12
Bodenfeuchte:	80 % der max. Wasserkapazität

Tabelle 1: Angaben zu den langjährigen P-Formenversuchen**Table 1:** Data from long-term trials with P-fertilizers

Angaben über	Pettenbrunn	Weihenstephan	Hohenbachern
Bodentyp	Pseudogley	Braunerde	Braunerde
Ausgangsmaterial	Lößlehm über tL	Lößlehm	Lößlehm
Ton/Schluff (%)	22/66	25/59	17/69
Versuchsbeginn	1953	1955 (= letzter Abschnitt)	1969
P-Formen:	Hyperphos Thomasphosphat	Hyperphos Thomasphosphat Superphosphat Rhenaniaphosphat u.a.	Hyperphos Thomasphosphat Superphosphat
mittlere P-Gabe: (kg Ges. P ₂ O ₅ /ha)	50/100	74	105
Ausgangs-pH (Krumme)	4.8	6.0	5.6
Literatur	Amberger et al. 1971, Gutser u. Amberger, 1971, Amberger u. Gutser 1976		
Witterungsdaten	ϕ	800 mm Jahresniederschlag 7.7 °C Jahrestemperatur	

3. Versuche mit Mitscherlich- und Kick-Brauckmann-Gefäßen (ohne und mit Bepflanzung):

a) Mitscherlichgefäße ohne Perkolat (1971/72)

- Boden: stL, pH_{KCL} = 4.7
4 mg CAL-P₂O₅/100 g Boden
- Düngung: NKMg optimal
1971 Gründüngung: Hafer (ca. 105 g Trockensubst.)
4.0 g P₂O₅/Gefäß - Basis: Gesamt P₂O₅
- P-Formen: Hyperphos, Thomasphosphat, Rhenaniaphosphat,
Superphosphat, Novaphos
- Versuchsfrucht: 1972 Weidelgras (7 Schnitte)

b) Kick-Brauckmann-Gefäße mit simulierter Perkolat (1973/74)

- Böden: a) tL pH_{CaCl₂} = 4.8 - 2 mg CAL-P₂O₅/100 g Boden
b) uL pH_{CaCl₂} = 6.9 - 1 mg CAL-P₂O₅/100 g Boden
- Düngung: NKMg optimal
3.0 g P₂O₅/Gefäß - Basis: Gesamt - P₂O₅
- P-Formen: Hyperphos, Thomasphosphat, Rhenaniaphosphat,
Superphosphat, Novaphos
- Versuchsfrüchte: Grünhafer + Grünsef
- Perkolat: je Versuchsjahr 2 × nach jeder Ernte
(Ø 1.3 l Perkolat/Gefäß ≙ 40 mm)

4. Methodik

pH-Messung im Boden 1 h nach Zugabe des Lösungsmittels (m KCl bzw. 0.01 m CaCl₂)
Boden/Extraktionsmittel = 1:2

Kationenaustauschkapazität und Basensättigung:

Methode *Mehlich* II (Methodenbuch *VDLUF*A, I, 1955, Seite 59): = „potentielle Austauschkapazität“

Austauschkapazität = T-Wert \triangleq AK_{pot}

austauschbare Basen = S-Wert \triangleq Σ Ca + Mg + K + Na

Basensättigung (V-Wert = BS_{pot}) in % $\frac{\Sigma (Ca+Mg+K+Na)}{AK_{pot}} \times 100$

NH₄Cl-Extraktion (*Schwertmann* et al. 1976): = „effektive Austauschkapazität“

AK_{eff} = Σ Ca+Mg+K+Na+Mn+Al; BS_{eff} entsprechend s.o.

Bestimmung der Kationen durch Flammenphotometrie bzw. Atomabsorptionsspektrometrie, Al photometrisch mit Aluminon; Untersuchung der Düngemittel nach den Methoden *VDLUF*A (Methodenbuch II, 1973); Bestimmung der säure- (2n HCl (Ca, Mg, Na) oder H₂SO₄ (Cl)) bzw. wasserlöslichen Nebenbestandteile (SO₄) nach 30-minütigem Schütteln (1 Teil Düngemittel : 100 Teile Lösemittel). Das freie Calciumcarbonat im weicherdigen Rohphosphat wurde nach der Methode von *Silverman* et al. (1952) mit 0.5 n Triammoniumcitrat ermittelt.

Ergebnisse

1. Basische Wirksamkeit in langjährigen Feldversuchen

Die langjährige Anwendung von Thomasphosphat und Hyperphos führte übereinstimmend zu einem deutlichen Anstieg des pH-Wertes in der Krume gegenüber der Kontrollparzelle (Abb. 1).

Die basische Wirksamkeit von Rhenaniaphosphat (Weihenstephan) liegt etwa zwischen der von Hyperphos und Thomasphosphat. Superphosphat zeigte keine nennenswerte pH-verändernde Wirkung (Weihenstephan und Hohenbachern). Der durch Thomasphosphat bedingte pH-Anstieg ist etwa doppelt so hoch wie durch Hyperphos (s. a. Tab. 2). Dieses Ergebnis resultiert aus den je Flächeneinheit verabreichten Düngermengen; d. h. auf Basis Gesamphosphat wurden etwa doppelt so hohe Mengen Thomasphosphat wie Hyperphos appliziert.

Die Düngung mit Thomasphosphat bzw. Hyperphos erhöhte auch die Bodenreaktion des Unterbodens (Tab. 2), ersichtlich im Versuch Weihenstephan. Da die H-Ionen der Bodenlösung aber im Gleichgewicht stehen mit den austauschbaren H- und Al-Ionen des Sorptionskomplexes, vermittelt auch die Menge an austauschbaren Kationen absolut bzw. relativ (in % der Gesamtaustauschkapazität) ein Maß für die basische Wirksamkeit der P-Dünger. Auch der „Kalkbedarf nach *Schachtschabel*“ (1951) reflektiert die unterschiedliche basische Wirkung von Thomasphosphat, Hyperphos und Superphosphat auf allen Standorten. Die P-Düngung bewirkt in der Regel einen Anstieg der Sorptionska-

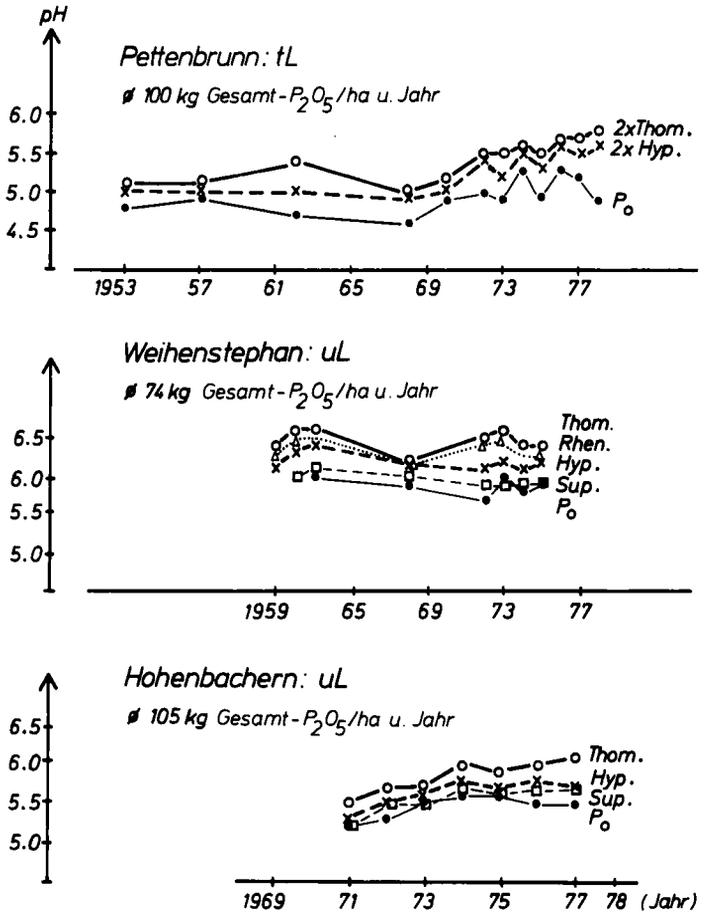


Abbildung 1: Veränderung der pH-Werte durch P-Formen in langjährigen P-Feldversuchen
Figure 1: Change of soil pH brought about by P-fertilizers in long-term field trials

pazität (T-Wert = AK_{pot}) gegenüber P_0 , in erster Linie wohl zurückzuführen auf eine Zunahme an organischer Substanz infolge düngungsbedingter stärkerer Durchwurzelung des Bodens. Mehr als die Summe an austauschbaren Basen ($\Sigma (Ca+Mg+K+Na)$), gibt die Basensättigung (V-Wert) eine brauchbare Aussage für eine vergleichende Beurteilung der basischen Wirkung der P-Dünger: Thomasphosphat erzielte stets den deutlichsten Anstieg der Basensättigung (BS_{pot} bzw $\Sigma (Ca+Mg+K+Na)_{eff}$ in % von AK_{pot}) in der Bodenschicht von 0-50 cm; Hyperphos zeigte eine ähnlich gute Wirkung. Auf dem Standort Weihenstephan wies auch Superphosphat einen gewissen Anstieg der Basensättigung auf, wengleich die Werte für die effektive Austauschkapazität hinter den Vergleichsphosphaten zurückblieben. Da die effektive Basensättigung in sämtlichen Varianten und Tiefen 100 % betrug (also kein austauschbares Al und Mn), konnte dieses Kriterium für die Bewertung der Kalkwirkung nicht herangezogen werden.

Tabelle 2: Kalkwirkung verschiedener P-Dünger in langjährigen Feld-Versuchen
Table 2: Basic effect of different P-fertilizers in longterm field trials

Boden	pH _{CaCl₂}	Kalkbedarf dt CaO/ha (pH 7.0)	Sorptions nach Mehlich			NH ₄ Cl-austauschb.*			
			T-Wert mval/100 g Boden	S-Wert %	V-Wert %	Ca mval/100 g Boden	Mg %	Σ (Ca+Mg+K+Na) % v. T-Wert	
Pettenbrunn – Probenahme Herbst 1978									
0–25 cm Tiefe									
P ₀	5.0	29	14.9	9.2	62	7.2	2.2	10.3	69
1x Hyperph.	5.3	23	15.0	10.0	66	7.8	2.2	10.8	72
1x Thomasph.	5.5	17	15.3	10.2	66	8.5	2.2	11.5	75
2x Hyperph.	5.5	17	15.9	11.0	69	9.1	2.1	12.0	76
2x Thomasph.	5.8	17	15.8	11.4	72	9.3	2.2	12.2	77
25–50 cm Tiefe									
P ₀	5.3	23	18.4	13.9	76	8.9	2.6	11.9	65
1x Hyperph.	5.3	17	18.7	16.1	86	11.4	5.7	–	–
1x Thomasph.	5.3	23	18.1	13.8	76	10.2	4.6	15.3	84
2x Hyperph.	5.2	17	18.6	14.5	80	10.2	5.1	15.7	87
2x Thomasph.	5.5	17	18.4	14.1	77	9.8	4.3	14.5	79
50–75 cm Tiefe									
P ₀	5.1	17	18.7	14.8	79	8.5	5.9	14.7	78
1x Hyperph.	5.2	23	20.4	16.5	81	10.4	6.6	17.3	85
1x Thomasph.	5.4	23	19.1	14.8	79	9.8	5.8	16.0	84
2x Hyperph.	5.2	23	20.7	16.6	80	10.0	6.7	17.1	83
2x Thomasph.	5.3	17	19.8	15.9	80	10.0	6.5	16.9	85
Weihenstephan – Probenahme Herbst 1974									
0–25 cm Tiefe									
P ₀	5.8		13.9	10.9	78	9.1	1.2	10.8	77
Superph.	5.9	17	15.2	12.4	82	11.4	1.8	13.7	89
Thomasph.	6.4	6	16.0	13.8	86	13.0	2.0	15.4	96
Hyperph.	6.1	12	14.9	12.1	81	11.8	1.8	14.0	93
25–50 cm Tiefe									
P ₀	6.0	6	15.8	13.1	83	12.3	2.9	15.5	98
Superph.	6.0	12	16.1	13.3	83	11.4	2.3	14.0	87
Thomasph.	6.4	6	15.4	13.5	87	11.4	2.6	14.3	92
Hyperph.	6.2	6	15.2	12.7	82	11.1	2.3	13.7	91
Hohenbachern – Probenahme Herbst 1976									
0–25 cm Tiefe									
P ₀	5.6	17	11.2	7.4	66	5.4	1.4	7.3	64
Thomasph.	5.9	12	11.1	8.2	74	6.7	1.5	8.7	78
Superph.	5.6	17	11.7	8.0	68	6.7	1.4	8.7	74
Hyperph.	5.7	17	11.3	8.1	72	6.9	1.6	8.9	79

*BS_{eff} durchwegs = 100%

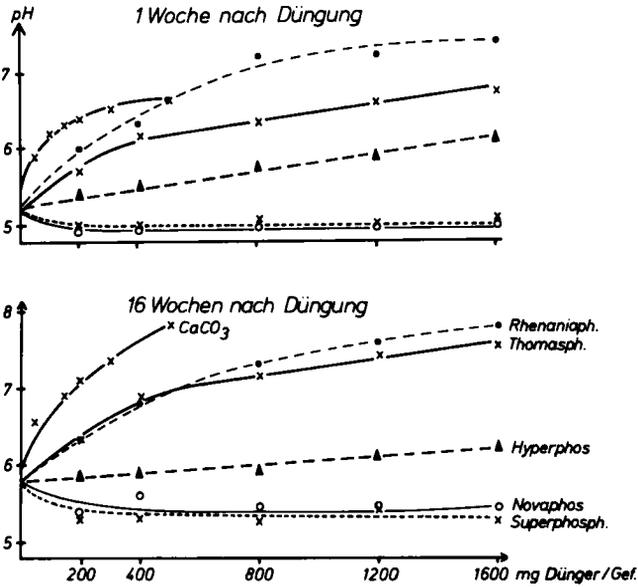


Abb. 2a

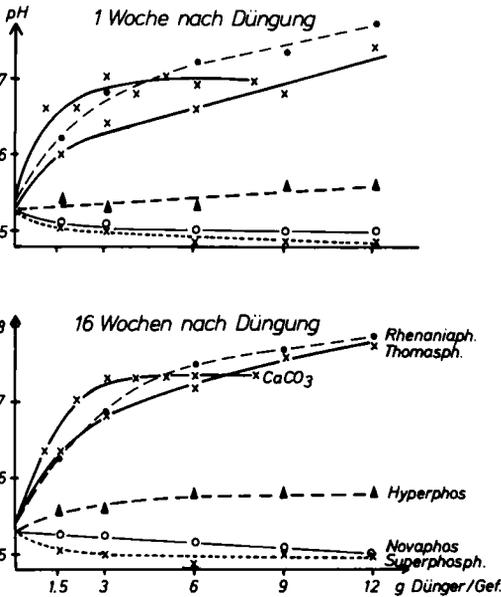


Abb. 2b

Abbildung 2: pH-Veränderung im Boden durch P-Formen - Modellversuch

Figure 2: Change of soil pH resulting from P-fertilizers - model trial

- a. S, pH 5.2 600 g Boden/Gefäß 75 % WK
- b. tL, pH 5.3 600 g Boden/Gefäß 75 % WK

2. Basische Wirksamkeit in Modellversuchen ohne Bepflanzung

In Neubauergefäßen wurde die chemische Wirkung verschiedener P-Formen auf den pH-Wert zweier Böden im Verlaufe von 1–16 Wochen (ohne Bepflanzung) geprüft (Abb. 2).

Auf beiden Böden erzielten Rhenania- und Thomasphosphat einen schnellen und nachhaltigen pH-Anstieg, deutlich vor dem weicherdigen Rohphosphat; dagegen zeigten Novaphos und insbesondere Superphosphat einen geringen pH-Abfall als Folge der sauren Wirkung des primären Calciumphosphates und möglicherweise noch vorhandener Reste von Aufschlußsäure.

Um einen pH-Wert von pH 6.5 zu erreichen (ca. 16-wöchige Einwirkungszeit) wurden für Sand (600 g) etwa 0.26 g Rhenania- oder Thomasphosphat bzw. 0.075 g CaCO_3 , für tonigen Lehm (600 g) etwa 2 g dieser P-Dünger bzw. 1.2 g CaCO_3 benötigt; der chemisch bedingte Kalkwert beider P-Formen errechnet sich damit zwischen 16 (S) und 34 (tL) kg $\text{CaO}/100$ kg Dünger. Das Neutralisierungsvermögen von Hyperphos ist hingegen bedeutend geringer; eine Aufkalkung auf pH 6.5 war selbst durch extrem hohe Mengen nicht zu erreichen.

3. Basische Wirksamkeit in Gefäßversuchen mit und ohne Bepflanzung bzw. Perkolation

Zum Unterschied von den vorausgegangenen Modellversuchen mit gleichen Düngermengen wurden in den folgenden Gefäßversuchen gleiche Phosphatmengen (Basis: Gesamt- P_2O_5) appliziert.

a) In der ersten Versuchsreihe ohne Perkolation (Tab. 3) zeigten Thomasphosphat und Rhenaniaphosphat vor Hyperphos auf einem sauren Lehm (stL) unter Weidelgras eine deutlich bessere Kalkwirkung, gemessen an der pH-Veränderung des Bodens, als die mit Säure aufgeschlossenen Phosphate.

Tabelle 3: Kalkwirkung verschiedener P-Formen im Gefäßversuch ohne Perkolation

Tabelle 3: Basis effect of different P-fertilizers in a pot trial without percolation

Boden : stL, pH 4.7, 4 mg $\text{CAL-P}_2\text{O}_5/100$ g Boden

Düngung (1971) : 4.0 g Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Gef}$.

P-Form	pH_{KCl}		Untersuchungen im Boden					Ca-Sättigung %	Ertrag P-Entzug	
	Herbst		Sorption nach Mehlich						7 Schnitte	
	1972	1973	T-Wert	S-Wert	Ca	Mg	V-Wert		Weidelgras (1972)	
			mval / 100 g Boden					(g TS/	(mg P/	
								Gef)	Gef)	
P_0	4.7	4.7	10.8	7.4	5.4	1.3	69	50	40	69
Hyperphos	5.5	5.3	12.0	9.6	7.1	1.3	80	59	128	446
Thomasphosphat	6.0	5.7	12.7	10.3	8.7	1.2	81	69	132	498
Rhenaniaphosphat	5.9	5.3	12.2	9.3	7.2	1.2	76	59	138	460
Superphosphat	5.1	5.0	12.6	9.1	7.4	1.3	72	59	148	500
Novaphos	5.2	4.9	11.8	8.7	7.0	1.3	74	59	127	432

$\text{GD}_5\%$ 11 37

Die P-Düngung bewirkte allgemein einen deutlichen Anstieg der Sorptionskapazität und der Basensättigung (V-Wert); Thomasphosphat erhöhte die Ca-Sättigung und zusammen mit Hyperphos auch die gesamte Basensättigung (V-Wert) am deutlichsten. Neben einer guten P-Wirkung zu Weidelgras zeigten somit sämtliche P-Dünger eine mehr oder weniger gute Kalkwirkung. Zum Unterschied von den Ergebnissen der Modellversuche ohne Pflanzen war eine gute P-Wirkung – insbesondere für das weicherdeige Rohphosphat – im Pflanzenversuch gekoppelt mit einer guten basischen Wirksamkeit („physiologische Kalkwirkung“). In abgeschwächter Form gilt diese Feststellung auch für die beiden P-Formen mit Säureaufschluß.

b) In einem weiteren Gefäßversuch mit simulierter Perkolation zeigten alle Phosphatdüngemittel zu Grünhafer und Grünsenf eine sehr gute P-Wirkung (Erträge, P-Entzüge, Tab. 4) und eine deutlich geringere Mineralstoffauswaschung (Ausnahme Sulfat nach Düngung mit Superphosphat bzw. Novaphos). In der Reihe „ohne Bewuchs“ bewirkten

Tabelle 4: Mineralstoffauswaschung nach Düngung mit verschiedenen P-Formen im Gefäßversuch

Table 4: Leaching of minerals after fertilizing with different P-forms in pot trials

Boden : stL, pH 4.8, 2 mg CAL-P₂O₅/100 g
Düngung (1973) : 3.0 g Gesamt-P₂O₅/Gef.

P-Form	Mineralstoffauswaschung 1973/74 – mval/Gef.								1973/74	
	ohne Bewuchs				mit Bewuchs				Ertrag (gTS/Gef.)	P-Entzug (mg P/Gef.)
	Ca	Mg	Na	SO ₄	(Grünhafer, Grünraps)					
	Ca	Mg	Na	SO ₄	Ca	Mg	Na	SO ₄		
P ₀	145.8	44.3	3.6	12.9	58.5	19.3	2.4	25.6	162	183
Hyperphos	152.9	41.9	4.1	15.5	29.7	9.5	1.7	12.0	280	569
Thomasphosphat	158.2	37.3	2.8	12.8	23.0	8.4	0.9	10.6	247	547
Rhenaniaphosphat	120.3	33.2	25.4	14.0	20.5	8.0	4.5	10.5	264	634
Superphosphat	141.3	42.6	5.0	27.9	74.2	19.3	1.7	60.2	249	608
Novaphos	139.4	38.6	3.9	23.7	59.2	16.4	1.4	46.2	254	496
									GD _{5%}	
									15	48

Tabelle 5: Nebenbestandteile (%) verschiedener P-Düngemittel

Table 5: Accessory constituents (per cent) of different P-fertilizers

P-Form	extrahiert mit:				
	Ca	2n HCl Mg	Na	2n H ₂ SO ₄ Cl	H ₂ O SO ₄
Hyperphos	33.3	0.3	0.9	0.1	0.1
Thomasphosphat	34.4	1.9	0.1	<0.1	<0.1
Rhenaniaphosphat	25.9	<0.1	13.6	0.2	<0.1
Superphosphat	18.8	0.2	0.4	0.1	29.5
Novaphos	23.0	0.2	0.4	0.5	26.7

Thomasphosphat und Hyperphos geringfügig höhere Ca-Verluste, Rhenaniaphosphat deutlich höhere Na-Verluste und die mit Säure aufgeschlossenen Phosphate eine merklich höhere SO_4 -Auswaschung. Dieses Ergebnis steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den über diese Dünger dem Boden zugeführten Nebenbestandteilen (Tab. 5).

In der Reihe „mit Bewuchs“ (Tab. 4) waren die Auswaschungsverluste nach Düngung mit Hyperphos, Thomas- und Rhenaniaphosphat (Ausnahme Na) gegenüber P_0 erheblich geringer (entsprechend höheren Mineralstoffentzügen durch Pflanzen und geringeren Mineralstoffgehalten im Sickerwasser). Superphosphat und Novaphos zeigten hingegen deutlich höhere SO_4 - und Ca-Verluste; die Mg-Auswaschung lag etwa auf dem Niveau der Kontrolle. Gerade aus dem Verhalten der mit Säure aufgeschlossenen Phosphate wird deutlich, wie komplex die Austauschvorgänge im Boden sind als Folge einer unterschiedlichen Zufuhr von Begleitelementen: zugeführtes Sulfat bewirkte nicht nur einen Anstieg der Ca-, sondern auch der Mg- und K- (nicht angeführt) Verluste (s. a. Pfaff 1963).

Nach 2 Vegetationsperioden wurden Bodenanalysen durchgeführt (Tab. 6)

Tabelle 6: Kalkwirkung verschiedener P-Formen im Gefäßversuch

Table 6: Basic effect of different P-fertilizers in a pot trial

Boden : stL, pH 4.8, 2 mg CAL- P_2O_5 /100 g Boden

Düngung (1973): 3.0 g Gesamt P_2O_5 /Gef.

P-Form	Bodenuntersuchung am Versuchsende 1974									
	ohne Bewuchs					mit Bewuchs (Grünhafer, Grünraps)				
	pH (CaCl ₂)	Sorption nach Mehlich			Ca-Sät- tigung %	pH (CaCl ₂)	Sorption nach Mehlich			Ca-Sät- tigung %
S-Wert mval/100 g Boden	Ca	V-Wert	S-Wert mval/100 g Boden	Ca		V-Wert	Ca-Sät- tigung %			
P_0	4.1	5.9	4.7	60	48	4.4	6.1	4.8	64	50
Hyperphos	4.4	7.5	6.2	72	60	5.4	9.3	7.9	90	77
Thomasphosphat	4.6	8.0	6.7	82	69	5.6	9.5	8.1	96	82
Rhenaniaphosphat	4.5	8.0	6.6	77	64	5.3	8.2	6.9	85	71
Superphosphat	4.2	7.6	6.2	75	61	4.8	7.1	5.8	71	58
Novaphos	4.3	7.3	6.0	73	60	4.9	7.1	5.9	72	60
Ausgangswert 1973	4.8	7.3	5.9	65	53					

In den bepflanzen Gefäßen führte die Phosphatdüngung zu einem merklich höheren Anstieg des pH-Wertes und – abgesehen von den Phosphaten mit Säureaufschluß – auch der Ca- und Basensättigung (V-Wert). Die beste Kalkwirkung (pH, Basensättigung) erreichte Thomasphosphat vor Rhenaniaphosphat (ohne Pflanzen) bzw. Hyperphos (mit Pflanzen). Das weicherde Rohphosphat wirkte also auf dem bepflanzen Boden merklich besser als unter „Brache“; in der Reihe „ohne Bewuchs“ erreichte es etwa 50 %, in der Reihe „mit Bewuchs“ dagegen etwa 80 % der Kalkwirkung des Thomasphosphates (Anstieg des pH-Wertes und der Basensättigung durch Thomasphosphat = 100). Superphosphat und Novaphos zeigten nur „unter Bewuchs“ eine geringe Kalkwirkung, gemessen an pH-Wert und Basensättigung des Bodens.

Berücksichtigt man die in beiden Versuchsreihen ermittelten Entzüge und Verluste an Mineralstoffen, so ergeben sich die in Tab. 7 aufgeführten Kalkwerte unter Verwendung der von *Sluijsmans* (1970) vorgeschlagenen Gleichung:

$$\text{Kalkwert (CaO)} = 1.0 \times \text{CaO}\% + 1.4 \times \text{MgO}\% + 0.6 \times \text{K}_2\text{O}\% + 0.9 \times \text{Na}_2\text{O}\% - 0.4 \times \text{P}_2\text{O}_5\% - 0.7 \times \text{SO}_3\% - 0.8 \times \text{Cl}\% - 1.0 \times \text{N}\%$$

Tabelle 7: Kalkwert nach *Sluijsmans* (1970)

a) nach chemischer Analyse der Düngemittel

b) nach chemischer Analyse und Pflanzenversuch (Auswaschung, Entzüge)

Table 7: Lime equivalents according to *Sluijsmans* (1970)

a) with regard to chemical analysis of fertilizers

b) with regard to chemical analysis of fertilizers and plant trial (percolation, removals)

Bezugsgröße	Nährstoffe	Kalkwert – kg CaO						
		Bewuchs	Thomasph.	Hyperph.	Rhenianiaph.	Superph. Novaphos		
a) 100 kg Düngemittel	Gesamt		49	38	46	3	11	
	Gesamt*)		45	33	41	0	22	
	säurelösl.		45	37	42	2	9	
b) 100 kg Düngemittel	säurelösl.	+	50	53	49	7	15	
		–	52	48	58	15	22	
	100 kg P ₂ O ₅	säurelösl.	+	292	183	188	37	69
	handelsübl.	–	304	165	222	79	101	
	Bewertung							
	100 kg Gesamt-P ₂ O ₅	säurelösl.	+	243	183	176	36	69
		–	252	165	208	78	101	
pH _{CaCl₂} zu Versuchsende (Kontrolle + Pfl. = 4,4, o. Pfl. = 4.1) – Bezugsbasis: Gesamt-P ₂ O ₅								
		+	5.6	5.4	5.3	4.8	4.9	
		–	4.6	4.4	4.5	4.2	4.3	

*) *Ruhrstickstoff AG* (1980), S. 254

Vollzieht man diese Berechnung auf der Basis der gesamten bzw. säurelöslichen (2n HCl) Anionen und Kationen der Düngemittel, so unterscheiden sich die errechneten Kalkwerte nur wenig; etwas niedrigere Werte entsprechen den geringeren Gehalten an säurelöslichem Calcium (Tab. 8). Durch die HCl-Extraktion wurde nahezu das gesamte in den Düngemitteln enthaltene Phosphat erfaßt. Im Hyperphos wurden 15 % freies Calciumcarbonat festgestellt.

Tabelle 8: Hauptbestandteile verschiedener P-Formen**Table 8:** Main constituents of different P-fertilizers

	% P ₂ O ₅		% CaO	
	Gesamt	2n HCl-löslich	Gesamt	2n HCl-löslich
Hyperphos	28.9	28.6	48.0	46.9 *)
Thomasph.	20.6	20.4	52.8	48.4
Rhenaniaph.	27.9	27.9	40.1	36.5
Superph.	19.0	18.7	29.0	26.5
Novaphos	21.7	21.7	34.2	32.4

*) 8.4 % CaO = 15 % CaCO₃ wurden nach Extraktion mit Triammonium-Citrat (*Silverman et al.*, 1952) als freies Carbonat ermittelt.

Die aus den Ergebnissen des Gefäßversuches errechneten Kalkwerte (Anionen/Kationen : Zufuhr – Mehrentzug gegenüber P₀ – Mehrauswaschung gegenüber P₀ = Vorrat i. Boden nach 2 Jahren) stimmen in der Größenordnung mit den Kalkwerten der chemischen Analysen der Düngemittel überein (Tab. 7); letztere liegen jedoch durchwegs etwas niedriger (Kalkwert/100 kg Düngemittel). Die Bepflanzung brachte lediglich für Hyperphos Vorteile; d. h. die basische Wirksamkeit dieses Düngers wurde nach den Ergebnissen des Modellversuches ohne Pflanzen deutlich geringer bewertet (s. Abb. 2 u. 3). Auf Basis handelsüblich bewertetem Phosphat und Gesamtphosphat unterschieden sich dagegen die Kalkwerte der P-Dünger verständlicherweise stärker: für Thomasphosphat ergibt sich aufgrund eines niedrigeren P-Gehaltes mit Abstand der größte Kalkwert vor Rhenaniaphosphat und Hyperphos. Der im Gefäßversuch durch die P-Dünger auf Basis Gesamtphosphat verursachte pH-Anstieg korreliert sehr eng mit den errechneten Kalkwerten (kg CaO/100 kg P₂O₅).

Diskussion

Die Kalkwirkung von Phosphatdüngemitteln ist primär bedingt durch deren Anteil an basisch wirksamen Bestandteilen (Oxide, Hydroxide, Carbonate und Silikate vorwiegend der Erdalkalimetalle) bzw. chemisch sauer reagierenden Bestandteilen wie z. B. Ca(H₂PO₄)₂. Ferner führt die gegenüber Ca bevorzugte Aufnahme von Phosphationen (H₂PO₄⁻, HPO₄⁻) im Austausch gegen HCO₃⁻- bzw. OH⁻-Ionen zu einem Anstieg des pH in der Bodenlösung („physiologische Kalkwirkung“).

Somit stehen zusätzlich mehr Ca-Ionen für die Kationenbelegung des Sorptionskomplexes zur Verfügung. Auf diese Weise ist es auch zu erklären, daß primäres Calciumphosphat, die P-Komponente des Superphosphates, als Lösung sauer reagiert, im Wasserkulturversuch aber physiologisch alkalisch wirkt. Je weiter nun das Ca/P-Verhältnis der Calciumphosphate ist, desto höher kann auch deren physiologisch bedingte Wirksamkeit sein (Vergleich Ca₅(PO₄)₃OH), vorausgesetzt, daß das jeweilige Calciumphosphat in Lösung geht und damit pflanzenverfügbar wird. In den Modell- und

Gefäßversuchen ohne Bepflanzung konnten wir zeigen, daß Thomasphosphat und Rhenaniaphosphat (rein chemisch) eine gute basische Wirksamkeit aufweisen aufgrund eines hohen Anteils basischer Bestandteile, während Hyperphos erst nach längerer Wirkungszeit den pH-Wert eines sauren Lehmbodens nennenswert erhöht. Offensichtlich ist das im Hyperphos vorliegende CaCO_3 (ca. 15 %) nicht nur als Kittsubstanz dem Apatit beigemischt, sondern zu einem erheblichen Teil auch anstelle von Phosphat in das Apatitgitter eingebaut (Scheel und Asemissen 1956). Nach Hugenroth und Meyer (1978) geht das im Rohphosphat enthaltene CaCO_3 in dem Maße, wie Phosphat freigesetzt wird, in Lösung. Von Superphosphat und Novaphos ist bestenfalls eine neutrale Wirkung zu erwarten (s. Abb. 2). Unter der Einwirkung von Pflanzen („physiologisch“ und „chemisch bedingte Kalkwirkung“) zeigten die P-Dünger durchwegs eine stärker neutralisierende Wirkung als unter Brache, wie in Tab. 9 für den zuletzt besprochenen Gefäßversuch nochmals aufgezeigt wird.

Tabelle 9: pH-Veränderung des Bodens durch P-Formen im Gefäßversuch

Tabelle 9: Changes of soil pH brought about by P-fertilizers in a pot trial

Boden : stL, pH 4.8, 2 mg CAL- P_2O_5 /100 g Boden
Düngung (1973): 3.0 Gesamt P_2O_5 /Gef.

P-Form	pH-Anstieg gegenüber P_0 (Versuchsende 1974: pH = 4.4)		
	ohne Bewuchs „chemisch bedingte“ Kalkwirkung	mit Bewuchs gesamte Kalkwirkung	Δ „physiolog. bedingte“ Kalkwirkung
Hyperphos	0.3	1.0	0.7
Thomasphosphat	0.5	1.2	0.7
Rhenaniaphosphat	0.4	0.9	0.5
Superphosphat	0.1	0.4	0.3
Novaphos	0.2	0.5	0.3

Für das weicherdeige Rohphosphat ist eine gute P-Wirkung also Voraussetzung für eine entsprechende Kalkwirkung (Tab. 2, 3, 6 Abb. 1). Sinngemäß gilt dies auch für die neutrale Wirkung von Superphosphat. Auf Böden mit freiem Carbonat ist die Löslichkeit und P-Wirkung von Apatit bekanntlich sehr gering und folglich auch die basische Wirksamkeit gering (Tab. 10); solche Böden bedürfen aber keiner Kalkung.

Da Versuche zur Prüfung der P-Wirkung verschiedener Phosphatdünger immer auf einheitlicher Basis (Gesamt-P bzw. handelsübliche Bewertung) angelegt sind, zeigt Thomasphosphat aufgrund eines geringen P-Gehaltes erwartungsgemäß stets eine höhere basische Wirksamkeit als Hyperphos und teilweise auch Rhenaniaphosphat; Superphosphat wirkt weitgehend neutral, Novaphos bringt eine geringe positive Kalkwirkung. Der durch Thomasphosphat bedingte pH-Anstieg war in dem Feldversuch etwa doppelt so groß, in den Gefäßversuchen etwa um 30 bis 40 % größer als nach Düngung mit weicherdigem Rohphosphat; auf Basis Gesamt- P_2O_5 werden nämlich auch etwa doppelt so hohe Mengen Thomasphosphat angewandt als Hyperphos. Damit werden Ergebnisse von

Tabelle 10: Phosphat- u. Kalkwirkung verschiedener P-Formen im Gefäßversuch**Table 10:** Phosphate- and basic effect of different P-fertilizers in a pot trialBoden : uL, pH 6.9, 1 mg CAL-P₂O₅/100 g Boden.Düngung (1973): 3.0 Gesamt-P₂O₅/Gef.

P-Form	1973/74 Grünhafer + Grünraps		Bodenuntersuchung 1974	
	Ertrag (g TS/Gef.)	P-Entzug (mg P/Gef.)	pH _{CaCl₂}	Ca-Sättigung %
P ₀	171	183	7.1	75
Hyperphos	220	271	7.2	78
Thomasph.	307	565	7.4	81
Rhenaniaph.	317	683	7.3	82
Superph.	283	620	7.2	80
Novaphos	276	492	7.2	79
	GD _{5%}	24	44	

Grass und *Heyn* (1980) bestätigt, in denen Hyperphos auf einer Parabraunerde mit 2 verschiedenen Kalkniveaus (pH ca. 5.0 und 6.0) einen ungefähr halb so großen Anstieg des pH-Wertes brachte wie Thomasphosphat. Wählt man dagegen gleiche Düngermengen als Bezugsbasis, so unterscheiden sich diese P-Formen nur geringfügig in der Kalkwirkung.

Kalkwerte nach der Methode *Sluijsmans* (1970) unter Zugrundelegung der säurelöslichen Bestandteile der Dünger einerseits und den in Gefäßversuchen erarbeiteten Daten über Mineralstoffaufnahme und -auswaschung andererseits ergaben ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede zwischen Thomasphosphat, Hyperphos und Rhenaniaphosphat. Demnach ist eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Bodenuntersuchung gegeben. Die basische Wirkung von Phosphatdüngern ist somit auch von den jeweiligen Standortbedingungen (pH, Bodenfeuchte, -temperatur) und der sich daraus ergebenden P-Wirkung abhängig. In sämtlichen Gefäßversuchen sowie auf dem Standort Pettenbrunn waren gute Voraussetzungen für eine hohe Kalkwirkung der P-Dünger gegeben (saure, P-arme Böden). Bezieht man die Kalkwirkung auf die Düngermenge (z. B. 100 kg Produkt) und nimmt man für sämtliche P-Dünger eine annähernd gleich gute P-Wirkung an, so dürfte für Thomasphosphat, Rhenaniaphosphat und Hyperphos ohne wesentliche Unterschiede ein durchschnittlicher Kalkwert von 40–50 kg CaO/100 kg Dünger anzusetzen sein. Der effektive Kalkwert des weicherdigen Rohphosphates wird mit steigenden pH-Werten jedoch schneller zurückgehen (geringere P-Wirkung) als der der beiden Vergleichsphosphate; mit steigenden pH-Werten nimmt aber auch die Kalkbedürftigkeit der Böden ab.

Nach unseren Ergebnissen und unter Berücksichtigung der von *Sluijsmans* (1970) publizierten Zahlen können für eine pauschale Bewertung der Kalkwirkung verschiedener

P-Dünger auf kalkbedürftigen Böden folgende mittleren Kalkwerte (kg CaO/100 kg Produkt) zugrunde gelegt werden:

Thomasphosphat	: 45 – 50
Rhenaniaphosphat	: 40 – 45
Hyperphos	: 30 – 40
Superphosphat	: 0 – 5
Novaphos	: 10 – 15

Literatur

- Amberger, A. und R. Gutser* (1976): Aussagekraft von Bodenuntersuchungsmethoden mit verschiedenen P-Formen. *Landwirtsch.Forschung Sh 33/I*, 18–38
- Amberger, A., Sommer, G. und R. Gutser* (1971): Zur P-Dynamik weicherdiger Rohphosphate. *Landwirtsch.Forschung* **24**, 260–271
- Bärmann, C.* (1978): Sichere Kalkversorgung, aber wie. *DLG-Mitt.* **22**, 1264–1265
- Grass, K. und J. Heyn* (1980): Ergebnisse von Feldversuchen mit Phosphatformen und Kalkdüngung. *Landwirtsch.Forschung* **33**, 152–165
- Gutser, R. und A. Amberger* (1971): P-Dynamik weicherdiger Rohphosphate und Probleme der Bodenuntersuchung. *Z.Pflanzenernähr.Bodenkde.* **130**, 205–214
- Hugenroth, P. und B. Meyer* (1978): Zur Reaktivität von Rohphosphaten verschiedener Herkunft. *Landwirtsch.Forschung* **32**, 224–231
- Kalkdienst* (1965): Düngekalk – Leitfaden für Wirtschaftsberater. 4. Auflage, 142
- Pfaff, C.* (1963): Über die Auswaschung von Calcium, Magnesium, Chlorid und Sulfat aus dem Boden (Lysimeterversuche). *Z. Acker- u. Pflanzenbau* **117**, 117–128
- Ruhrstickstoff AG Bochum* (1980): Faustzahlen für Landwirtschaft und Gartenbau. *Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster, Hiltrup*
- Schachtschabel, P.* (1951): Die Methoden zur Bestimmung des Kalkbedarfs im Boden. *Z. Pflanzenernähr.Bodenkde.* **54**, 134–145
- Scheel, K. C. und I. Asemissen* (1956): Chemische und röntgenographische Analyse von carbonatreichen Apatiten. *Z. f. anorg. und allgemeine Chemie* **286**, 221–231
- Schmitt, L. und K. Jungermann* (1960): Über den Wert des Kalkes im Hyperphosphat. *Intern.Stud.Gesellsch.f.Phosphatfragen III. – Kongreß Biarritz 1958*, J.v.Liebig-Verlag Darmstadt, 192–197
- Schwertmann, U., Deller, B. und E. A. Niederbudde* (1976): Langzeitwirkung einer Kalkung auf den Nährstoffzustand und die Basensättigung einer Braunerde aus Granitschutt. *Landwirtsch.Forschung* **29**, 275–288
- Silverman, S. R., Fuyat, R. K. und J. D. Weiser* (1952): Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites. *Am.Mineralogist* **37**, 211–222
- Sluijsmans, C. M. J.* (1961): Einfluß von (Misch)Düngemitteln auf den Kalkzustand des Bodens. *Inst.f.Bodenfruchtbarkeit Groningen, Bericht I*
- Sluijsmans, C. M. J.* (1970): Der Einfluß von Düngemitteln auf den Kalkzustand des Bodens. *Z.Pflanzenernährung, Bodenkde.* **126**, 97–103
- VDLUFÄ, Methodenbuch I – Thun, R., Hermann, R. und E. Knickmann* (1955): Untersuchungen von Böden. *Neumann-Neudamm-Verlag Berlin*
- VDLUFÄ, Methodenbuch II – Abrahamczik, E., Dörr, R., Lang, K., Ostmann, H. J., v. Polheim, P. und C. Windorf* (1973): Untersuchung von Düngemitteln. *Neumann-Neudamm-Verlag, Melsungen, Basel, Wien, Berlin* [P4070P]