

*Aus dem Lehrstuhl für Pflanzenernährung
der Technischen Universität München-Weihenstephan*

Umsetzungen von Kalkstickstoff in Quarzsand und in verschiedenen Böden

Von

A. AMBERGER und K. VILSMEIER

Mit 9 Abbildungen und 4 Tabellen

Eingegangen am 13. Oktober 1978

I. Einleitung

Die bisher beschriebenen Versuche zur anorganisch-katalytischen Umsetzung des Cyanamids (Cy) sind im pH-Bereich von 6,0 bis 6,7 in Quarzsand durchgeführt worden (AMBERGER und VILSMEIER 1978, VILSMEIER und AMBERGER 1978). Sie haben gezeigt, daß durch metalloxidspezifische Wasseranlagerung an das Cyanamid im wesentlichen Harnstoff (Ha) gebildet wird. Daneben treten Dicyandiamid (DCD), Guanylarnstoff (Guha) und andere Metaboliten auf.

Das Ziel der folgenden Versuche und Untersuchungen war

1. den anorganisch-katalytischen Abbau von Kalkstickstoff in Quarzsand in Gegenwart von amorphem Eisen(III)-hydroxid, insbesondere unter dem Einfluß einer zu erwartenden pH-Erhöhung des Mediums, bedingt durch den hohen Kalkgehalt (~ 60 % CaO) des Kalkstickstoffs, und
2. den Verlauf der Umsetzung des Kalkstickstoffs bis zum Nitrat in Abhängigkeit von Bodenart und Feuchtigkeit zu studieren.

II. Material, Methoden und Versuchsanstellung

Die erste Versuchsreihe wurde wiederum in dem System Quarzsand + amorphes Fe(III)-hydroxid (AMBERGER und VILSMEIER 1978) durchgeführt, um damit einen biologisch-enzymatischen Einfluß weitgehend auszuschalten.

In der zweiten Versuchsreihe wurde mit vier verschiedenen Böden (Tab.1 enthält die wesentlichsten Kenndaten) unter den normalen Bedingungen eines Brutversuches gearbeitet. Damit ist eine Unterscheidung zwischen anorganisch-katalytischem und biochemisch-enzymatischem Abbau nicht möglich.

Tabelle 1 Kenndaten der verwendeten Böden
Soil data

| Standort | Mühlfeld | Kreithof | Bodenmais I | Bodenmais II |
|--|-----------|-----------|----------------------|----------------------|
| Bodenform | Braunerde | Braunerde | Podsol- Braunerde | Podsol- Braunerde |
| Bodenart | suL | S | uL | grusiger S |
| pH (n / 100 CaCl ₂) | 6.2 | 6.3 | 3.6 | 3.2 |
| WK % | 46 | 36 | 55 | 43 |
| CAL-Kalium (mg K ₂ O / 100 g B.) | 4.6 | 16.4 | 20.9 | 2.0 |
| CAL-Phosphat (mg P ₂ O ₅ / 100 g B.) | 10.4 | 14.9 | 1.9 | 1.1 |
| CaCO ₃ % | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C % | 1.09 | 0.94 | 1.02 | 1.07 |
| Gesamt-N % | 0.13 | 0.11 | 0.06 | 0.05 |
| T-Wert mval / 100 g B. | 14.3 | 8.7 | 12.3 | 9.6 |
| S-Wert mval / 100 g B. | 11.8 | 7.0 | 0.43 | 0.56 |
| V-Wert % | 82 | 80 | 3.5 | 5.8 |
| Grobsand 0.2 - 2 mm % | 12 | 40 | 25 | 36 |
| Feinsand 20 - 200 µ % | 46 | 43 | 30 | 46 |
| Schluff 2 - 20 µ % | 24 | 10 | 24 | 11 |
| Ton < 2 µ % | 18 | 7 | 21 | 7 |

Die Versuchsanstellung entspricht im übrigen weitgehend der in den vorausgegangenen Abhandlungen dargestellten und ist im Hinblick auf die verwendeten Methoden wie folgt zu ergänzen:

Extraktion der Substanzen

Analog AMBERGER und VILSMEIER (1978); Ausschütteln von Quarzsand 30 Minuten, von Boden 1 Stunde.

Bestimmungen

Dicyandiamid photometrisch mit alkalischer 1-Naphtol- und Diacetylösung bei 540 nm nach VILSMEIER (im Druck).

Ammonium mit einer selektiven Elektrode.

Nitrat photometrisch mit 2,4-Dimethylphenol bei 436 nm (BALKS und REEKER 1960).

Zur Dünnschichtchromatographie wurde als weiteres Sprühreagenz Nitroprussid-Na verwendet (HOFMANN und WÜNSCH 1958), wodurch Cy, DCD, Guha und Guanidin (Gu) auf Grund unterschiedlicher Färbung weitgehend sehr gut erfasst werden können. Dagegen werden mit dem alkoholischen Jod-Stärke-Reagenz zwar noch geringste Spuren von Metaboliten, allerdings ohne farbliche Differenzierung nachgewiesen.

Versuchsanstellung

Je 100 g Boden wurden in 300 ml PVC-Flaschen mit 91,5 mg gemahlenem Kalkstickstoff (Ka) (= 20 mg Cy-N) gut vermischt und mit aqua dest. auf ~ 25 %, 75 % bzw. 150 % der vollen Wasserkapazität (d.v.WK) gebracht, abgedeckt und im Klimaschrank bei 18 °C bebrütet. Gasaustausch war möglich; fehlendes Wasser wurde alle 14 Tage ergänzt (max. 0,5 ml).

III. Ergebnisse

1. Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Kalkstickstoff in Quarzsand

Im Kontrollversuch ohne Metalloxid findet in ungepuffertem Quarzsand bei geringer Feuchtigkeit und einem pH-Wert von 11,2 erwartungsgemäß eine starke Dimerisierung des Cyanamids aus dem Kalkstickstoff (bis zu 70 % DCD-N) statt (vgl. auch TEMME 1948, KENYON und STEINMAN 1969) neben einer geringen Harnstoffbildung (max. 15 % N). Vom zehnten Tag an ist auch etwas Guanylharnstoff nachzuweisen, nach 60 Tagen max. 1,5 mg Guha-N (Abb. 1).

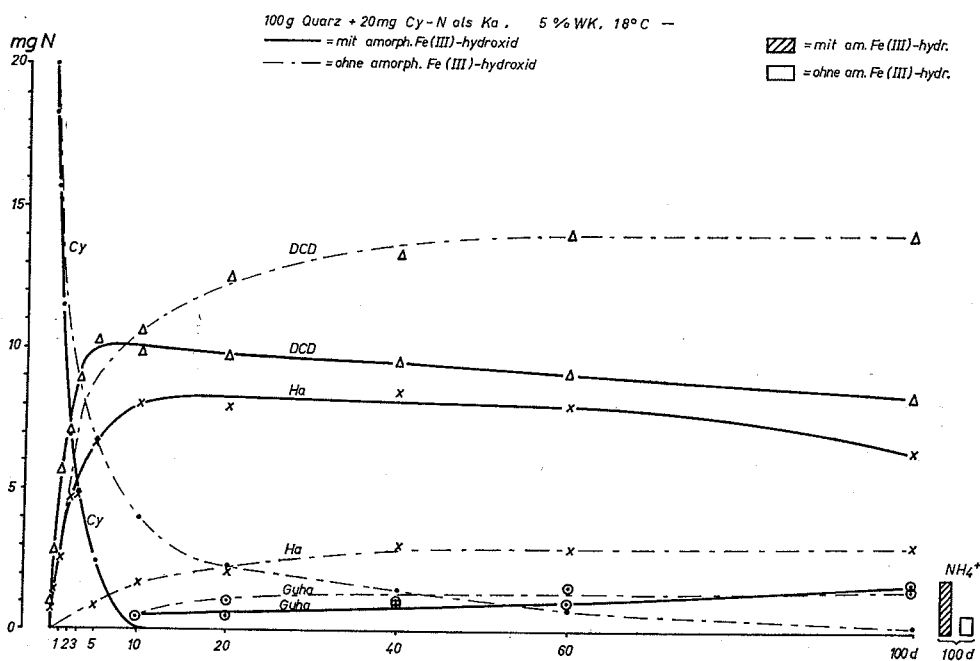


Abb. 1. Kalkstickstoffabbau in Quarzsand
 Breakdown of calcium cyanamide in quartz sand

Durch Zugabe von amorphem Eisen(III)-hydroxid (0,5 g je Ansatz) wird der Umsatz des Cyanamids zu Harnstoff erheblich beschleunigt, jedoch nicht in dem Ausmaß, wie in früheren Ansätzen mit reinem Cyanamid (AMBERGER und VILSMEIER 1978). Nach zehn Tagen ist kein Cyanamid mehr nachweisbar, in der Kontrolle ohne amorphes Eisen(III)-hydroxid dagegen erst nach 100 Tagen.

Durch den Metalloxidzusatz wird der Anteil an gebildetem Harnstoff bzw. Dicyandiamid erheblich beeinflusst, d. h. es wird weniger Dicyandiamid (max. 50 % der vorgelegten N-Menge), dafür aber mehr Harnstoff (42 % gegenüber 15 % ohne Eisenoxid) gebildet. Guanylharnstoff tritt wiederum erst später

und in ähnlicher Menge (1,7 mg Guha-N nach 100 Tagen) auf wie ohne Metall-oxidzusatz. Abbildung 2 zeigt diese Verhältnisse im Dünnschichtchromatogramm.

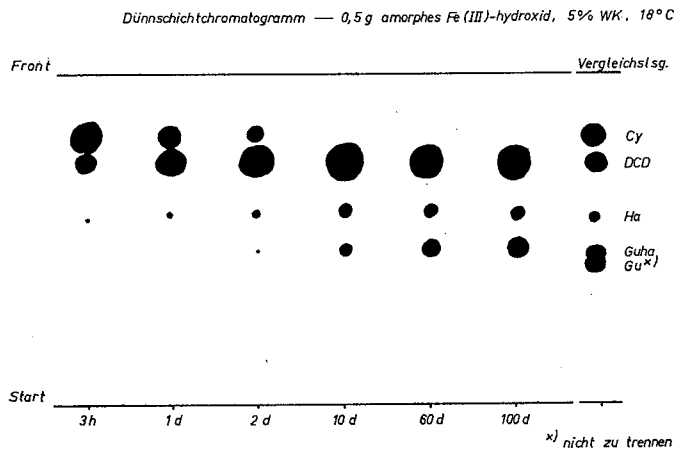


Abb. 2. Kalkstickstoffabbau in Gegenwart von amorphem Fe(III)-hydroxid
Breakdown of calcium cyanamide in presence of amorphous Fe(III)-hydroxide
(thin layer chromatogram)

Auf Grund des hohen pH-Wertes setzt nach 40 Tagen ein geringer hydrolytischer Harnstoffabbau ein; nach 100 Tagen werden 1,9 mg NH_4^+ -N gemessen.

2. Umsetzungen von Kalkstickstoff in Böden

Analog den vorausgegangenen Versuchen mit Quarzsand (AMBERGER und VILSMEIER 1978) haben wir einige Böden ausgewählt und auf ~ 25, 75 und 150 % d.v.WK eingestellt; das entspricht etwa 5, 50 und 150 % d.v.WK in Quarzsand. Damit wurde einer stärkeren Wasserbindung durch den Boden Rechnung getragen und etwa vergleichbare Umsetzungsbedingungen wie im Quarzsand geschaffen.

a) Boden Bodenmais I (uL) und II (grusiger S)

Im schluffigen Lehm vom Standort Bodenmais I sind bereits nach einem Tag je nach Wasseranteil 79, 56 bzw. 45 % des zugegebenen Cy umgesetzt, nach 20 Tagen ist schließlich auch unter Wasserüberschuß alles Cy abgebaut (Abb. 3).

Damit werden die früher mit Quarzsand erzielten Ergebnisse bestätigt, wonach der Umsatz zu Harnstoff um so schneller erfolgt je geringer der Wasseranteil im Boden ist. Der hohe Gesamt-Eisengehalt des grusigen Sandes vom Standort Bodenmais II führt offenbar nur zu geringen Unterschieden des insgesamt sehr raschen Cyanamidumsatzes bei unterschiedlichen Wassermengen (Abb. 4). Nach fünf Tagen ist selbst unter ungünstigen Bedingungen (150 % d.v.WK) kein Cy mehr nachweisbar.

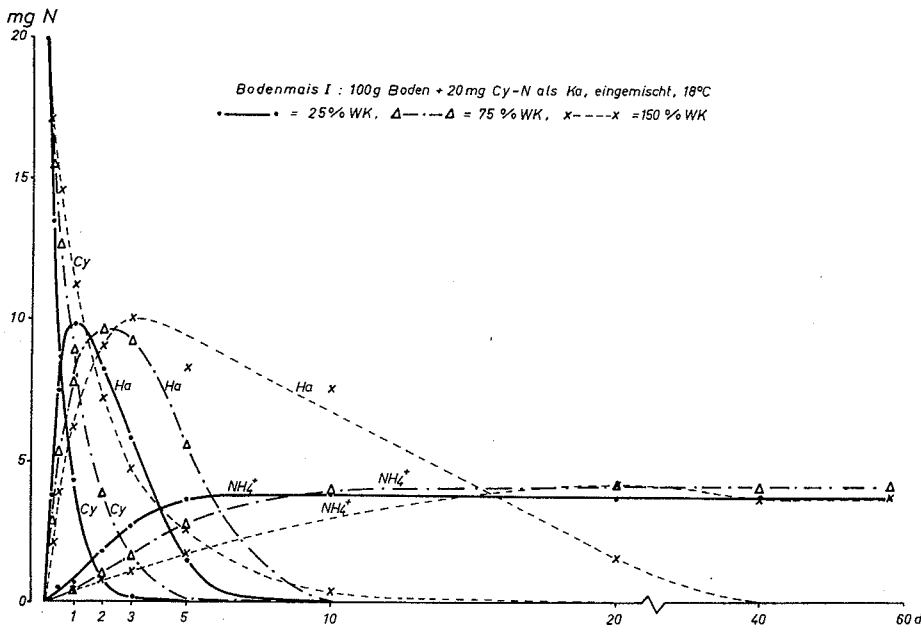


Abb. 3. Kalkstickstoffabbau im Boden in Abhängigkeit vom Wasseranteil
 Breakdown of calcium cyanamide depending on soil moisture

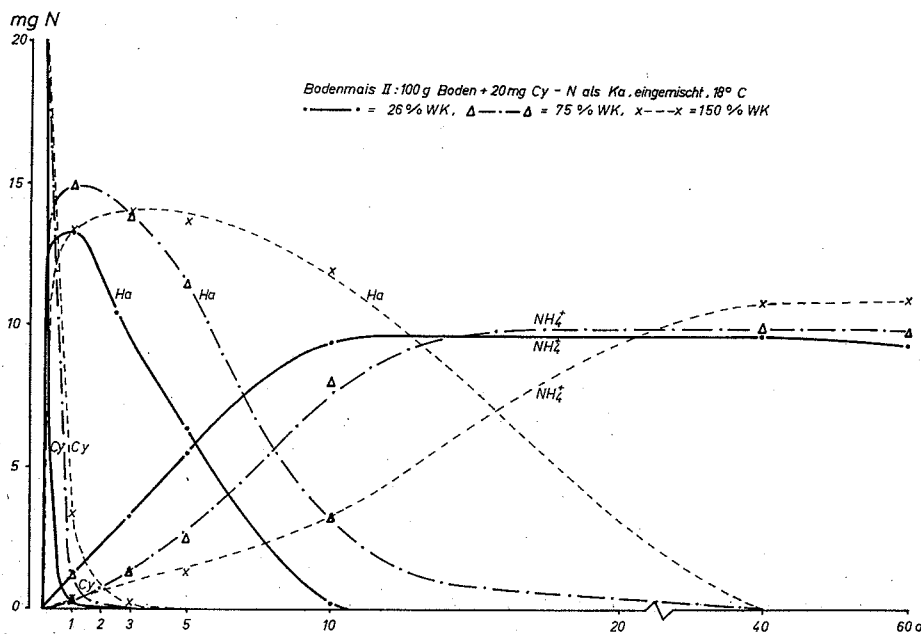


Abb. 4. Kalkstickstoffabbau im Boden in Abhängigkeit vom Wasseranteil
 Breakdown of calcium cyanamide depending on soil moisture

In dem Maße, in dem Cyanamid abgebaut wird, tritt Harnstoff auf (50 bzw. 70 % der vorgelegten Cy-Menge). Der Cy-Abbau erfolgt so schnell, daß offenbar der niedrige natürliche Ureaselevel dieser Böden für eine ebenso rasche Harnstoffspaltung nicht ausreicht bzw. bei pH-Werten von 4,7 (Bodenmais I) bzw. 4,1 (Bodenmais II) (nach erfolgter Kalkstickstoffdüngung) mit einer starken Hemmung der Urease (deren pH-Optimum zwischen 6,5 und 7,5 liegt; BARMAN 1969) zu rechnen ist.

Der Abbau zum Ammonium ist stark abhängig vom Wassergehalt dieser Böden und dauert max. 40 Tage. Hinsichtlich der Mengen des durch Wasserextraktion ermittelten Ammoniums unterscheiden sich die beiden Böden beträchtlich infolge einer verschiedenen NH_4^+ -Sorptions. Eine Nitrifikation findet in diesen sauren Böden in Übereinstimmung mit ALEXANDER (1961) selbst ohne Kalkstickstoffzusatz kaum statt (Tab. 2).

Tabelle 2 Nitratgehalte der Böden Bodenmais I und II nach 40- bzw. 60tägiger Inkubation mit Kalkstickstoff (Ka)
Ansatz: 100 g Boden + 20 mg Cy-N als Ka eingemischt, 18 °C
Nitrate content of soil Bodenmais I and II after 40 resp. 60 days of incubation with calcium cyanamide

| Bodenfeuchtigkeit in % d. v. WK | Bodenmais I | | | | Bodenmais II | | | |
|------------------------------------|---------------------------------|-----|--------|-----|--------------|-----|--------|-----|
| | ohne Ka | | mit Ka | | ohne Ka | | mit Ka | |
| | Tage | | | | Tage | | | |
| | 40 | 60 | 40 | 60 | 40 | 60 | 40 | 60 |
| | mg NO_3^- - N / Ansatz | | | | | | | |
| ~ 25 | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.8 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 |
| 75 | 0.7 | 1.0 | 0.5 | 1.6 | 1.4 | 1.3 | 1.5 | 2.1 |
| 150 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.1 |

Ka eingemischt, 18 °C, verschiedene WK, Dünnschichtchromatogramm — Reagenz: alk. Jod-Stärke

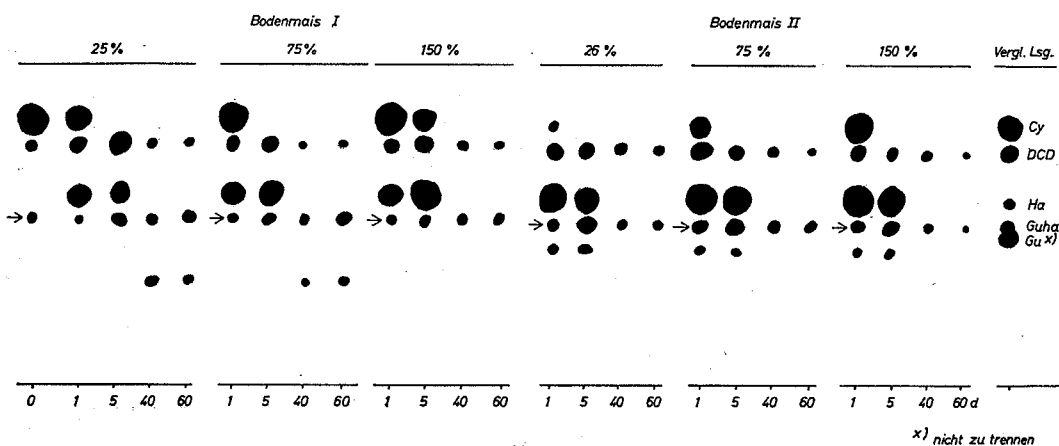


Abb. 5. Kalkstickstoffabbau im Boden
Breakdown of calcium cyanamide in the soil (thin layer chromatogram)

Die Bildung von DCD ist in beiden Fällen sehr gering (max. 0,3 mg DCD-N), unabhängig von der Wassermenge wird es bis auf Spuren abgebaut. Die Dünnschichtchromatogramme der beiden Bodenansätze (Abb. 5) zeigen neben den bekannten Metaboliten (Cy, DCD, Ha) eine bereits im Kalkstickstoff enthaltene unbekannte Substanz mit einem R_f -Wert von 0,54 (im Chromatogramm mit \rightarrow gekennzeichnet), die neben einer Spur DCD (0,26 %) bereits im Kalkstickstoff enthalten ist und mit Nitroprussidreagenz nicht reagiert (Abb. 6).

Diese Verbindung ist in den vorangegangenen Versuchen zum Kalkstickstoffabbau in Quarzsand (Abb. 2, Seite 4) nicht nachweisbar. Bei 25 und 75 % d.v.WK tritt im Boden Bodenmais I nach 40 und 60 Tagen eine weitere, zunächst unbekannte Substanz mit einem R_f -Wert von 0,31 auf (Abb. 5); im Boden Bodenmais II sind von Anfang an zwei unbekannte Substanzen ($R_f = 0,41$ und 0,52) vorhanden.

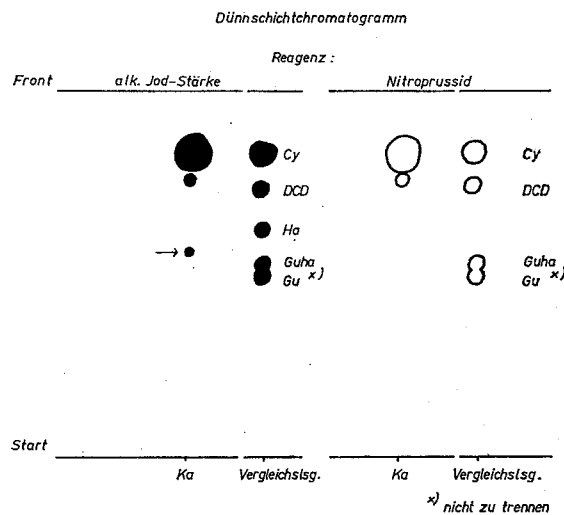


Abb. 6. Wäßrige Kalkstickstoff-ausschüttelung
Water extract of calcium cyanamide (thin layer chromatogram)

b) Boden Mühlfeld (suL)

Der völlige Cy-Abbau dauert zwischen 2 und 40 Tagen, je nach den Reaktionsbedingungen (Abb. 7). Die bisherigen Ergebnisse werden somit bestätigt, wonach eine geringe Bodenfeuchtigkeit zu einem schnellen Abbau des Kalkstickstoffs führt, ein hoher Wasseranteil dagegen den Umsatz verlangsamt. Der aus Cy gebildete Harnstoff ist max. in fünf Tagen in Ammonium überführt, ohne wesentliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Bodenfeuchtigkeit.

Eine Variierung des Wassergehaltes führt dagegen zu einer deutlich unterschiedlichen Nitrifikationsgeschwindigkeit (Tab. 3).

Nach 60 Tagen ergeben sich unter aeroben Bedingungen nahezu gleiche NO_3^- -Werte, während unter Wasserüberschuß (150 % d.v.WK) keine Nitrifikation festzustellen ist. Die Dicyandiamidbildung ist insgesamt sehr gering (max. 0,2 mg DCD-N) und zeigt abnehmende Tendenz unter dem Einfluß größerer Feuchtigkeit. Nach 40 bzw. 60 Tagen verschwindet das DCD mehr oder weniger vollständig (Abb. 8). Im übrigen treten die bereits bekannten Metaboliten auf (Bodenmais I und II).

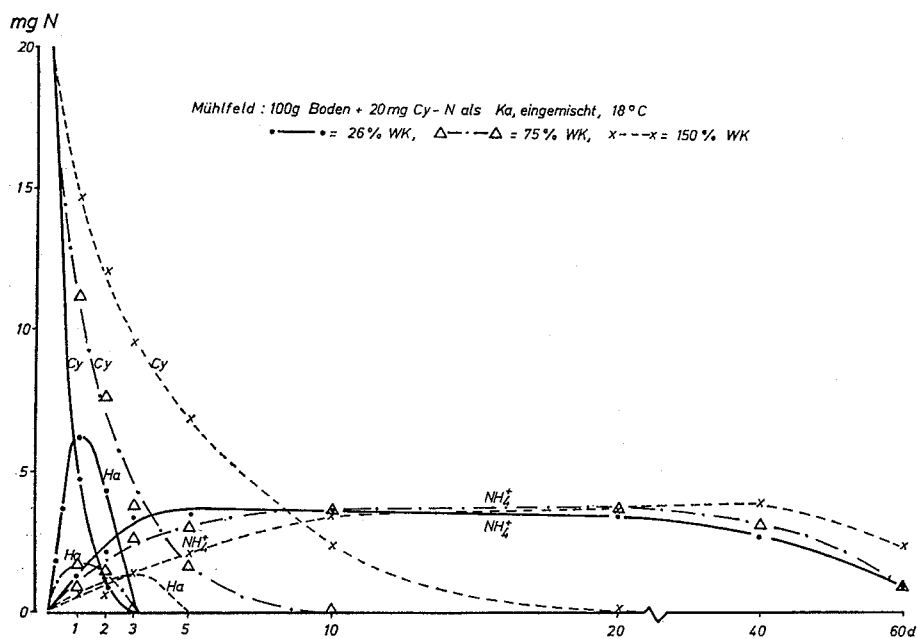


Abb.7. Kalkstickstoffabbau im Boden in Abhängigkeit vom Wasseranteil
 Breakdown of calcium cyanamide depending on soil moisture

Tabelle 3 Nitratgehalt des Bodens Mühlfeld
 nach 40- bzw. 60tägiger Inkubation mit Kalkstickstoff (Ka)
 Ansatz: 100 g Boden + 20 mg Cy-N als Ka eingemischt, 18 °C
 Nitrate content of soil-Mühlfeld
 after 40 resp. 60 days incubation with calcium cyanamide

| Dauer der Bebrütung (Tage) | Bodenfeuchtigkeit in % d. v. WK | | | | | |
|----------------------------------|--|--------|---------|--------|---------|--------|
| | 26 | | 75 | | 150 | |
| | ohne Ka | mit Ka | ohne Ka | mit Ka | ohne Ka | mit Ka |
| | mg NO ₃ ⁻ - N / Ansatz | | | | | |
| 40 | 7.4 | 12.2 | 7.8 | 6.1 | 0.2 | 0.4 |
| 60 | 6.6 | 19.8 | 7.2 | 20.2 | 0.2 | 0.5 |

c) Boden Kreithof (S)

In diesem Boden verlaufen die Umsetzungen des Kalkstickstoffs analog den bisherigen Versuchen (Abb. 9), allerdings erfolgt der Cyanamidabbau bei 75 % d.v.WK des Bodens schneller als bei 24 % d.v.WK, so daß das Cy nach drei bzw. sieben Tagen abgebaut ist. Unter den Bedingungen des Wasserüberstaues (150 % d.v.WK) dauert dagegen der vollständige Cy-Abbau wiederum 40 Tage wie im Boden Mühlfeld. Nach schnellem Cy-Abbau treten sehr große Mengen an Harnstoff auf; dieser wird in fünf bis spätestens zehn Tagen (150 % d.v.WK) in NH₄⁺ überführt. Das mit Wasser extrahierbare Ammonium liegt wegen der geringeren Sorptionsmöglichkeiten dieses Bodens (7 % Ton) etwa doppelt so hoch (8,0 mg N) wie im Boden Mühlfeld.

Ka eingemischt, 18° C, verschiedene WK, Dünnschichtchromatogramm — Reagenz: alk. Jod-Stärke

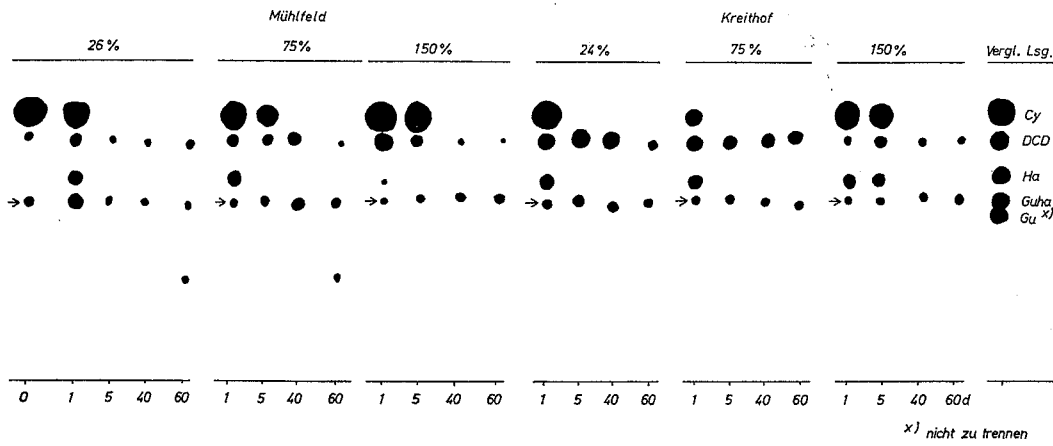


Abb. 8. Kalkstickstoffabbau im Boden

Breakdown of calcium cyanamide in the soil (thin layer chromatogram)

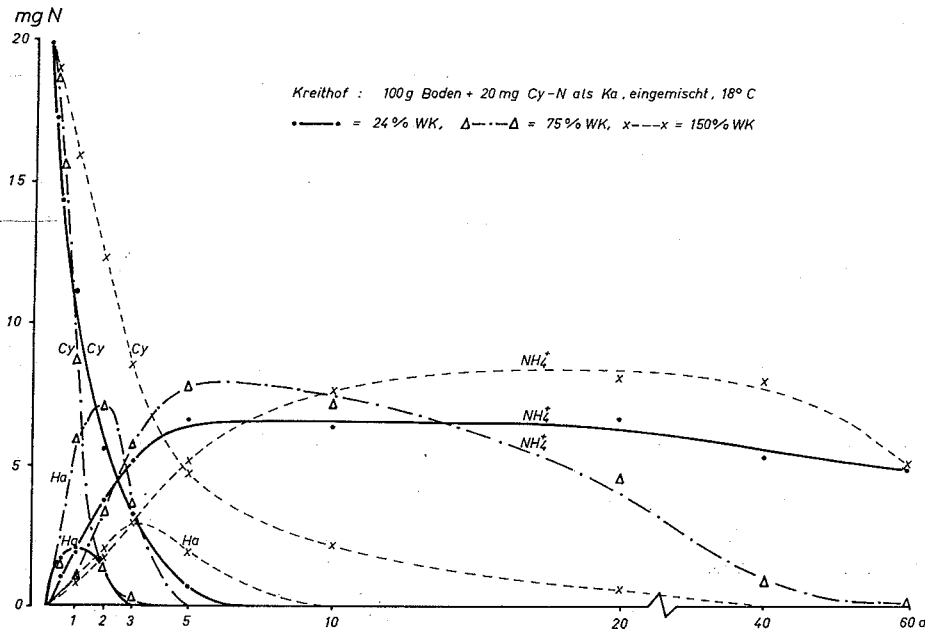


Abb. 9. Kalkstickstoffabbau im Boden in Abhängigkeit vom Wasseranteil.
Breakdown of calcium cyanamide depending on soil moisture

Aus Tabelle 4 folgt, daß die stärkste Nitrifikation des Bodens Kreithof bei 75 % d.v.WK erfolgt, d. h. nach 60 Tagen 27,9 mg NO₃⁻-N, während bei 24 % d.v.WK zum gleichen Zeitpunkt erst 12,7 mg Nitrat-N gebildet sind und

noch 4,9 mg mit Wasser extrahierbarer NH_4^+ -N vorliegen. Der Boden auf 150 % d.v.WK gebracht zeigt wiederum keine Nitrifikation. Die pH-Werte im Ansatz sinken mit Zunahme der Nitrifikation von 9,0 (nach Kalkstickstoff-einsatz) auf 6,0 ab.

Die DCD-Werte liegen in diesem Boden geringfügig höher (max. 0,5 mg DCD-N) als in den drei anderen Böden. Die Dünnschichtchromatogramme (Abb. 8) geben Aufschluß über die Metabolitenbildung im Verlaufe der Kalkstickstoffumsetzung.

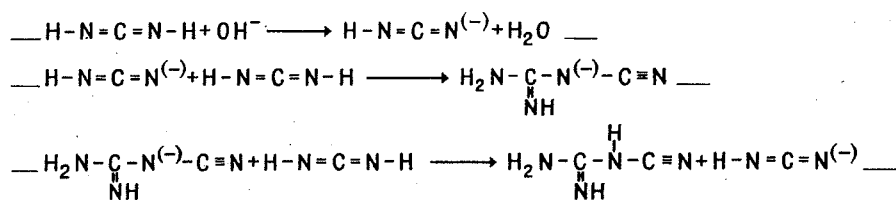
Tabelle 4 Nitratgehalt des Bodens Kreithof
nach 40- bzw. 60tägiger Inkubation mit Kalkstickstoff (Ka)
Ansatz: 100 g Boden + 20 mg Cy-N als Ka eingemischt, 18 °C
Nitrate content of soil Kreithof
after 40 resp. 60 days incubation with calcium cyanamide

| Dauer der Bebrütung (Tage) | Bodenfeuchtigkeit in % d. v. WK | | | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | 24 | | 75 | | 150 | |
| | ohne Ka | mit Ka | ohne Ka | mit Ka | ohne Ka | mit Ka |
| | mg NO_3^- - N / Ansatz | | | | | |
| 40 | 7,0 | 7,4 | 6,6 | 24,5 | 0,5 | 0,2 |
| 60 | 11,0 | 12,8 | 8,6 | 27,9 | 0,2 | 0,5 |

IV. Diskussion

Als Folge des hohen pH-Wertes ergibt sich in Quarzsand, wie erwartet, ein anderer Reaktionsablauf wie in den Versuchen mit Cy-Lösungen (AMBERGER und VILSMEIER 1978). Das Cyanamid des Kalkstickstoffs dimerisiert infolge seiner Instabilität bei pH 11 zum größten Teil zu DCD. Ein Zusatz von amorphem Fe(III)-hydroxid beschleunigt dagegen den Abbau des Cy und reduziert damit auch den Anteil an entstehendem DCD zu Gunsten einer höheren Ha-Bildung.

Die katalytische Wirkung des amorphen Fe(III)-hydroxids mit der Folge, durch Wasseranlagerung an das Cyanamid Harnstoff zu bilden, wird durch höhere pH-Werte des Reaktionsmediums teilweise gehemmt, dagegen wird die Dimerisation des Cy zu DCD beschleunigt. Dieser Vorgang kann etwa folgendermaßen verlaufen:



Das Cyanamid in der Carbodiimidstruktur gibt im alkalischen Bereich ein Proton an OH^- ab und es entsteht ein Cyanamidanion. Dieses leitet mit einem zweiten Cyanamidmolekül eine Kondensation zu DCD ein. Die negative

Ladung des Cy-Anion verhindert einen Angriff des OH^- auf das C-Atom, der zur Bildung von Harnstoff führen würde.

In den Versuchen mit verschiedenen Böden wollten wir möglichst alle über einen Zeitraum von 60 Tagen auftretenden Reaktionsprodukte erfassen, ohne zwischen anorganisch-katalytischen und biologisch-enzymatischen Vorgängen zu unterscheiden.

Der Abbau von Kalkstickstoff nach Einmischen in den Boden erfolgt entsprechend den Umsetzungen von Cy in Quarzsand (AMBERGER und VILSMEIER, VILSMEIER und AMBERGER, beide 1978) zu Harnstoff und wenig DCD. In den vier verschiedenen Böden (pH 3,2 bis 6,3 bzw. 4,1 bis 9,0 nach Kalkstickstoffzusatz in Wasser gemessen) ergeben sich kaum Unterschiede in der DCD-Bildung. Die pH-Erhöhung in den Böden nach Zusatz von Kalkstickstoff führt zur Bildung sehr geringer DCD-Mengen, dagegen steigt der pH-Wert im Quarzsand (infolge fehlender Pufferung) stark an und damit setzt auch eine starke DCD-Bildung ein.

Was den Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Abbau aus Kalkstickstoff anlangt, so sind die Ergebnisse ähnlich denen früherer Versuche mit Cyanamid und Eisenoxiden im Quarzsand (AMBERGER und VILSMEIER 1978). Eine zunehmende Bodenfeuchtigkeit verringert die Abbaugeschwindigkeit des Cyanamids und gleichzeitig die Bildung von DCD.

Die wesentlichen Unterschiede zwischen dem anorganisch-katalytischen Abbau von Kalkstickstoff in Quarzsand und dem Abbau im Boden bestehen in der sehr verschiedenen Dicyandiamidbildung und in einem unterschiedlichen Verhalten des Harnstoffs. Im Quarzsand endet der Kalkstickstoffabbau beim Harnstoff, im Boden erfolgt dagegen durch das ubiquitär vorkommende Enzym Urease eine Ammonifikation und — in Abhängigkeit von Boden und Feuchtigkeit — in unterschiedlichem Maße auch Nitrifikation.

Zusammenfassung

In Modellversuchen unter kontrollierten Bedingungen wurden die Umsetzungsvorgänge von gemahlenem Kalkstickstoff in Quarzsand und Böden untersucht.

1. In Quarzsand wurde Kalkstickstoff innerhalb von 100 Tagen zum größten Teil in Dicyandiamid und nur zu einem kleineren Teil in Harnstoff umgewandelt. Durch Zusatz von amorphem Fe(III) -hydroxid erfolgte eine beschleunigte und stärkere Bildung von Harnstoff, der über 60 Tage hinweg nahezu unverändert erhalten blieb.
2. In vier Böden mit stark unterschiedlichem pH-Wert (zwischen 3,2 und 6,3) wurde der Kalkstickstoff nahezu vollständig über Harnstoff in Ammonium überführt. Der Reaktionsschritt Cyanamid \rightarrow Harnstoff verlief unter Feuchtigkeitsbedingungen von ~ 25 bis 75 % d.v.WK innerhalb ein bis zehn Tagen, bei Wasserüberstau (150 % d.v.WK) in 5 bis 40 Tagen.

In sauren Böden (pH 3,2 bzw. 3,6) war die Ammoniumbildung infolge geringer Ureaseaktivität stark gehemmt, in schwach sauren bis alkali-

schen Böden erfolgten Ammonifikation und Nitrifikation bei einer Feuchtigkeit von ~ 25 bzw. 75 % d.v.WK sehr rasch.

Dicyandiamid wurde nur in kleinen Mengen (max. etwa 3 % der vorgelegten N-Menge), insbesondere bei geringer Bodenfeuchtigkeit gebildet.

Summary

Breakdown of Calcium Cyanamide in Quartz Sand and in Different Soils

In model experiments under controlled conditions the breakdown of powdered calcium cyanamide was proved in quartz sand and soils.

1. In quartz sand calcium cyanamide was transformed for the greatest part to dicyandiamide and only to a small part to urea within 100 days. The addition of amorphous Fe(III)-hydroxide accelerated and intensified the formation of urea which did not change over 60 days.
2. In four soils with very different pH-values (3.2—6.3) nearly all calcium cyanamide was transformed via urea to ammonium. The step cyanamide \rightarrow urea passed within 1 to 10 days under ~ 25 to 75 % of total water capacity. Under flooded conditions (150 % of total water capacity) it was completed within 5 to 40 days.

In acid soils (pH 3.2 and 3.6) the formation of ammonium was strongly inhibited because of little urease activity, whereas in slightly acid to alkaline soils ammonification and nitrification took place very quickly under ~ 25 resp. 75 % of total water capacity.

Dicyandiamide was formed only in a small quantity (max. 3 % of the added amount of N) especially under low moisture conditions.

Literaturverzeichnis

- ALEXANDER, M., 1961: Introduction to Soil Microbiology. Verlag J. Wiley and Sons, Inc., New York and London.
- AMBERGER, A., und K. VILSMEIER, 1978: Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid und dessen Metaboliten in Quarzsand. I. Mechanismus des Cyanamidabbaues unter dem Einfluß von Eisenoxiden und Feuchtigkeit. Z. Pflanzenernährg., Bodenkde. 141, 665—676.
- BALKS, R., und J. REEKER, 1960: Nitratbestimmung in Pflanzensubstanz mit 1,2,4-Xylenol. Landw. Forschg. 13, 134—136.
- BARMAN, T. E., 1969: Enzyme Handbook II, 648—649. Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York.
- HOFMANN, E., und A. WÜNSCH, 1958: Verwendung von Nitroprussidreagenz in der Papierchromatographie. Naturwissenschaften 45, 338.
- KENYON, D. H., and G. STEINMANN, 1969: Biochemical Predestination. McGraw-Hill Book Co., New York.
- TEMME, J., 1948: The transformation of calcium cyanamide in the soil. Plant and Soil 1, 145—166.
- VILSMEIER, K., und A. AMBERGER, 1978: Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid und dessen Metaboliten in Quarzsand. II. Cyanamidabbau unter dem Einfluß von Metalloxiden und Temperatur. Z. Pflanzenernährg., Bodenkde. 141, 677—685.
- VILSMEIER, K.: Kolorimetrische Bestimmung von Dicyandiamid in Böden (im Druck).

Anschrift der Verfasser: Prof. Dr. A. AMBERGER und Dr. K. VILSMEIER, Lehrstuhl für Pflanzenernährung der Technischen Universität München, D-8050 Freising-Weihenstephan.