

A karbamid kondenzációs vegyületei, mint nitrogénműtrágyák

A hagyományos nitrogénműtrágyák mint az ammóniumnitrát hatóanyag-tartalmú pétisó és az ammóniumsulfát, aránylag kis, 20–25% N-hatóanyag-tartalommal rendelkeznek. Ezek egyébként kiváló hatású nitrogénműtrágyák, és felhasználásuk a növények N-táplálkozási igényeinek is megfelel. Ugyancsak jó eredménnyel és mind szélesebb körben alkalmazzák ma már a nagy hatóanyag-tartalmú karbamidot (46% N) és a folyékony ammóniát. A karbamid közvetlenül is jó műtrágya, és permettrágyaként is kiváló hatású, vegyületeiben is hasznos, amint azt az utóbbi évtized gyakorlata igazolja.

A karbamid aldehid-kondenzációs vegyületei mezőgazdasági, illetve trágyázási célra való felhasználásáról az utóbbi 10–15 évben számos közlemény jelent meg [3–7, 17, 22–25, 27, 32, 39, 43, 46, 48, 53]. E vegyületek általános tulajdonsága, hogy lassan bomlanak, nitrogénjuket a csapadék nehezen mossa ki, és hatóanyaguk mineralizációja is ennek arányában történik a talajban [30, 31, 33, 34, 51]. E kedvező tulajdonságuk indokolta, hogy mint tartós nitrogénforrást a növénytermesztésben számításba vegyék.

A kísérletek csak kevés esetben igazolták az ureaform műtrágyák termétnövelő hatását és a növényekbe beépülő nitrogén felhalmozódása is aránylag kis mértékben volt megfigyelhető [3, 17, 23, 32, 46]. Éppen ezért használhatóságukra nézve a vélemények igen különbözőek, de mint-hogy az igények egy nagy nitrogéntartalmú, egyenletesen ható, túladagolás esetén is káros hatástól mentes, lassan kimosódó, illetve lebomló és hosszú idő alatt mineralizálódó tápanyagforrás iránt továbbra is fennállnak, mind előállításuk, mind pedig alkalmazásuk a kutatás élvonalába került.

Jelen ismertetés keretében nem az agrokémiai kísérletek értékelését akarjuk adni, hanem kizárólag az ureaform típusú vegyületek előállítására és kémiájára vonatkozó ismereteket kívánjuk áttekinteni.

Karbamid-formaldehid polikondenzációs műtrágyák

A karbamid-formaldehid kondenzátumok nitrogénműtrágyaként való felhasználásának lehetőségére legelőször BLANCK és GIESECKE [9] hívta fel a figyelmet. A nehezen oldható karbamid-formaldehid műtrágyák előállítására irányuló szabadalmak sorát 1924-ben GRIESSBACH [21] nyitotta meg, de csak 1939 után nyert újabb lendületet a polikondenzációs vegyületeknek nitrogénműtrágya céljára való előállítása [1, 10, 28, 29, 40, 42, 44, 52]. 1948-ban CLARK, YEE és LOVE [10] javasolta, hogy az ilyen típusú vegyületeket „ureaform” névvel jelöljék. Az USA-ban ezek a műtrágyák „Nitroform”, „Borden's 38”, Japánban pedig „Super-Chisso” néven kerülnek kereskedelmi forgalomba.

Az ureaform vegyületek előállítása az aminok és hidratált aldehidek kondenzációs reakcióján alapszik.

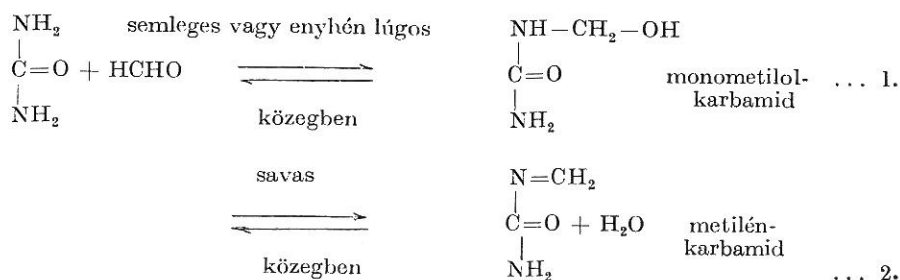
Legelőször 1918-ban JOHN kondenzált karbamidot formaldehiddel, azonban sokféle reakció játszódhat le, a reakcióviszonyoktól (pH, karbamid-formaldehid arány, kondenzációfok, hőmérséklet stb.) függően különböző termékek keletkeznek [49, 50].

Tehát attól függően, hogy présport, lakkipari filmképző gyantát vagy ureaform típusú vegyületet kívánunk előállítani, a kondenzáció folyamatát megfelelően irányítani kell.

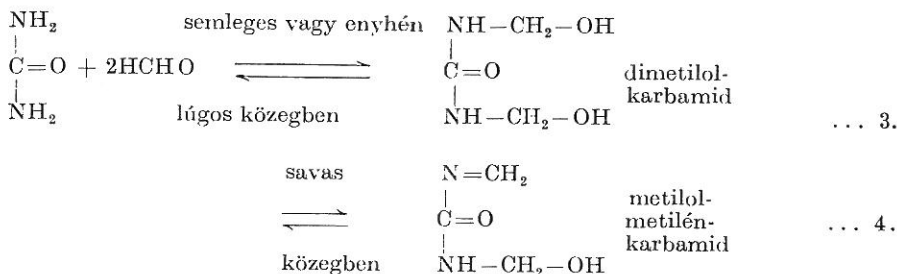
A karbamid és formaldehid közötti polikondenzáció jellegét elsősorban a mól-arány és a hidrogénkoncentráció dönti el. Az alábbiakban a lúgos, gyengén savas és erősen savas kémhatás mellett történő kondenzációs folyamatokat ismertetjük.

A karbamid és formaldehid között a primer reakcióban monometilol-karbamid, vagy metilén-karbamid képződik.

A primer folyamat DE JONG [11] szerint reverzibilis, semleges, savas vagy alkalikus viszonyok között (pH = 2–11). A reakció bimolekuláris, a reverzibilis reakció monomolekuláris, és mindkettőt katalizálja a H⁺ ion vagy az OH⁻ ion.

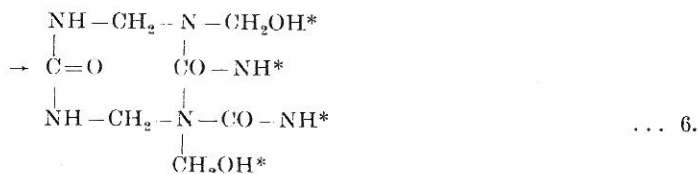
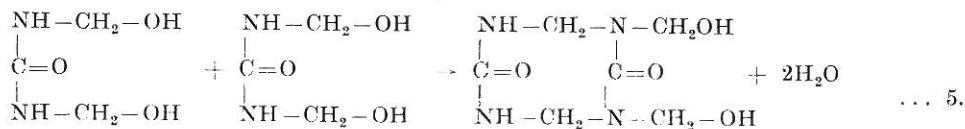


Egy mol karbamid és 2 mol formaldehid esetén dimetilol-karbamid vagy metilol-metilén-karbamid keletkezik.



Mind a mono-, mind pedig a dimetilol-karbamid kristályos formában is előállítható, amint azt először EINHORN [15] előállította. De JONG et al. magasabb metilol származékoknak, mint tri- és tetrametilol-karbamid jelenlétét is kimentették [13].

Lúgos közegben a keletkezett metilol-karbamidok aránylag stabilok, de meleg hatására és gyengén savas közegben egymással vagy újabb karbamid molekulákkal reagálnak:



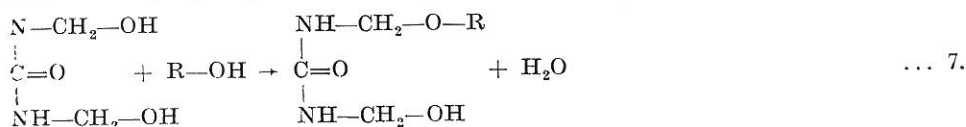
* további reakcióképes helyek

Ezek a metilol-metilén vegyületek a karbamid gyanták kezdeti „A” és „B” kondenzációs fázisaiban jelennek meg, és 10–20 karbamidot tartalmazó molekulákból állnak. „A” fázisnak nevezzük a műgyanták kémiájában az olyan, valószínűleg félterméket, amely vízoldható hidrophil vegyületekből áll, viszkózus és hő vagy H⁺ ion hatására könnyen „B” fázisba jut. A „B” fázis jellemzője, hogy hosszabb lánemolekulák alkotják, ezek esetleg már nem oldódnak, de hő hatására lágyulnak,

plasztikus állapotba kerülnek. A „C” fázis beálltát a térhálós szerkezet kialakulása jellemzi, az ilyen anyag sem nem olvad, sem nem oldódik, mert kemény, merev test.

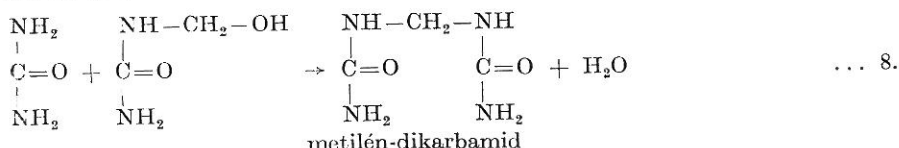
Ezek a folyamatok főleg a nagymolekulájú karbamidgyanták előállításánál szerepelnek. Filmképzésre alkalmas gyanták előállítására a folyamatot úgy irányítjuk, hogy a metilol csoportokat előzőleg lekötjük és azután kondenzáljuk a kapott terméket. Először semleges vagy kissé lúgos

közegben előállítjuk a karbamid metilol származékait, majd enyhén savas közegben 80–90 C°-on magasabb szén-atomszámú alkohollal éterifikáljuk.



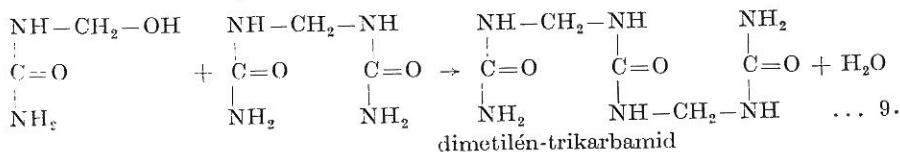
Ureaform vegyületek előállításához, mint láttuk, a savas kondenzáció vezet, amikor is metilén-karbamid származékok keletkeznek és ezek polimerizációja után képződik az ureaform.

Savas viszonyok között a karbamid reagál a monometilol-karbamiddal és a kondenzáció közben vízkilépés mellett metilén-dikarbamid keletkezik, amit először KADOWAKI [26] állított elő.



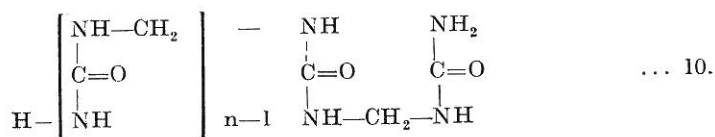
Ezt a reakciót a H⁺ ion katalizálja és pH = 7 érték környezetében irányíthatóvá válik. A H⁺ ionoknak a kondenzációs reakcióra kifejtett hatása különbözik a metilén csoportok addíciójára gyakorolt hatásuktól, mert az előbbit nemcsak a H⁺, de az OH⁻ ion is katalizálja.

A további kondenzáció folyamán nagyobb molekulák is képződnek, így a monometilol-karbamid és a metilén-dikarbamidból dimetilén-trikarbamid keletkezik:



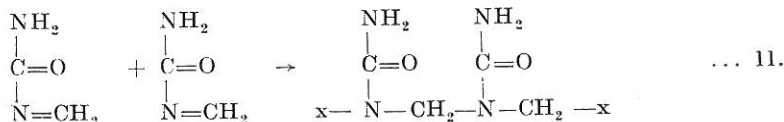
Ilyen módon lépcsőzetes kondenzációval növekvő molekulaszámú metilén-karbamidok képződnek, melyek az ureaform

vegyületekre jellemzők, és amelyeknek általános képlete:



Habár különböző gyűrűs struktúrákat is tételtek fel ezen vegyületek számára, ma már valószínűnek látszik, hogy a kar-

bamidnak formaldehiddel való reakciótermékei savas viszonyok között lineáris molekulákból állnak [14, 47, 55].

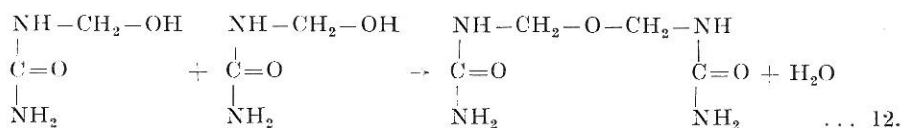


A folyamat addíciós polimerizáció, mégis besorolható a kondenzációs termékek közé, hiszen a metilén-karbamid kondenzációs reakció terméke, és a polimerizáció csak

másodlagos folyamat. A szematikus képletben szereplő szabad NH₂ csoportok reakcióképessége nincs korlátozva, ezek a körülményeknek megfelelően, akár metilol, akár

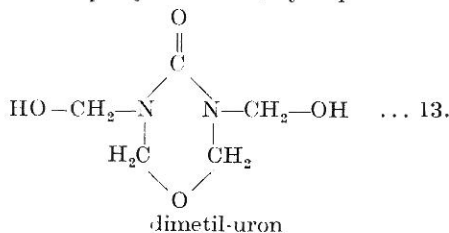
metilén mechanizmus szerint ugyancsak reagálhatnak.

DE JONG és DE JONGE megbízható módszereket dolgoztak ki a metilol- és metilén-csoportoknak a karbamid-formaldehid vegyületekben való meghatározására, amiket savas viszonyok között a különböző termékek előállítására is alkalmaztak [14]. Ha például a fenti lineáris molekula a követelmény, nyilvánvaló, hogy a metilén-csoportok száma eggyel kevesebb, mint a karbamid egységek száma, és a kettő arányából következtetni lehet a molekulánkénti kar-



dimetilén-éter-karbamid

KADOWAKI pedig a karbamid és formaldehid közötti kondenzáció ciklikus vegyületeiről számol be, kísérletileg azonban nem lehetett eldönteni, hogy ezek az uron-típusú vegyületek a gyanták keletkezésében szerepet játszanak-e, ilyen pl.:



Nem érdektelen áttekinteni az ureaform vegyületek sajátosságait befolyásoló főbb tényezőket. Ezek egyik legfontosabbja a pH-án kívül a karbamid-formaldehid mol-arány (U/F). YEE és LOVE [54] megjegyzi, hogyha az U/F arány egynél kisebb, a termékek inkább a műgyanta képződés irányába tolódnak el. (A gyakorlati aminoplaszt műgyanták ipari előállítása során az U/F érték 0,45–0,71 között szokásos.) YEE és LOVE kísérleteikben az U/F arányt 0,75–7,5-ig változtatták savas viszonyok között, viszonylag alacsony hőmérsékleten (30 °C) végezték a kondenzálást, a csapadékot leszűrték és szárították. A termék nitrogén és formaldehid tartalmát meghatározva az U/F arány 0,88–2,0-ig terjedt, tehát jóval kevesebb, mint a kezdeti reakciónál. Megállapították, hogy a késztermékben az U/F arány növekedésével a vízdoldható-N mennyisége is nő. Ezekkel a mintákkal talajjal inkubálva nitrifikációs vizsgálatokat végeztek. A nitrifikáció sebességét a nagyobb U/F arány, a vízdoldható-N és a szabad karbamid fokozza. Az

bamid mennyiségre. DE JONG és DE JONGE analitikai adatokat közölt molekulánként 1–6 karbamid egység esetére és megállapította, hogy gyűrűs szerkezet jelentős mennyiségben nem keletkezik.

A különböző metilol-karbamidok képződésének szakaszán kívül még vitatkoznak a karbamid-formaldehid reakciótermékek alkalikus viszonyok között keletkező szerkezetéről és ZIGEUNER bebizonyította a dimetilén-étervegyületek képződését [56] is, hasonlóan a fenol-kondenzáció reakció mechanizmusához:

U/F arány csökkenésével a mineralizáció is eszikken.

WINSOR és LONG adatai szerint [51] az U/F arány hatását az ureaform vegyületek mineralizációjára az 1. táblázatban ismer-tjük.

1. táblázat

Az U/F arány hatása az ureaform vegyületek mineralizációjára

U/F arány	Oldható-N %	A mineralizált N %-a inkubációs idő/nap		
		5	13	139
2,0	79	30	69	77
1,5	62	16	46	53
1,0	20	5	12	16

Hasonlóképpen csökkenti a mineralizációt a savas kondenzáció is, mivel ugyanolyan U/F mol-arány esetén is az alacsonyabb pH mellett készített termékek mineralizációs foka is kisebb volt. Két lépcsős, lúgos és savas kondenzációval készült termékeknel is a nagyobb U/F arány, illetve nagyobb vízdoldható-N tartalom adja a gyorsabb mineralizációt. Azt is megállapították, hogy az U/F aránytól úgyszólván függetlenül, savanyú talajban gyorsabb a mineralizáció, mint a lúgos kémhatású vagy meszes talajban.

Az ureaform vegyületek sajátosságainak kialakulásában a polikondenzáció foka, tehát a kondenzáció folyamán kialakult lánchosszúságnak is szerepe van. Ebből a célból különböző lánchosszúságú metilén-karbamidokat állítottak elő. Ezen vegyületek mineralizációja LONG és WINSOR [34] szerint a lánc hosszúságának arányában eszikken (2. táblázat).

2. táblázat

A lánchosszúság hatása az ureaform vegyületek mineralizációjára

Ureaform vegyületek	A mineralizált N %-a inkubáció/hét (pH 7,6)					
	1	2	4	8	16	26
1. Metilén-dikarbamid	58	88	90	91	85	87
2. Dimetilén-trikarbamid	3	60	78	81	76	82
3. Trimetilén-tetrakarbamid	3	8	62	69	72	67
4. Tetrametilén-pentakarbamid	1	2	4	5	6	9

KRALOVEC és MORGAN [29] vizsgálataiból kitévő, hogy az ureaform vegyületek mineralizációja a talajban más N-tartalmú műtrágyákkal szemben lassabb, ami a növény számára egyes esetekben kedvezőbb lehet (1. ábra).

távolítása végett. A vízdíhatatlan ureaformot 30 C°-on szárítjuk és porítjuk.

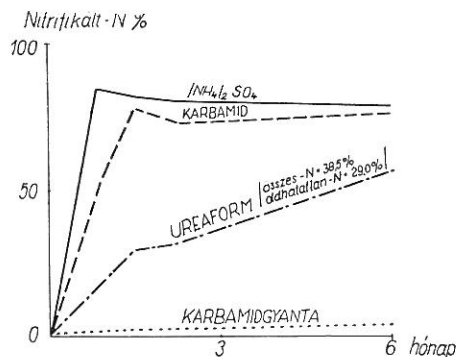
Az alábbi táblázat az ilyen módon előállított ureaform preparátumok tulajdonságait mutatja.

3. táblázat

Ureaform preparátumok tulajdonságai

Minta	Karbamid-Formaldehid arány	N %
*UF 101	1 : 1	34,80
102	2 : 1	37,41
103	3 : 1	38,86
104	4 : 1	39,31
105	5 : 1	39,79
106	6 : 1	39,47
107	7 : 1	39,52
108	8 : 1	39,29

* Ansoerge [3] adatai, BASF típusokon.



1. ábra

Az ureaform vegyület nitrifikálódása a talajban más nitrogénvegyületekkel összehasonlítva. (KRALOVEC és MORGAN [29] szerint.)

Az ureaform műtrágyák előállítása ma már ipari méretekben folyik. Az ureaform vegyületnek ANSORGE, H. [3] szerint laboratóriumi méretekben való előállítása a következőképpen történik: 1 literes Erlenmeyer-lombikban 70 ml 35 súly%-os formaldehidhez 600 ml deszt. vizet és a karbamid-formaldehid 1 : 1-8 : 1 molaránytól függően 49-392 g karbamidot adunk, és 50 ml nátriumcitrát-sósav pufferoldattal a pH-át 3,6-ra állítjuk be. A lombikot gumidugóval lezárva 30 C°-on termosztátban tartjuk, és a reakció ideje alatt egyszer felrázzuk. A polimerizáció szűk mol-arány mellett megy a leggyorsabban végre. 48 óra múlva az ureaformot klórmentesre mossuk a reakcióiban részt nem vevő karbamid el-

Hazai viszonylatban GÁSPÁR L. és társai [17] végeztek úttörő munkát ureaform vegyületek előállításában és azok mezőgazdasági felhasználására szabadföldi kísérleteket is állítottak be.

Az általuk előállított termék vizsgálati adatai a következők:

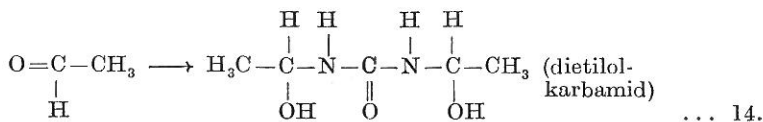
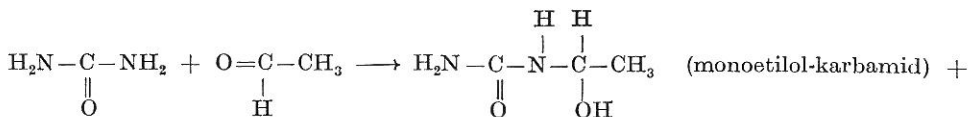
Nedvességtartalom	9,75%
Összes-N	37,5 %
Oldható-N	46 mg/100 g
Összes-C	28,6 %

Karbamid-acetaldehid polikondenzációs műtrágyák

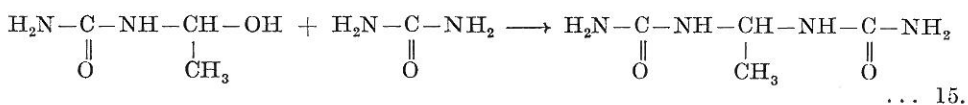
SCHEFFER *et al.* a karbamid-formaldehid kondenzátumokhoz analóg módon karbamidból és acetaldehidből állítottak

elő nehezen oldódó szerves nitrogénvegyületet, amit „Urea-Z”-nek neveztek el [43, 44].

A karbamid-acetaldehid kondenzátumok addíció és kondenzáció útján keletkezhetnek:



Ezekből az alpmolekulákból további polikondenzáció révén nehezen oldható vegyületek keletkeznek.



Ennél a vegyületképződésnél az oldalt álló metilcsoportok gyakran szterikus akadályozzák a térhálósodás és gyűrűképződés kialakulását, így viszonylag kis-molekulájú vegyületek keletkeznek, amelyek vízben könnyen oldódnak.

Mínt hogy az alpmolekulák addíciójának és kondenzációjának lehetőségei igen változatosak, a végtermék kémiai felépítése nem homogén. Az „Urea-Z” ennek következtében polimerhomológok és polimerizomerek sorozatait is tartalmazza.

A végtermék tulajdonságait, különösen a vízben való oldhatóságát a reakció körülményei befolyásolják. Ezek:

1. Karbamid/Acetaldehid mol-arány (K/A),
2. pH,
3. oldószer (közeg),
4. hőmérséklet,
5. szárítási hőmérséklet (utókondenzáció).

ad 1. KUNTZE, H. [30–32] kísérletileg megállapította, hogy tág, 2 feletti K/A arány könnyen oldható kondenzátumokhoz vezet. Nehezen oldható vegyületeket aldehid feleslegben, tehát alacsony karbamid-formaldehid arány mellett nyerhetnek csak (4. táblázat).

ad 2. Az acetaldehid önkondenzációra való hajlama miatt a közeg pH-értékének jelentős szerepe van. Savas közegben aldehid kondenzáció folyhat le, paraldehid

1. A karbamid és acetaldehid keverékéből, heves exoterm reakció közben — a karbonil reakciókhoz hasonló módon — mono- és dietilolkarbamid addíciós vegyület keletkezik:

2. A reakció egy másik útját jelzi a monoetilolkarbamidnak még egy mol karbamiddal való kondenzációs reakciója vízkilépés mellett:

keletkezik, a lúgos közeg pedig diszmutációhoz és aldolkondenzációhoz vezethet. Ezek a mellékreakciók az acetaldehid jelentős részét elvonhatják a karbamidkondenzáció elől. A kondenzáció folyamatát savas közegben kell végezni, mert lúgos közegben vízben jól oldható termékek keletkeznek.

ad 3. Ismeretes, hogy az aminoplasztok tulajdonságait szerves mellékreakciók megváltoztatják. Pl. alkoholok jelenlétében a kondenzáció során savas közegben az etilcsoportok éterifikálódnak. Egyes szerves oldószerek ennek alapján a karbamid-acetaldehid kondenzációt is befolyásolják. Az oldhatóság többnyire megnövekszik, amint azt a 5. táblázat mutatja.

A kondenzátumok lágy, nem stabil anyagok. A kondenzáció folyamata nagyon lelassul, mivel az alkoholok a vizes oldatok disszociációját csökkentik, és ezáltal a hidratizált aldehid polarizációja és reakcióképessége lecsökken. Szerves savak hozzáadása KUNTZE szerint az aldehid oxidációját elősegíti és így, mint sav reagál, ami által alapvetően megváltoznak a reakcióviszonyok. Az ecetsavas kondenzátumban csak kevés aldehid mutatható ki, viszont több karboxilcsoport található. A reakció közelebbi mechanizmusát nem tisztázta.

ad 4. DE JONG, J. I. és DE JONGE, J. [12] a karbamid-formaldehid kinetikai vizsgálatánál megállapították, hogy az addíciós

4. táblázat

A kondenzátum analitikai összetétele különböző K/A mol-arány mellett

Kiindulási elegy K/A aránya	3,55	1,54	1,19	1,04
Végtermék K/A aránya.....	5,80	3,70	2,86	2,63
Vízoldhatóság %	100	63	54	49
Összes-aldehid %	9,90	14,74	19,36	20,68
ebből etilol csoport %	62,22	47,77	27,25	25,53
Karboxil csoport %	2,4	3,0	7,2	9,0

5. táblázat

Szerves oldószerek hatása a kondenzátumok oldhatóságára és analitikai összetételére [31]

Oldószer	Víz	C ₂ H ₅ OH 50%	C ₄ H ₉ OH 50%	CH ₃ COOH 50%	CH ₃ COCH ₃ 50%
Kiindulási elegy K/A aránya	1,04	1,01	1,03	1,08	1,04
Végtermék K/A aránya.....	2,45	2,63	2,44	3,12	2,50
Oldhatóság %	36	67	59	60	67
Összes-aldehid %	22	20	23,3	17,1	22,7
ebből etilol %	32	37	25	5	82
Karboxil %	6,6	2,1	—	11	4

reakció és a disszociáció között egyensúly áll fenn. A képződési hő 13 kal/mol, a disszociációs hő pedig 19 kal/mol, tehát ez az exoterm reakció 6 kal/mol képződési hővel jár. Hőközlés esetén az egyensúly a 14. sz. egyenletben balra tolódik, viszont a felszabaduló energia folyamatos elvétele az egyensúlyt jobbra tolja. A disszociáció megakadályozása következtében a karbamid erősebb szubsztitúciója a kondenzációt elősegíti. Ezt gyakorlatilag kétféle úton érhetjük el:

1. A hőfokmaximum elérése után a termék megkeményedik.

2. Hűtéssel a kondenzációt megfoszszabbítjuk.

A lassúbb kondenzációs folyamat az egyenletesebb térhálósodásnak kedvez. A kondenzáció foka és az oldhatóság között tehát összefüggés van, ami azt jelenti, hogy a lassan keményedő termék oldhatósága kisebb lesz.

ad 5. A kondenzáció látszólagos befejezése, vagyis a keményedés után a reakció még tovább tart, ugyanis további kondenzációs folyamatok, lebomlás, átrondeződés stb. állhatnak elő. A termék ekkor még kb. 50% vizet is tartalmaz, tehát szárítani kell, ami után az üveges kemény termék könnyen, fehér laza porrá törhető.

Ha a szárítás sebességét a hőmérséklet emelésével gyorsítjuk, a termék vízoldha-

tósága is növekszik. Ennek az a magyarázata, hogy az etil-csoportok lehasadnak, továbbá az acetaldehid veszteség és a molekula lebomlása miatt a hidroxil csoportok részaránya megnövekszik, és a kondenzációs fok csökkenése miatt az oldhatóság megnő (6. táblázat.)

6. táblázat

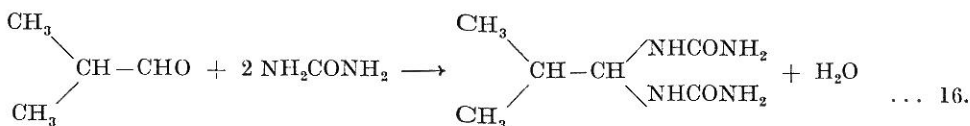
A szárítási hőmérséklet hatása a kondenzátum vízoldhatóságára

Szárítási hőfok	20° C	65° C	105° C
Vízoldhatóság %	47	63	67
K/A arány a szárítás kezdetén	1,07	1,07	1,07
K/A arány a szárítás végén	3,33	6,40	9,00
Összes-aldehid %	16,06	7,92	5,28
ebből etilol %	46,89	50,00	75,00
Karboxil-csoportok %	—	3,0	6,6

Karbamid-izobutiraldehid polikondenzációs műtrágya

A *Mitsubishi Chemical Industries Ltd.* (Japán) egy új típusú, lassan ható műtrágyát kísérletezett ki, amit karbamidnak izobutiraldehiddel való reakciója által nyer-

tek [36, 37]. Az előállítás rentabilitását az etilhexanol gyártásnál melléktermékként biztosítja, hogy az izobutiraldehid a 2- keletkezik.



izobutiridén-dikarbamid

A termékről a következők ismereteseek [38]:

Az izobutiridén-dikarbamid (IB) fehér kristályos porszerű anyag, nitrogéntartalma 32,18%. Vízben nehezen oldódik, a monometilén-dikarbamid 1–2 g N /100 ml vízoldhatóságával szemben csak 0,1–0,01 g N a vízoldhatósága. Az IB alacsonyabb pH-án és magasabb hőmérsékleten szabad karbamid képződése közben gyorsabban hidrolizál, mint más karbamid-aldehid kondenzációs vegyületek. Például a metilén-dikarbamid és dimetilén-trikarbamid alacsonyabb pH-án alig oldódik, és a trimetilén-tetrakarbamid és krotonilidén-dikarbamid oldhatóságát is csak kevéssé befolyásolja a pH változása, és így a hidrolízis folyamán kevesebb szabad karbamid keletkezik, mint az IB-nél.

A talajban az IB vizes közegben oldódik és karbamidná hidrolizál. Ez a karbamid ammóniává, majd mikrobiológiai tevékenység folytán nitráttá alakulhat. Az IB nitrogénjének mineralizációja lényegében a termék oldódásának mértékével van arányban. Ez az IB legjellemzőbb sajátása, és mineralizációjának mérvét sem a paddy talaj (redukciós viszonyok), sem a száraz gazdálkodás (oxidációs viszonyok) mikrobiológiai flórája nem befolyásolja. A termék mineralizációjában sem a talaj helyi és klimatikus változása, sem a hőmérséklet lényeges tényezőként nem szerepel. Száraz viszonyok között az IB mineralizációja lényegesen kisebb, mint a karbamidé. Inkubációs kísérletekben megfigyelték, hogy a karbamid mineralizációja egy hét múlva befejeződött, míg ugyanezen idő alatt az IB nitrogénje csak 10–20%-ban mineralizálódott.

A koncentrációtűrést illetően a műtrágyázás túladagolása esetén az IB más kémiai műtrágyával összehasonlítva még 2-szeres túladagolás esetén sem mérgező sem a csírázásra, sem a fiatal növények fejlődésére.

Az IB-t tartalmazó kevert műtrágyák többfajta összetétel szerint készülnek, a szükségletnek megfelelően. Pl. konyhakerti növényekre és gyümölcsfákra:

IB kevert műtrágya	15–15–15 (IB–N 8)
IB „ „	18–11–11 (IB–N 6)
IB „ „	16–10–14 (IB–N 7)

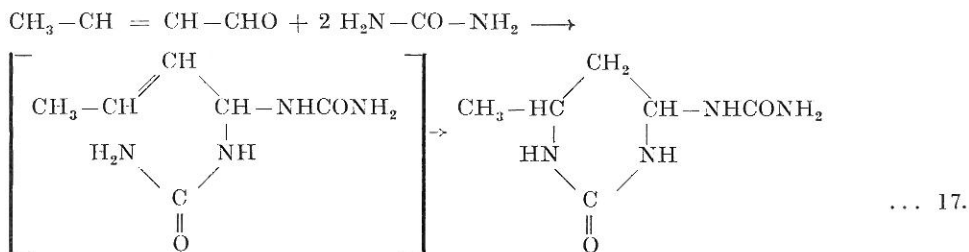
Paddy rizsre és hosszú tenyészidejű növényekre:

IB kevert műtrágya	9–9–9 (IB–N 9)
--------------------	----------------

A *Mitsubishi* cég 1964 decemberében egy, évi 20 000 to kapacitású üzem létesítését kezdte meg Japánban [2].

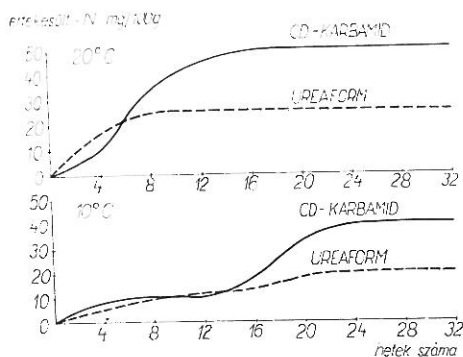
Karbamid-krotonilidénaldehyd kondenzációs műtrágya

Szemben a karbamid-aldehyd kondenzátumok általános sajátosságával, hogy ti. különböző heterogén frakciókból állnak, és a végtermék tulajdonsága ezek összehatásaként jelentkezik, a krotonilidénaldehyddel — mely telítetlen vegyület, és ennek következtében a kondenzáció folyamata is más, mint a telített aldehidekkel — jól definiált vegyületet sikerült előállítani. A reakciótermék a 2-oxo-4-metil-6-ureido-hexahidropirimidin, mely vízben nehezen oldódó, kismolekulájú, heterociklusos nitrogénvegyület. Képlete a következő:



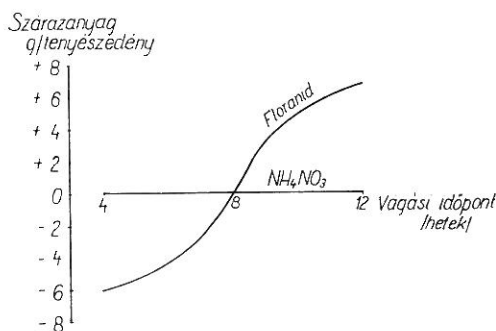
A JUNG, J. által „CD-karbamid”-nak, illetve „Crotodur”-nak elnevezett vegyület [22–24] a BASF „Floranid” néven hozta forgalomba [8, 45, 48]. A kereskedelmi áru 28% nitrogén tartalmú, amiből 2,8% könnyen oldható nitrát.

A Floranid jellemzésére ismertettük a talajban való mineralizációját ureaformmal összehasonlítva (pH = 7,35, homoktalaj esetén) és tenyészedénykísérletben ammóniumnitráttal összehasonlítva a levágott sarjhajítások szárazanyaghozamának alakulását (2. és 3. ábra).



2. ábra

A Floranid mineralizációja különböző hőfokon.



3. ábra

A szárazanyag alakulásának különbsége Floranid és ammóniumnitrát között angolperje esetén.

Ioncserélő tulajdonságú polikondenzációs műgyantával erősített műtrágyák

Az előzőekben ismertetett irányzatokkal szemben olyan polikondenzációs műtrágyát állítottunk elő [35], melyben a megfelelően végrehajtott polikondenzáció foka a táp-

anyagok leadásának mértékét is szabályozza. Ezzel az eljárással többkomponensű, makro- és mikroelem hatóanyagtartalmú műtrágyák is állíthatók elő [16, 18–20]. A készítmény lényege a következő:

Az egész készítményt hidrofíll térhálós makromolekula váz szövű át. Poláros, célszerűen ioncserélő csoportok szolgálják a mineralizációs veszteségek csökkentését és a műgyanta polaritása egyben a kioldás sebességét is automatikusan szabályozza. A műgyantaváz kialakításához az aminoplast alapú (karbamid, melanin) műgyanták mellett utólag polimeranalóg reakcióban poliórossú tehető vinilpolimerek, akrilátok vagy más poláros csoportokat tartalmazó polikondenzátumok is felhasználhatók. Az ioncserélő hatást többnyire szulfosav, karboxil, amin és foszfonsavas csoportok biztosítják.

Ilyen típusú készítmény előállításához előbb elkészítjük a műgyanta vizes oldatát vagy diszperzióját, homogemizáljuk a vizes fázisban az egyes polimereket, a kompatibilitást adó anyagokat, a szerves és szervetlen növényi tápláléanyagokat és a katalizátort, ami a keményedést segíti. A keményedés periódusán át, amit melegítéssel gyorsíthatunk, az egyenletes elosztottság állapotát fenntartjuk, majd a „C” fázisig kondenzált készterméket aprítjuk, szükség szerint szárítjuk, szemesezzük vagy porítjuk.

Az alábbiakban kétféle készítményt ismertettünk:

1. A fenti eljárással különböző műgyanta és ammóniumnitrát arány mellett készített polikondenzációs műtrágya oldódási viszonyait az alábbi táblázat mutatja:

7. táblázat

Műgyanta-műtrágya készítmények N-tartalmának oldhatósága

Készítmény	Műgyanta: NH ₄ NO ₃ arány	Összes-N %	Vízoldható-N az összes-N %-ában
1	1 : 9	30,88	78,70
2	1 : 3	30,79	63,14
3	1 : 2	30,71	41,53
4	1 : 1	29,95	25,54
5	3 : 1	29,28	18,25
6	9 : 1	29,03	10,91

MITSCHERLICH-féle tenyészedénykísérletben megvizsgáltuk ezen sorból az 5. készítmény műtrágyakihasználásának a mértékét NH₄NO₃-al, karbamiddal és a BASF UF—5010 jelzésű ureaform készit-

ményével összehasonlítva. A szárazanyaghozam és a műtrágya kihasználás, vagyis a rosznövények által felvett N mennyisége, a műtrágyával a talajba juttatott N %-ában kifejezve a 8. táblázatban látható.

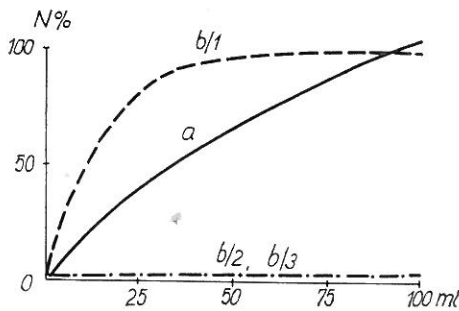
8. táblázat

Ureaform és műgyanta-műtrágya készítmény összehasonlítása

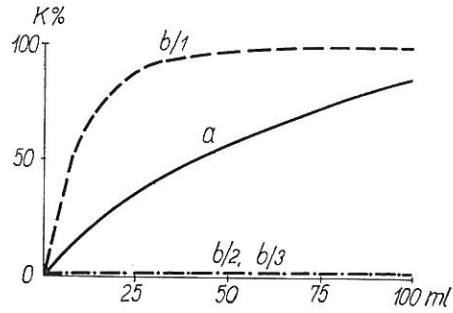
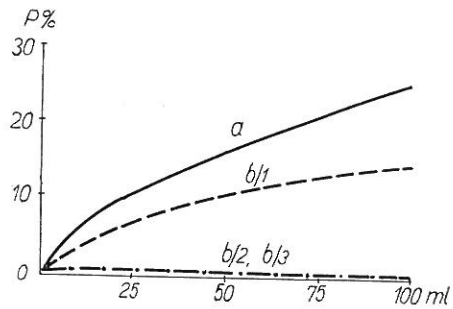
Műtrágya megnevezése:	Szárazanyaghozam g/edény	Műtrágya kihasználás %
1. Kontroll.....	2,00	—
2. NH_4NO_3	18,42	51,87
3. Karbamid	16,16	44,72
4. UF-5010	14,02	35,64
5. K (Karbamid-gyanta)	9,17	19,09
6. 5. sz. készítmény ..	14,21	30,77
7. UF 5010 + + NH_4NO_3 (1 : 1)	20,40	54,01
8. K + NH_4NO_3 (1 : 1)	17,76	45,27
9. 5. sz. készítmény + + NH_4NO_3 (1 : 1)	20,30	51,04
SzD ₃ %	2,53	

A növényi szárazanyaghozam az UF-5010 és az 5. készítmény között a szignifikancia határán belül (SzD₃ %) megegyezett, viszont a műtrágyakihasználás a BASF gyártmányával szemben kisebb értéket adott, ami a polimeres műtrágya fokozott retard hatását mutatja azonos termésszint mellett.

2. A karbamid fenti eljárás szerinti kondenzációs vegyületei NPK műtrágyakeverékekhez adva aktív-retard műtrágyák előállítására is alkalmasak. Kísérletünkben 2 mol hexametilmelamin + 1 mol fenolszulfosav + 5 mol totrametilol-karbamid összetételű műgyantaoldatot használva, az előállított készítményt (a) a polimer nélküli

4. ábra
A nitrogén-tartalom oldódása

műtrágyakeverékekkel (b₁) és ennek PVC-, illetve poliamidfilmmel bevont változatával (b₂ és b₃) összehasonlítva, tápanyagkioldódásuk a következő volt (4., 5. és 6. ábra):

5. ábra
A kálium-tartalom oldódása6. ábra
A foszfor-tartalom oldódása

Összefoglalás

A talaj N-készletének gyarapítása, nagy adagokban is alkalmazható, kevésbé kilúgozódó, lassan és egyenletesen ható, nagy hatóanyagtartalmú nitrogénforrások alkalmazása szükségessé tették új típusú nitrogénvegyületek kialakítását.

Ilyenek az ureaform műtrágyák, amelyek karbamid és formaldehid kondenzációs termékei és a karbamidnak más aldehidekkel, pl. acetaldehiddel, izobutiraldehiddel és krotonilidonaldehiddel való reakció termékei. A külföldi „Ureaform”, „Urea-Z”, „IB” és „Floraniid” készítményeken kívül két hazai előállítású ioncserélő tulajdonságú műgyantás műtrágya előállítását ismertettük.

Az ismertetett műtrágyákkal külföldön és belföldön egyaránt folynak kísérletek —

szabadföldi felhasználásuk eredményeit külön közleményben szándékozunk ismertetni — annak ellenére, hogy a termés-eredmények nem mindig váltják be a hozzájuk fűzött reményeket. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a végtermék legtöbbször nem definiált összetételű vegyület, és az egyes frakciók különböző és talán némely esetben ellentétes hatása miatt a terméseredményben az összefektusnak ezen ingadozó hatása érvényesül. A karbamid kondenzációs műtrágyák alkalmazásának másik akadálya magas árak, azonban a karbamidipar fejlődésével valószínűleg már a közeljövőben az előállítási árak esőkkönéséhez fog vezetni.

Irodalom

- [1] *Allied Chemical*. USA szabadalom: 2,845.401
- [2] *Anonim*: Chem. Trade J. 1963. **11**. 29.
- [3] ANSORGE, H.: Untersuchungen über die Anwendbarkeit einiger organischer Stickstoffverbindungen als langsam wirkende Stickstoffdüngemittel. *Kühn-Archiv* **60**. 283—329. 1955.
- [4] ARMIGER, W. H., CLARK, K. G., LUNDSTOM, F. O. & ELAIER, A. E.: Ureaform: Greenhouse studies with ryegrass. *J. Amer. Soc. Agron.* **43**. 123. 1951.
- [5] ARMIGER, W. H., FORBES, J. JR., WAGNER, R. E. & LUNDSTOM, F. O.: Ureaform a nitrogenous fertilizer of controlled availability: Experiments with turf grasses. *J. Amer. Soc. Agron.* **40**. 342, 1948.
- [6] ATANASIU, N.: Studien über die Ertragswirkung von schwerlöslichen Stickstoffdüngemitteln. *Landw. Forsch.* **7**. Sonderh. 108—113. 1956.
- [7] ATANASIU, N.: Zur Wirkung schwerlöslicher N-verbindungen. *Z. Pflernähr.* **84**. 103—109. 1959.
- [8] *BASF*. Német szabadalom (DBP): 1,081.482.
- [9] BLANCK, E. & GIESECKE, F.: Mono- und Dimethylolharnstoff in ihrer Wirkung auf die Pflanzenproduktion und ihr Stickstoffumsatz im Boden. *Z. Pflernähr.* **2A**. 393—420, 1923.
- [10] CLARK, K. G., YEE, J. Y. & LOVE, K. S.: New synthetic nitrogen fertilizer preparation and properties of ureaform. *Ind. Eng. Chem.* **40**. 1178. 1948.
- [11] DE JONG, J. I. & DE JONGE, J.: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **71**. 643. 1952.
- [12] DE JONG, J. I. & DE JONGE, J.: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*. **71**. 661. 1952.
- [13] DE JONG, J. I., DE JONGE, J. & EDEN, H. A. K.: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*. **72**. 88, 1953.
- [14] DE JONG, J. I. & DE JONGE, J.: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*. **72**. 1027. 1953.
- [15] EINHORN, A. & HAMBURGER, A.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**. 24. 1908.
- [16] EGERSEZGI, S., GÁTI, F., LÁNG, I. & MIKES, J.: Die Erhöhung der Wirksamkeit von Pflanzennährstoffen mit Hilfe von ionenaustauschenden Harzgerüsten. Magyar Kémikusok Egyesülete: Az ioncserélők és alkalmazásuk szimpózium, Balatonszéplak. 1963.
- [17] GÁSPÁR, L., VÉGH, M., SZALAI, D-NÉ & GÁSPÁR, L-NÉ: Kísérletek lassanható szerves nitrogénműtrágya: „Ureaform” előállítására és hatásának vizsgálatára I. *MTA Agrártud. Oszt. Közl.* **13**. 113—128, 1957.
- [18] GÁTI, F., LÁNG, I. & MIKES, J.: Die Steigerung der Wirkung von organischen Bodenverbesserungsmitteln durch ionenaustauschenden Harzgerüsten. Magyar Kémikusok Egyesülete: Az ioncserélők és alkalmazásuk szimpózium. Balatonszéplak. 1963.
- [19] GÁTI, F. & MIKES, J.: Kísérletek polimerekkel erősített műtrágyák és talajjavító anyagok előállítására. *Magyar Kémikusok Lapja*. **19**. 597—604, 1964.
- [20] GÁTI, F. & MIKES, J.: Plant nutrients reinforced with ion exchange groups containing resins and their agrochemical investigations. XXXV. Nemzetközi Vegyipari Kongresszus, Varsó. 1964. (Sajtó alatt.)
- [21] GRIESSBACH, R.: *I. G. Farbenindustrie A. G.* Német szabadalom: 431, 585. 1924.
- [22] JUNG, J.: Prüfung verschiedener Mischungen von Crotonylidendiarnstoff (CD-Harnstoff) mit schnell wirkenden Stickstoffformen. *Landw. Forsch.* **14**. 246—254, 1961.
- [23] JUNG, J.: Über die Wirkung von Crotonylidendiarnstoff (CD-Harnstoff) als Stickstoffdünger. *Plant & Soil* **15**. 284—290, 1961.
- [24] JUNG, J.: Über langsam wirkende Stickstoffverbindungen, insbesondere Crotonylidendiarnstoff. *Z. Pflernähr. Düng.* **94**. 39—47. 1961.
- [25] JUNG, J.: Langsam wirkende Stickstoffdünger synthetischer Herkunft. *Landw. Forsch.* **17**. Sonderh. 148—160. 1963.
- [26] KADOWAKI, H.: *Bull. chem. Soc. Japan*. **11**. 248, 1936.
- [27] KALTOFEN, H.: Die Wirkung verschieden hoher Ureaform- und Ammoniumnitratgaben in einem Vegetationsversuch mit Wiesenschwingel.

- Albrecht-Thaer-Archiv. **6.** 527—544, 1962.
- [28] KRALOVEC, R. D. & HUFFMAN, R. L.: USA szabadalom: 2,592,809 (1952).
- [29] KRALOVEC, R. D. & MORGAN, W. A.: Condensation products of urea and formaldehyde as fertilizer with controlled nitrogen availability. *J. Agric. Fd. Chem.* **2.** 92—95, 1954.
- [30] KUNTZE, H.: Über die von der Bodenreaktion abhängige Stickstofflöslichkeit verschiedener Harnstoff-Acetaldehyd-Kondensate. *Z. PflErnähr. Düng.* **86.** 120—123, 1959.
- [31] KUNTZE, H.: Über die Löslichkeits-eigenschaften schwerlöslicher Harnstoff Acetaldehyd-Kondensate („Urea-Z“) im Hinblick auf deren Verwendung als langsam fließende Stickstoffdüngemittel im Boden. *Z. PflErnähr. Düng.* **86.** 131—141, 1959.
- [32] KUNTZE, H.: Der Einfluss von Harnstoff-Acetaldehyd-Kondensaten auf die Nährstoffaufnahme der Pflanzen. *Z. PflErnähr. Düng.* **86.** 206—214, 1959.
- [33] LONG LESLIE, F. & VOLK, G. M.: Availability of nitrogen contained in certain condensation products of reaction of urea with formaldehyde. *Agron. J. Madison.* **55.** 155—158, 1963.
- [34] LONG, M. I. E. & WINSOR, G. W.: Isolation of some ureaformaldehyde compounds and their decomposition in soil. *J. Sci. Fd. Agric.* **11.** 441—445, 1960.
- [35] MIKES, J.: Műtrágya készítmény és eljárás annak előállítására. Magyar Szabadalom: 151715/1961.
- [36] *Mitsubishi Chem. Ind.* Japán szabadalom: 5372/1962.
- [37] *Mitsubishi Chem. Ind.* Japán szabadalom: 7942/1963.
- [38] *Mitsubishi Chem. Ind.* magánközlése.
- [39] MUSSER, H. B. & DUTCH, J. M.: Response of creeping bentgrass putting green turf to urea-form compounds and other nitrogenous fertilizers. *Agron. J.* **50.** 381—384, 1958.
- [40] PATRY, M., DHERS, M. & PAUL, C.: Francia szabadalom: 956,459/1950.
- [41] PÁNTOSNÉ DERIMOVA, T. & PÁNTOS, GY.: „Ureaform“ készítmények mineralizálódása a kukorica gyökérszónájából izolált baktériumok hatására. *Agrokémia és Talajtan* **8.** 313—318, 1959.
- [42] ROHNER, L. V. & WOOD, A. P. USA szabadalom: 2,415,705 1947.
- [43] SCHEFFER, F., PAJENKAMP, H. & v. UEXKÜLL, H.: Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Acetaldehyd als Dünger mit langsam fließender Stickstoffquelle. *Z. PflErnähr. Düng.* **75.** 1—16, 1956.
- [44] SCHEFFER, F., ZIECHMANN, W. & KUNTZE, H.: Untersuchungen über Aufbau und Eigenschaften von Harnstoff-Acetaldehyd-Kondensaten. *Die Naturwissenschaften* **44.** 52—58, 1957.
- [45] SCHEUERMANN, E. A.: Neue Wege der Düngemittelchemie. *Chemische Rundschau* **16.** (4) 1963.
- [46] SCHMALFUSS, K. & MICHAEL, G.: Kondensationsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd als Stickstoffquelle für die Ernährung der Pflanzen. *Z. PflErnähr. Düng.* **72.** 193—200, 1956.
- [47] STAUDINGER, H. & WAGNER, K.: *Makromol. Chem.* **12.** 168, 1954.
- [48] STEGEMANN, S.: Schwerlösliche Düngemittel. *Chem. Rdsch.* **16.** (4) 1963.
- [49] TATSUO HAYASE: Über die Harnstoff-Formaldehyd Kondensaten I. Über die Bedingungen der Darstellung von Monomethylolharnstoff. *Soil and Plant Food*, **5.** 120—126, 1959.
- [50] TATSUO HAYASE: Über die Harnstoff-Formaldehyd Kondensaten II. Über einige Eigenschaften von Monomethylolharnstoff. *Soil and Plant Food*, **5.** 174—178, 1960.
- [51] WINSOR, G. W. & LONG, M. I. E.: Mineralisation of the nitrogen of urea-formaldehyde-compounds in relation of the soil pH. *J. Sci. Fd. Agric.* **3.** 560—564, 1956.
- [52] WINSOR, G. W. & LONG, M. I. E.: Development of urea-formaldehyde compounds as nitrogenous fertilizers. *J. Sci. Fd. Agric.* **4.** 185—194, 1958.
- [53] WISNIEWSKI, A. J., DEFRENCE, J. A. & KOLLETT, J. R.: Results of ureaform fertilization on lawn and fairway turf. *Agron. J.* **50.** 575—576, 1958.
- [54] YEE, J. Y. & LOVE, K. S.: Nitrification of Urea-Formaldehyde Reaction Products. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* **11.** 389—392, 1946.
- [55] ZIGEUNER, G., PITZER, R., BERGER, H. & RAUCH, H.: *Mh. Chem.* **86.** 165, 1955.
- [56] ZIGEUNER, G., PITZER, R. & VOLGAR, K.: *Mh. Chem.* **86.** 517, 1955.

MIKES JÁNOS és GÁTI FERENC

Érkezett: 1964. november 17.