



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210820

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 08 03 79  
(21) (PV 1553-79)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 05 G 1/00

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 09 83

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing., SYNAK JURAJ ing. CSc., LUČANSKÝ DUŠAN ing.,  
NÁDVORNÍK ROBERT ing. CSc., LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing.,  
HUTÁR EDUARD ing., JUHÁS MILAN ing., BRATISLAVA

## (54) Látky pre výživu rastlín

Látky pre výživu rastlín formou mimokoreňovej aplikácie a/alebo formou spoločnej aplikácie s kvapalnými hnojivami a/alebo prostriedkami na ochranu rastlín prípraveľné reakciou 15 až 80, s výhodou 30 až 40 hmotnostných dielov solí heteropolykyselín molybdénu s 1 až 15 hmotnostnými dielmi amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalickéj zeminy v prítomnosti 5 až 84, s výhodou 52 až 65 hmotnostných dielov vody.

Predmetom vynálezu sú látky na výživu rastlín formou mimokoreňovej aplikácie a/alebo formou spoločnej aplikácie s kvapalnými hnojivami.

Molybdén patrí medzi tie živiny, ktoré rastliny potrebujú nevyhnutne pre svoj zdravý vývoj a život vôbec.

Základnou fyziologickou úlohou molybdénu je, že sa zúčastňuje biochemických reakcií pri fixácii molekulárneho dusíka a tiež pri redukcii dusičnanov. Zistilo sa, že činnosť pôdných mikroorganizmov, ktoré sú schopné viazať dusík /napríklad *Azotobacter*, *Clostridium* a podobne/, ako aj hrčkotvorných baktérií žijúcich v symbióze s bôbovitými rastlinami, leguminózami, úzko súvisí s prítomnosťou prístupných foriem molybdénu a pôdach. Rastlinné bunky pri nedostatku molybdénu nemôžu redukovať dusičnanový dusík, čo je nevyhnutné pre syntézu bielkovín. Dôkazom toho je hromadenie dusičnanov pri jeho nedostatku.

Molybdén vplýva i na syntézu a pohyb uhľohydrátov, ako i na tvorbu chlorofylu a tiež kyseliny askorbovej /vitamínu C/ v rastlinách.

Predpokladá sa tiež, že molybdén pôsobí stimulačne na činnosť mikroorganizmov v pôde. Molybdén má tiež nezastúpiteľnú úlohu pri inaktivácii rastlinných fosfatáz.

Pri nedostatku molybdénu pozoruje sa na rastlinách bledozelené zafarbenie listov, čo je dôsledkom zoslabenej asimilácie dusíka rastlinou. Pri silnom nedostatku chlorotické pletivo odumiera a listy sa krútia.

Zvlášť citlivé sú na molybdén predovšetkým bôbovité rastliny, leguminózy /krmný bôb, vlní bôb, hrach, fazuľa, vika a podobne/. Citlivé na molybdén sú ďalej repa, kapusta, šalát, kel, špenát, ďatelina, lucerna, karfiol, ostatná zelenina, ľan, chmel, citrusové rastliny, bavlník a niektoré ďalšie rastliny. Hlavne v poslednom období sa foliárnou aplikáciou molybdénu vo forme vodných roztokov jeho solí /najmä molybdénanu amónneho/ darí u niektorých druhov vinnej révy /"Neuburské" kultivary/ významne znížovať opadávanie kvetov a púčikov, čo je obvykle spôsobené nadmerným používaním dusíkatých hnojív /v snahe získať čo najvyššiu úrodu/.

Zjavná karencia molybdénu bola preukázaná tiež v kultúrach karfiolu, kde spôsobuje tzv. bezsrdiečkovitosť čiže vyslepovanie. Postihnuté bývajú predovšetkým porasty karfiolu na pôdach, ktorých pH je nižšie ako 7,0.

Nedostatok molybdénu môže byť odstránený jeho aplikáciou do pôdy postrekom na listy /tzv. foliárnou aplikáciou/ a tiež morením osiva.

Ako uvádzajú vo svojej publikácii "Micronutrients in Agriculture" Mortvedt J. J., Giordano P. M. a Lindsay W. L. /Madison, Wisconsin, USA - 1972/, obvykle sa na hnojenie molybdénom používajú tieto látky:

|                             |                                                                     |            |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------|
| molybdénan sodný            | $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                 | /39 % Mo/  |
| molybdénan amónny           | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | /54 % Mo/  |
| kyslíčnik molybdénový       | $\text{MoO}_3$                                                      | /66 % Mo/  |
| sírniky molybdénu - obvykle | $\text{MoS}_2$                                                      | /60 % Mo/  |
| molybdénové frity           | -                                                                   | /2-3 % Mo/ |

Väčšina autorov doporučuje pre poľné plodiny používať tieto dávky molybdénu:

|                         |                                              |
|-------------------------|----------------------------------------------|
| do pôdy                 | $0,3-1 \text{ kg Mo} \cdot \text{ha}^{-1}$   |
| pri foliárnej aplikácii | $0,2-0,4 \text{ kg Mo} \cdot \text{ha}^{-1}$ |

Pri mimokoreňovej aplikácii sa najčastejšie pracuje s 0,01-0,2%-nými vodnými roztokmi molybdénanov.

Podľa údajov publikovaných ZACHOM /Konferencia "Mikroelementy v poľnohospodárstve" - Turecká, september 1977/ je podľa najnovších zahraničných skúseností vhodné nedostatku molybdénu predchádzať tiež preventívnou aplikáciou molybdátodifosforečnanov /najmä sodného a amónneho/ v množstve 1-2 kg týchto solí na 1 hektár.

V tejto súvislosti treba zdôrazniť, že molybdátodifosforečnan amónny ako i ďalšie zo solí heteropolykyselín molybdénu sú prakticky nerozpustné vo vode a teda i v pôdnom roztoku a z tohto dôvodu sa aj ich použitie muselo doposiaľ obmedziť pre zásobné hnojenie rastlín /aplikácia do pôdy/. Uvedenú skupinu zlúčenín nebolo možné využiť napríklad pre kuratívne odstraňovanie zistených nedostatkov molybdénu formou foliárnej aplikácie.

Aj keď uvedené zdroje umožňujú preventívne odstraňovanie možného nedostatku molybdénu v pôde, s výnimkou molybdénanov, ktorých použitie v širšej miere naráža na problémy súvisiace s ich dostupnosťou a vysokou cenou, ostatné menované látky neumožňujú pohotovú kuratívnu zásahu foliárnou aplikáciou, t. j. postrekom na listy rastlín a je tiež len obmedzené ich použitie spolu s čírymi kvapalnými hnojivami.

Teraz sa zistilo, že vyššie uvedené nedostatky možno vo veľkej miere odstrániť použitím látok pripraviteľných reakciou 15 až 80, s výhodou 30 až 40 hmotnostných dielov solí heteropolykyselín molybdénu s 1 až 15 hmotovými dielmi amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalického zeminu v prítomnosti 5 až 84, s výhodou 52 až 65 hmotnostných dielov vody.

Látky pripraviteľné uvedenou reakciou sú vhodné pre výživu a liečenie rastlín formou mimokoreňovej aplikácie a/alebo formou spoločnej aplikácie s kvapalnými hnojivami a/alebo prostriedkami na ochranu rastlín.

Pri príprave látok podľa vynálezu interakciou solí heteropolykyselín molybdénu s vodnými roztokmi amoniaku a/alebo hydroxidom alkalických kovov a/alebo hydroxidov alkalických zemin sa nejedná o prípravu roztokov jednoduchým fyzikálnym rozpúšťaním, ale tvorba roztokov je spojená s chemickou reakciou, ktorej produkty svojou rozpustnosťou vo vode umožňujú prípravu týchto látok.

Použitie látok podľa vynálezu má hlavne tieto prednosti:

- pre ich prípravu možno využiť väčšinu priemyselných odpadov, obsahujúcich molybdén i len vo veľmi nízkej koncentrácii, ktoré sú inak vo väčšine prípadov nevyužiteľné, čím sa vytvárajú predpoklady pre ekonomickú výhodnosť ich používania i v širšej poľnohospodárskej praxi a umožňuje vyrábať prípravky uvedeného typu v potrebných množstvách.
- ich príprava je jednoduchá a zabezpečuje prakticky úplné využitie molybdénu v surovine,
- molybdén viazaný vo forme komplexného aniónu vytvára predpoklady pre systémovú účinnosť tejto dôležitej mikroživiny a podstatne tiež znižuje možnosť retrogradácie molybdénu pri aplikácii prípravkov uvedeného typu do pôdy,
- látky získané rozpúšťaním heteropolymolybdénanov vo vodných roztokoch amoniaku alebo hydroxidov alkalických kovov sú v širokom rozmedzí vzájomných pomerov miešateľné s vodou prakticky so všetkými priemyselne vyrábanymi typmi čírych a suspenzných hnojív,
- látky pripravené rozpúšťaním heteropolymolybdénanov vo vodných roztokoch amoniaku alebo hydroxidov alkalických kovov a/alebo alkalických zemin majú neutrálne alebo len slabú alkalickú reakciu, vyznačujú sa vysokou stabilitou, a to i pri nízkych teplotách a možno ich pripravovať i v značne vysokej koncentrácii molybdénu /15 a i viac hmotových percent Mo/,
- molybdén viazaný v zmysle vynálezu je možno používať na výživu rastlín, na prevenciu chorôb rastlín zapríčinených jeho nedostatkom ako aj na bezprostredný kuratívny zásah, najmä formou foliárneho postreku s cieľom odstrániť symptómy vyvolané nedostatkom molybdénu.

Nasledujúce príklady osvetľujú, ale v žiadnom prípade neobmedzujú predmet vynálezu.

#### P r í k l a d 1

V laboratórnych podmienkach bola študovaná reakcia rozpúšťania tuhého molybdátofosforečnanu amónneho vo vodnom roztoku hydroxidu draselného.

V sérii pokusov sa postupovalo tak, že k 25 hmotovým dielom vysušeného a jemne rozotretého molybdátofosforečnanu amónneho sa v jednotlivých pokusoch pridalo 50, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 a 300 g 10%-ného hydroxidu draselného, pričom sa za stáleho miešania reakčnej zmesi sledoval priebeh postupného rozpúšťania zrazeniny a sledovali sa zmeny pH.

Uvedeným spôsobom pripravené vzorky suspenzií a roztokov bolo možné po 24hodinovom státi charakterizovať takto:

- Reakčné produkty pripravené za použitia 50-150 g 10%-ného vodného roztoku KOH neboli číre a obsahovali v kádinke objemu 150 cm<sup>3</sup> 2,5 až 0,1 cm vrstvu nerozpustnej zrazeniny. Ich pH sa pohybovalo v rozmedzí od 6,1 do 7,3.
- Vzorky pripravené za použitia 175 a 200 g prídavku 10%-ného vodného roztoku hydroxidu draselného boli prakticky úplne číre a ich pH bolo rovné 7,7 a 9,75.
- Produkty získané pri 225 až 300 g prídavku 10%-ného vodného roztoku KOH boli číre, avšak hodnoty ich pH svedčili už o príliš veľkom prebytku hydroxidu /pH 10,35 až 11,8/.

#### P r í k l a d 2

V laboratórnych podmienkach bola experimentálne overovaná miešateľnosť kvapalného koncentrátu obsahujúceho molybdén, pripraveného rozpustením 33,3 hmotových dielov technického molybdátofosforečnanu amónneho obsahujúceho 47,34 hmotových % Mo v 66,7 hmotových dieloch čpavkovej vody obsahujúcej 10 hmotových % NH<sub>3</sub>, s niektorými základnými typmi čirých kvapalných N a NP hnojív. Látka obsahujúca molybdén bola charakterizovaná nasledovne:

|                                                                      |                          |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| celkový obsah molybdénu:                                             | 15,76 % Mo               |
| celkový obsah dusíka:                                                | 7,1 % N                  |
| stálosť koncentrátu pri nízkej teplote - teplote vyčistenia roztoku: | -9,7 °C                  |
| merná hmotnosť koncentrátu pri 20 °C:                                | 1 315 kg.m <sup>-3</sup> |
| pH 20 °C:                                                            | 8,6                      |

Pre skúšku miešateľnosti s dusíkatým kvapalným hnojivom bol použitý tzv. základný dusíkatý roztok pripravovaný na báze NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a močoviny obsahujúci 30 hmotových % H.

V rámci pokusu bol overovaný 0,19 až 16%-ný obsah koncentrátu obsahujúceho molybdén v zmesnom roztoku /t. j. cca 0,03 až 2,52 % Mo v zmesnom roztoku/, čo by pri dávke 100 kg N/ha z dusíkatého roztoku odpovedalo 0,63 kg až 63,5 kg kvapalného koncentrátu obsahujúceho molybdén, resp. 0,1 až 10 kg Mo na hektár.

V uvedenom koncentračnom rozmedzí bolo pripravených 5 zmesných roztokov a to tak, že k 166,7 g základného dusíkatého roztoku /pH<sub>20</sub> °C = 7,5/ sa pridalo 3,17.10<sup>-1</sup>, 1,59, 3,17, 15,86 a 31,75 g kvapalného koncentrátu obsahujúceho molybdén.

Obdobne boli pripravené tiež vzorky zmesných roztokov pripravených zhomogenizovaním základného NP roztoku typu 8-24-0, obsahujúceho fosfor viazaný výlučne vo forme aniónu tri-

hydrogénfosforečnej kyseliny / $\text{pH}_{20} \text{ oC} = 6,15$ / s kvapalným koncentrátom, obsahujúcim molybdén v zmysle vyššie uvedenej špecifikácie. V rámci pokusu bol overovaný 0,15 až 13,21%-ný obsah koncentrátu obsahujúceho molybdén v zmesnom roztoku /t. j. cca 0,024 až 2,082 hmotových % Mo v zmesnom roztoku/, čo by pri dávke fosforu 100 kg  $\text{P}_2\text{O}_5$  na hektár odpovedalo 0,1 až 10 kg Mo na hektár.

V uvedenom koncentračnom rozmedzí bolo tiež pripravených 5 vzoriek zmesných roztokov, a to tak, že k 208,4 g základného NP roztoku typu 8-24-0, pripravenému z termickej trihydrogénfosforečnej kyseliny / $\text{pH}_{20} \text{ oC} = 6,15$ / sa pridalo:  $3,17 \cdot 10^{-1}$ , 1,59, 3,17, 15,86 a 31,70 g kvapalného koncentrátu obsahujúceho molybdén v zmysle špecifikácie uvedenej v úvode tohto príkladu.

Analogickým spôsobom boli pripravené tiež zmesné roztoky pripravené homogenizáciou NP-roztoku typu 10-34-0, obsahujúceho asi 50 % fosforečnej zložky viazanej v kondenzovanej forme, a kvapalným koncentrátom obsahujúcim Mo. V pokuse bol overovaný 0,21 až 17,8%-ný obsah koncentrátu obsahujúceho molybdén v zmesnom roztoku /t. j. 0,033 až 2,8 hmotových % Mo v zmesnom roztoku/, čo by pri uvažovanej dávke 100 kg  $\text{P}_2\text{O}_5$  na hektár odpovedalo 0,1 až 10 kg Mo na hektár. Obdobne ako v predchádzajúcich prípadoch bolo v uvažovanom rozmedzí koncentrácie pripravených 5 vzoriek zmesných roztokov a to tak, že ku 147,1 g základného NP-roztoku typu 10-34-0 pripravenému na báze extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny / $\text{pH}_{20} \text{ oC} = 5,5$ / sa pridalo:  $3,17 \cdot 10^{-1}$ , 1,59, 3,17, 15,86 a 31,70 g kvapalného koncentrátu obsahujúceho molybdén.

Po dôkladnom zhomogenizovaní sa všetkých 15 zmesných roztokov nechalo v kľude stáť do druhého dňa.

Všetky pripravené vzorky zmesných roztokov po ich 24hodinovom skladovaní pri teplote miestnosti boli číre - bez zákalu alebo sedimentu, okrem vzorky pripravenej homogenizáciou 147,1 g základného NP-roztoku typu 10-34-0 s 31,70 g molybdénového koncentrátu. Táto vzorka niekoľko hodín po zmiešaní ostávala číra, avšak asi po 20hodinovom skladovaní sa vylúčila veľmi jemná vločkovitá zrazenina, ktorá sa po premiešaní opäť rozpustila.

#### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Látky pre výživu rastlín formou mimokoreňovej aplikácie a/alebo formou spoločnej aplikácie s kvapalnými hnojivami a/alebo prostriedkami na ochranu rastlín pripraviteľné reakciou 15 až 80, s výhodou 30 až 40 hmotnostných dielov solí heteropolykyselín molybdénu s 1 až 15 hmotnostnými dielmi amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalickéj zeminy v prítomnosti 5 až 84, s výhodou 52 až 65 hmotnostných dielov vody.