

**Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid
und dessen Metaboliten in Quarzsand
I. Mechanismus des Cyanamidabbaues
unter dem Einfluß von Eisenoxiden und Feuchtigkeit**

Von *A. Amberger* und *K. Vilsmeier*¹⁾

Aus dem Lehrstuhl für Pflanzenernährung der TU München-Weihenstephan

Eingegangen: 22.11.1977

In der vorliegenden Form angenommen: 21.2.1978

Einleitung

Die Cyanamidliteratur wird seit der Jahrhundertwende beherrscht durch den Meinungsstreit: erfolgt die Umsetzung von Cyanamid (Cy) zu Harnstoff (Ha) anorganisch-katalytisch durch mineralische Bodenbestandteile oder biochemisch-enzymatisch durch Mikroorganismen bzw. Pflanzenwurzeln? Aufgrund zahlreicher Arbeiten mit natürlichen und künstlichen Metalloxiden (besonders Fe-, Mn-, Al-oxide) kamen *Kappen* (1910), *Rotini* (1935), *Rotini et al* (1967), *Radelli* und *Bruno* (1969) zu der Ansicht, daß ein anorganisch-katalytischer Abbau des Cy zu Ha im Boden vorherrscht, experimentell gemessen am Verschwinden des Cy in bestimmten Zeitabständen. Quantitative Zusammenhänge oder Abbaumechanismen konnten bisher nicht aufgezeigt werden. Es gibt aber auch nicht minder zahlreiche Arbeiten, die auf eine biochemisch-enzymatische Umsetzung des Cy zu Ha hinweisen (*Löhnis*, 1905; *Schmalfluss*, 1938 u. 1941; *Giesecke* u. *Sterz*, 1939; *Ernst*, 1967) bzw. eine solche beweisen (*Stransky* u. *Amberger*, 1973). Im ersten Fall ist auf die Frage nach den Metaboliten nicht näher eingegangen worden.

Die diesen Versuchen zugrunde liegende Fragestellung war, den Abbaumechanismus von Cy unter dem Einfluß von Eisenoxiden und Feuchtigkeit in Quarzsand zu studieren unter Berücksichtigung der dabei auftretenden Metaboliten.

Zu diesem Zweck wurde versucht, von vornherein jede biologisch bedingte Reaktion im Ansatz auszuschließen.

Material – Methodik – Versuchsanstellung

Quarzsand:

Gesiebt auf 2 mm, geglüht bei 1100°C, gekocht mit Königswasser, gewaschen und getrocknet, 100 % Wasserkapazität (WK) = 20 ml/100 g Quarzsand

1) Prof. Dr. Anton Amberger und Dr. Klaus Vilsmeier, Lehrstuhl für Pflanzenernährung der TU München – Weihenstephan 8050 Freising-Weihenstephan

Metalloide:**Amorphes Eisen(III)-hydroxid:**

Darstellung durch schnelle Fällung einer 0,25 m Fe(NO₃)₃-Lösung mit 10 m NaOH bis etwas über den Äquivalenzpunkt, Waschen mit dest. Wasser bis pH 6–7, Gefriertrocknung und Vermahlung, TS 88,4 %, Glühverlust bei 1100°C 17,6 %, Gesamt-Fe 53 %, Oberfläche 330 m²/g

Ocker²⁾:

Natürlicher Ocker, Goethit mit Carbonatanteil, Herkunft Grünschwaige bei Freising.

TS 98,3 %, Glühverlust bei 1100°C 37,8 %, Gesamt-Fe 18,3 %, Oberfläche 60 m²/g

Rost:**Hämatit und Magnetit:**

TS 99,4 %, Glühverlust bei 1100°C 4 %, Gesamt-Fe 61 %, Oberfläche 30 m²/g

Extraktion

Die Extraktion der zu untersuchenden Substanzen aus Quarzsand erfolgte mit Aqua dest. durch Auffüllen des Ansatzes auf ein Gesamtvolumen von 200 ml, anschließendes Ausschüteln (30 min), Zentrifugieren (20 min bei 16 000 U/min) und Filtrieren (S + S 591 1/2). Das gewonnene Filtrat wurde für die Bestimmungen verwendet.

Bestimmung von:**Cyanamid:**

photometrisch mit Ammoniumdinatriumpentacyanoaminferrat bei 530 nm (*Steller et al*, 1965)

Dicyandiamid:

UV-Messung bei 215 nm (*Pawlik*, 1960)

Guanylharnstoff:

photometrisch mit Nickelsulfat bei 385 nm (*SKW*, 1974) Abänderung auf: 15 min Kochen mit 10 % H₂SO₄ entfällt

Harnstoff:

photometrisch mit Urease und Phenol-Hypochlorit bei 546 nm (*Bernt u. Bergmeyer*, 1970)

Ammonium:

wie Harnstoff, jedoch ohne Urease

Cyanamid, Dicyandiamid, Guanylharnstoff, Guanidin, Harnstoff und unbekannte Metaboliten wurden ferner bestimmt:

dünnschichtchromatographisch auf Fertigplatten Kieselgel 60 der Fa. Merck,

Laufmittel: Butanol-1: Eisessig: Wasser = 4:1:1

Trockene DC-Platte 1 min chlorieren, überschüssiges Chlor im Luftstrom entfernen, besprühen mit einem Lösungsgemisch von 5 ml 1 % KJ, 5 ml 3 % Stärke, 3 ml Äthanol(absolute). Es ergeben sich dunkelblaue, später schwarze Flecken.

2) Der Ocker wurde freundlicherweise von Herrn Prof. *Dr. U. Schwertmann*, Lehrstuhl für Bodenkunde, zur Verfügung gestellt.

Oberflächen der Eisenoxide:

BET-Methode mit Argon (Brunauer et al, 1938)

Versuchsanstellung

100 g Quarzsand wurden mit entsprechenden Mengen an Metalloxiden in 300 ml PVC-Flaschen vermischt, mit einer Cyanamidlösung (= 20 mg Cy-N) auf verschiedene Wasseranteile eingestellt und in Klimaschränken (relative Luftfeuchtigkeit > 95 %) bebrütet. Die Flaschen wurden abgedeckt, so daß ein gewisser Gasaustausch noch möglich war. Fehlendes Wasser wurde alle 4 Tage ergänzt (0,1–0,2 ml).

Versuchsreihe 1:

Eisenoxide: amorph. Fe(III)-hydroxid, Ocker, Rost – je 0,5 g

Wassermengen: entsprechend 5 % – 50 % – 150 % d.v. WK

Temperatur: 18°C

Untersuchung je nach Umsatzgeschwindigkeit nach 15 min – 1, 3, 8 h-1, 2, 3, 5, 6, 8, 14, 20 d

Versuchsreihe 2:

Fortführung dieser Versuche mit:

Wassermenge: 5 % d.v. WK

Temperatur: 18°C

Untersuchung nach: 5, 10, 20, 40, 60, 100 d

Ergebnisse

Versuchsreihe 1

In Kontrollversuchen *ohne Eisenoxide* sind in einem Zeitraum über 100 Tage hinweg kaum Veränderungen des Cyanamids festzustellen (Tab. 1). Die pH-Werte bleiben zwischen 6,0 und 6,5.

Tabelle 1: Verhalten des Cyanamids ohne Eisenoxid in Abhängigkeit von der Wassermenge nach 100 d

Ansatz: 100 g Quarzsand + 20 mg Cy-N, 18 °C

The behaviour of cyanamide without iron oxides in relation to the water content after 100 d

Wassergabe in % d. v. WK	Cy	DCD mg N/Ansatz	Ha
5	18,1	0,5	Spur
50	18,7	Spur	Spur
150	18,9	Spur	Spur

Durch Zugabe von *amorphem Fe(III)-hydroxid* (0,5 g je Ansatz) und sehr geringen Wassermengen (5 % d.v. WK) sind bereits nach 15 min (!) 18,5 %, nach 3 h 76 % und innerhalb von 24 h schließlich 100 % des vorgelegten Cy abgebaut und zum größten Teil in Ha überführt. Durch Wasserüberschuß (50 % – 150 % d.v. WK) wird dieser Umsatz erheblich verzögert (Abb. 1).

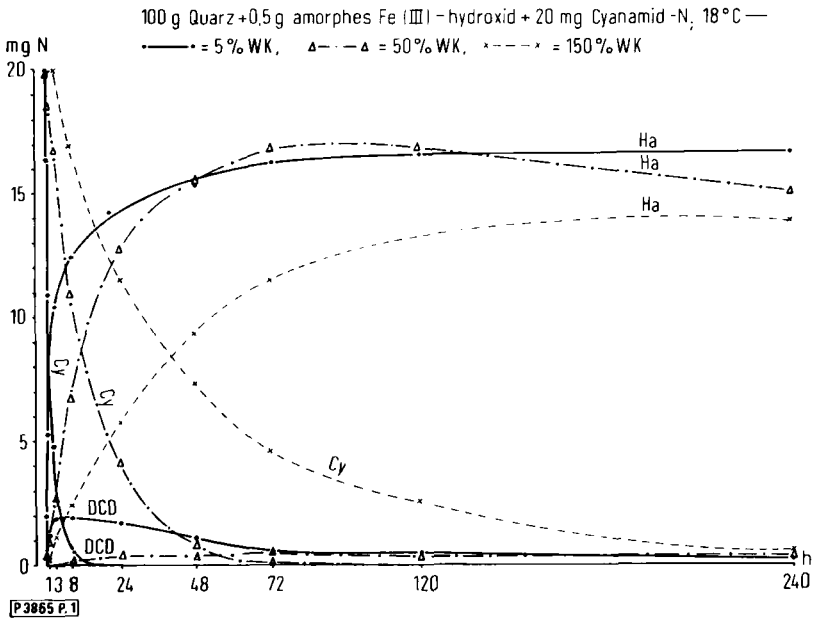


Abbildung 1: Cyanamid-Abbau in Quarzsand + amorphes Fe(III)-hydroxid
 Cyanamide breakdown in quartz sand in the presence of amorphous iron(III)-hydroxide



Abbildung 2: Cyanamid-Abbau in Gegenwart von amorphem Fe(III)-hydroxid
 Cyanamide breakdown in the presence of amorphous iron(III)-hydroxide

Die pH-Werte liegen zwischen 6,0 und 6,7. Daneben tritt etwas DCD auf und zwar: bei geringem Wasseranteil im Reaktionsmedium innerhalb von 3 h etwa 10 % der Ausgangsmenge an Cy, bei 50 % d.v. WK später und in geringeren Mengen (2 %), bei 150 % d.v. WK fast gar nicht. Das bei 5 % d.v. WK gebildete DCD geht im Verlaufe von 1–3 Tagen in Guanylarnstoff (Guha) über (Abb. 2).

Die Verwendung von *Ocker* und *Rost* anstelle von amorphem Fe(III)-hydroxid (Abb. 3 u. 4) bestätigt spezifische Unterschiede in der Wirkung der Eisenoxide. Der Abbau des Cy bzw. die Bildung von DCD usw. verlaufen langsamer. Als Folge davon treten unterschiedliche Mengen an Metaboliten auf.

Hinsichtlich der Wassermenge im Reaktionsmedium bestätigen sich die bisher festgestellten Ergebnisse, wonach eine Erhöhung des Wasseranteiles auf 50 % bzw. 150 % d.v. WK wiederum eine starke Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringt. Nach 240 h beträgt demnach der Cy-Umsatz nur 30–10 %, verbunden mit einer entsprechend geringeren Ha-Bildung (gegenüber 80–90 % Cyanamidumsatz im gleichen Zeitraum bei 5 % d.v. WK).

Die DCD-Bildung in Gegenwart von *Ocker* und geringen Wassermengen unterscheidet sich kaum von der des amorphen Fe(III)-hydroxids; infolge geringerer Aktivität, bedingt durch eine geringere Oberfläche und einen geringeren Gesamt-Fe-Gehalt, verläuft sie nur unwesentlich langsamer.

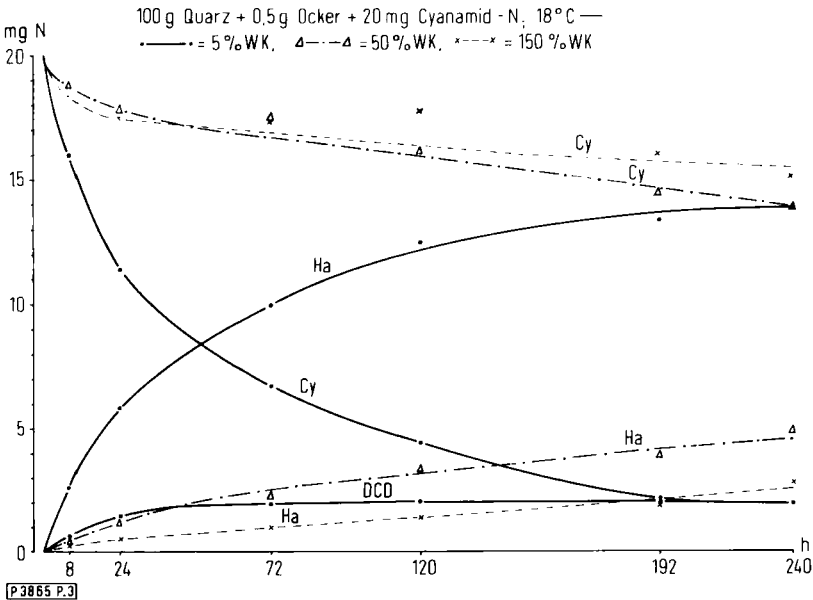


Abbildung 3: Cyanamid-Abbau in Quarzsand + Ocker

Cyanamide breakdown in quartz sand in the presence of ochre

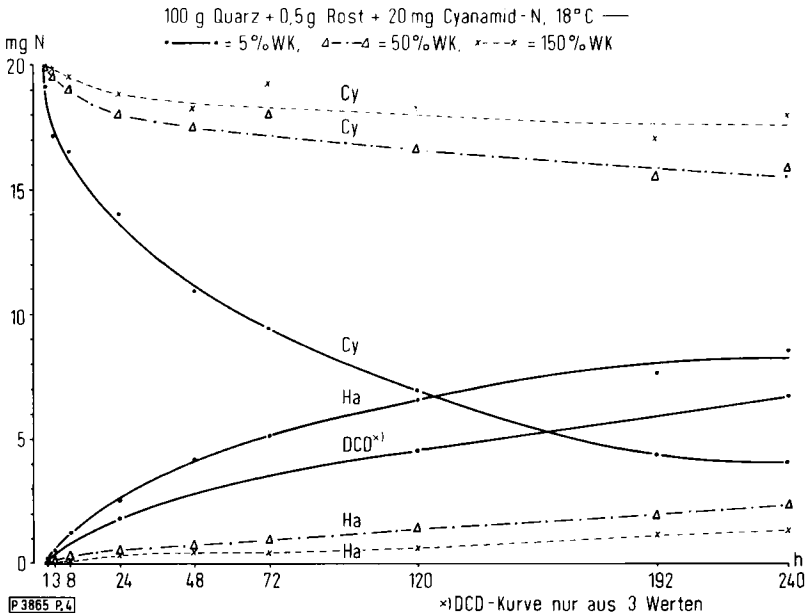


Abbildung 4: Cyanamid-Abbau in Quarzsand + Rost

Cyanamide breakdown in quartz sand in the presence of rust

Im Falle des *Rostes* wird das 3,4-fache an DCD gebildet; das entspricht einem Umsatz von etwa 1/3 der Gesamt-N-Menge im Ansatz.

Die Erhöhung des Wasseranteiles auf 50 bzw. 150 % d.v. WK reduziert die DCD-Bildung wiederum sehr stark (Ocker auf 0,3 bzw. 0,2, Rost auf 0,8 bzw. 0,1 mg DCD-N).

Eine Bildung von Guha aus DCD, bzw. NH_4^+ aus Ha konnte in 10 d nicht nachgewiesen werden. Die pH-Werte liegen zwischen 6,0 und 6,5.

Die Geschwindigkeit des Cyanamidumsatzes ist von der Oberfläche der Eisenoxide und damit von der Anzahl der aktiven Stellen abhängig (*Kappen*, 1913). Im Kontakt mit diesen lagert das Cy Wasser an und es entsteht Harnstoff.

Das amorphe Fe(III)-hydroxid mit ca. 330 m² Oberfläche/g katalysiert die Umwandlung des Cyanamids sehr stark, während die beiden anderen Eisenoxide mit ca. 60 bzw. 30 m² Oberfläche/g sehr viel weniger aktiv sind.

Daneben tritt in unterschiedlichem Maße eine Dimerisation des Cyanamids auf (*Hofmann et al*, 1954; *Rathsack*, 1954/55), d.h. 2 Cy-Moleküle reagieren miteinander unter Bildung von Dicyandiamid. Für diesen Vorgang ist der Anteil an Wasser im Reaktionsmedium bedeutsam: in Gegenwart geringer Wassermengen werden größere Mengen DCD gebildet. Die Cy-Moleküle liegen in diesem Fall dichter beieinander, wodurch der Vorgang der Dimerisation begünstigt wird.

Versuchsreihe 2

Die folgenden Abbauersuche mit verschiedenen Eisenoxiden wurden unter den für eine DCD-Bildung besonders günstigen Bedingungen (5 % d.v. WK) über einen sehr langen Zeitraum (100 d) hinweg durchgeführt mit folgendem Ergebnis (Abb. 5): in Gegenwart von *amorphem Fe(III)-hydroxid* bleibt der sehr rasch gebildete Harnstoff 100 d lang nahezu unverändert, während das DCD nach 20 d völlig in Guanylharnstoff überführt ist. Nach 100 d liegen 3,0 mg Guha-N vor. Die Differenz zum DCD (ca. 1 mgN) hat ihre Ursache in nicht völlig gleichen Umsetzungsabläufen in den einzelnen Gefäßen. Guanidin konnte nicht nachgewiesen werden. Abb. 2 zeigt diese Zusammenhänge dünn-schichtchromatographisch.

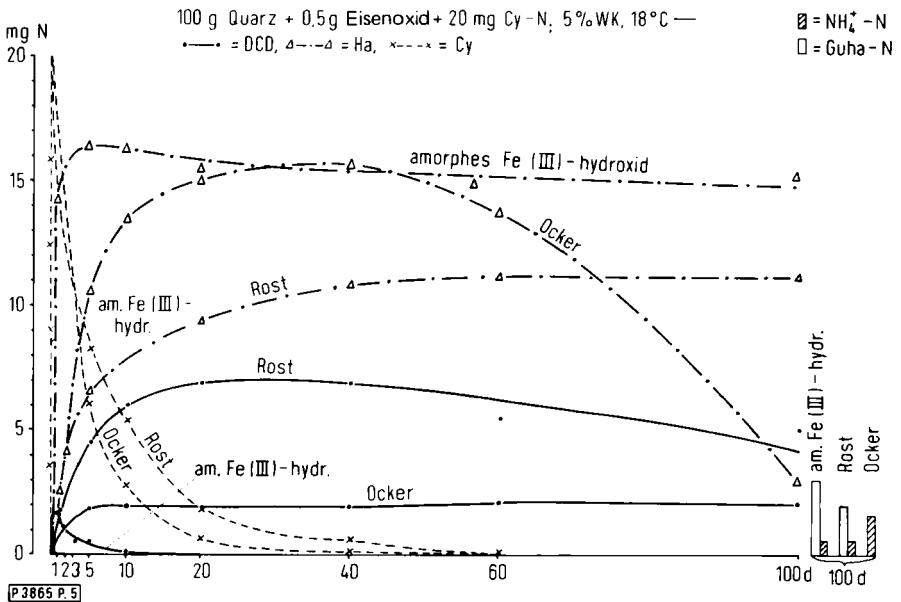


Abbildung 5: Cyanamid-Abbau in Quarzsand + Eisenoxide
Cyanamide breakdown in quartz sand in the presence of iron oxides

Die Versuche mit *Ocker* bzw. *Rost* lassen eine über nahezu 60 d andauernde Cy-Phase erkennen. Nach 40 d erreichen die Ha-Werte in Gegenwart von *Ocker* mit 15,7 mg N das Maximum und fallen dann ziemlich rasch ab; nach 100 d sind noch 3,1 mg Ha-N und 1,6 mg NH_4^+ -N nachweisbar (Abb. 5).

Dieser rasche Ha-Abbau in Gegenwart von *Ocker*, einem aus dem Boden stammenden natürlichen Eisenoxid, kann möglicherweise durch absorbierte Urease von Mikroorganismen bzw. Pflanzenwurzeln zustande kommen, die in Gegenwart von Harnstoff (Substrat) aktiviert wird. Das gebildete NH_3 ist infolge fehlender Sorptionsmöglichkeiten des Quarzsandes entwichen.

Dagegen bleibt das gebildete DCD über den gesamten Zeitraum hinweg unverändert erhalten; dünn-schichtchromatographisch läßt sich in Gegenwart von Ocker nach 100 d nur eine Spur Guanylharnstoff nachweisen (Abb. 6).

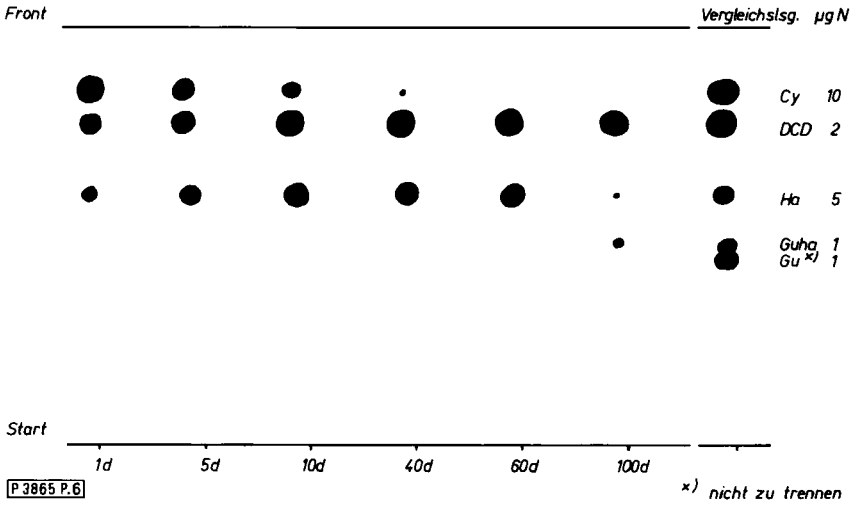


Abbildung 6: Cyanamid-Abbau in Gegenwart von Ocker
Cyanamide breakdown in the presence of ochre

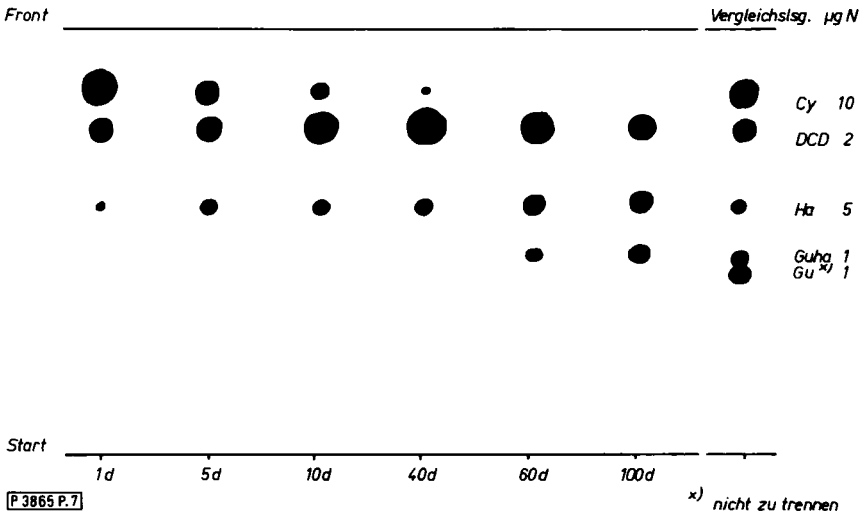


Abbildung 7: Cyanamid-Abbau in Gegenwart von Rost
Cyanamide breakdown in the presence of rust

Die Harnstoffbildung durch Rost (Abb. 5) steigt über 60 d hinweg an und bleibt dann auf gleichem, entsprechend der höheren DCD-Bildung freilich niedrigerem Niveau (11,2 mg Ha-N) gegenüber amorphem Fe(III)-hydroxid (15,2 mg Ha-N). Die DCD-Bildung erreicht zwischen 20 und 40 d ein Maximum (6,9 mg N), geht dann langsam zurück (nach 100 d noch 5,0 mg N) und wird zu Guha abgebaut (2 mg Guha-N nach 100 d). Ein weiterer Abbau des Guha findet nicht statt (Abb. 7).

Die unter dem Einfluß von amorphem Fe(III)-hydroxid und Rost gebildeten geringen Mengen NH_4^+ nach 100 d (Abb. 5) deuten möglicherweise auf eine geringe anorganisch-katalytische Ha-Spaltung hin (Conrad, 1940).

Während die Geschwindigkeiten des Cyanamid-Abbaues mit Ocker und Rost sich nur unwesentlich unterscheiden, ist die Bildung von DCD im letzteren Fall erheblich größer (Tab. 2, Abb. 5).

Tabelle 2: Cyanamidabbau und Dicyandiamid-Bildung über 100 d

Ansatz: 100 g Quarzsand + 0,5 g Ocker bzw. Rost + 20 mg Cy-N, 5 % d. v. WK, 18 °C

Cyanamide breakdown and dicyandiamide formation over a period of 100 d

Untersuchung nach d	Ocker mg Cy-N/Ansatz	Rost mg Cy-N/Ansatz	Ocker mg DCD-N/Ansatz	Rost mg DCD-N/Ansatz
5	6,0	8,3	1,8	4,5
10	2,7	5,4	1,9	6,0
40	0,1	0,6	1,9	6,9
100	0,0	0,0	2,0	5,0

Die unterschiedlichen Aktivitäten dürften durch die Herkunft der beiden Eisenoxide bedingt sein sowie durch die Gegenwart anderer Metalle im Rost bzw. Oberflächenverunreinigungen, die insbesondere für den Ocker als einem natürlichen Oxid zutreffen.

Diskussion

Der Abbau von Cy in Quarzsand erweist sich demnach als eine Oberflächenreaktion an den zugesetzten Eisenoxiden. Je größer die Oberfläche und damit die Zahl der aktiven Stellen ist, umso schneller erfolgt die Umwandlung des Cyanamids. Eisenoxide mit kleiner spezifischer Oberfläche haben daher eine geringere Umsatzgeschwindigkeit. Die Aktivität dieser Kontaktstellen wird durch die Feuchtigkeit im Reaktionsmedium stark beeinflusst, eine Erscheinung, die wohl mit einer unterschiedlichen Hydratation der Eisenoxide erklärt werden kann.

Auch auf das Metabolitenverhältnis hat die Feuchtigkeit deutlichen Einfluß. Eine autokatalytische Bildung von Harnstoff scheidet unter unseren Versuchsbedingungen im pH-Bereich von 6,0–6,7 nahezu völlig aus. Nach Kenyon und Steinmann

(1969) sind schwach saure Cy-Lösungen mehrere Monate lang stabil, während alkalische Cy-Lösungen (Optimum pH 9,6) zu DCD dimerisieren. Durch Zusatz von Eisenoxiden haben wir nicht nur eine oberflächenabhängige Beschleunigung der Ha-Bildung erreicht, die ohne Eisenoxid nicht zustande kommt, sondern gleichzeitig auch eine oxidabhängige DCD-Bildung, die insbesondere durch geringe Wassermengen im Ansatz begünstigt wird.

Für die Umwandlung des Cy in Gegenwart von Eisenoxiden im Quarzsand ergibt sich demnach folgendes Schema (Abb. 8): der Hauptweg führt direkt über eine Wasseranlagerung zum Harnstoff. Daneben erfolgt je nach den Reaktionsbedingungen im Medium eine Dimerisation zu DCD, das wiederum durch Wasseranlagerung in Guha überführt wird. Ha bzw. Guha sind damit die Endstufen des anorganisch-katalytischen Cyanamidabbaues.

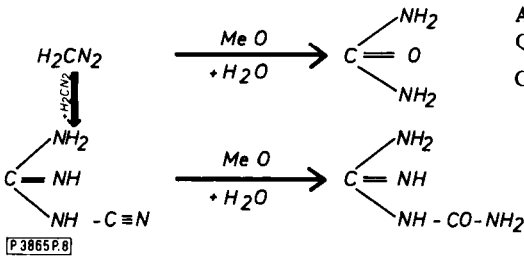


Abbildung 8: Cyanamid-Abbau in Quarzsand
Cyanamide breakdown in quartz sand

Zusammenfassung

Es wurden anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid an Eisenoxiden in Quarzsand einschließlich der Bildung von Metaboliten in Abhängigkeit von Eisenoxidart und Feuchtigkeit untersucht. Zu diesem Zweck wurde versucht, die Möglichkeiten eines biologisch-enzymatischen Abbaues von Cyanamid im Versuchsmedium weitgehendst auszuschalten.

1. In Anwesenheit von Eisenoxiden trat über 100 Tage hinweg kaum eine Veränderung des zugesetzten Cyanamids auf.
2. Durch Zusatz von Eisenoxiden, wie amorphem Fe(III)-hydroxid, Ocker oder Rost erfolgte innerhalb von wenigen Stunden bzw. Tagen eine rasche, von der Art der Eisenoxide abhängige Wasseranlagerung an das Cyanamid unter Bildung von Harnstoff. Durch geringe Feuchtigkeit im Reaktionsmedium (5 % d. v. WK) wurde dieser Vorgang beschleunigt.
3. Daneben entstanden je nach verwendetem Eisenoxid unterschiedliche Mengen an Dicyandiamid bzw. Guanylharnstoff. Durch höheren Wasseranteil (150 % d.v. WK) wurden diese Umsetzungen verzögert.
4. Der anorganisch-katalytische Abbauweg des Cyanamids führt somit – je nach den Reaktionsbedingungen – entweder unter Wasseranlagerung direkt zum Harnstoff oder über Dicyandiamid und Wasseranlagerung zum Guanylharnstoff.

Literatur

- Bernt, E.*, und *H.U. Bergmeyer*: Harnstoff. In *H.U. Bergmeyer*: Methoden der enzymatischen Analyse, Band II, S. 1738–1741, Verlag Chemie Weinheim 1970
- Brunauer, S.*, *P.H. Emmet* und *E. Teller*: *J. amer. chem. Soc.*, **60**, 309, 1938
- Conrad, J.P.*: Hydrolysis of Urea in Soils by Thermolabile Catalysis. *Soil Sci.*, **45**, 253–263, 1940
- Ernst, D.*: Die Umsetzung des Cyanamids in Kulturböden. *Z. Pflanzenern., Bodenk.*, **116**, 34–44, 1967
- Giesecke, F.*, und *M. Sterz*: Ein Beitrag zur Kalkstickstoffumsetzung. *Z. Pflanzenern., Bodenk.*, **57**, 10–32, 1939
- Hofmann, E.*, *A. Amberger* und *A. Süß*: Über Abbau und Umbau des Cyanamids im Boden und Pflanze. *Naturwissenschaften*, **41**, 481–482, 1954
- Kappen, H.*: Die Zersetzung des Cyanamids durch mineralische Bodenbestandteile. *Frühlings Landw. Z.*, **59**, 657–679, 1910
- Kappen, H.*: Die Katalyse des Cyanamids und ihre Bedeutung für die Landwirtschaft. *Habilitationsschrift Jena*, 1913
- Kenyon, D.H.*, und *G. Steinmann*: *Biochemical Predestination*, Mc Graw Hill Book Company, New York, 1969
- Löhnis, F.*: Über die Zersetzung des Kalkstickstoffs. *Ebenda*, **14**, 87–101, 1905
- Pawlik, A.*: Spektralphotometrische Untersuchungen über Dicyandiamid im Boden. *Z. Pflanzenern., Bodenk.*, **89**, 181–187, 1960
- Radelli, L.*, und *V. Bruno*: Ricerche sull'idrolisi della cianamide ad urea. *Agro. Chim.*, **13**, 105–110, 1969
- Rathsack, K.*: Über Umsetzungsprodukte des Cyanamids im Boden. *Landw. Forsch.*, **7**, Sh. 6, 116–123, 1954/55
- Rotini, O.T.*: La trasformazione catalitica della calciocianamide in urea. *La chim. el'Ind.*, **17**, 14–20, 1935
- Rotini, O.T.*, *C. Galoppini* und *P.G. Belli*: Transformazione della cianamide in terreno sterile. *La chim. el'Ind.*, **49**, 374–379, 1967
- Schmalfuß, K.*: Der Abbau des Cyanamids. *Z. Pflanzenern., Bodenk.*, **54/55**, 273–305, 1938
- Schmalfuß, K.*: Die Faktoren der Ka-Umsetzung im Boden. *Z. Pflanzenern., Bodenk.*, **65**, 362–363, 1941
- Steller, W.A.*, *I.B. Frederik* und *P.W. Morgan*: Determination of cyanamide residues. *J. Agric. Food Chem.*, **13**, 329–330, 1965
- Stransky, H.*, und *A. Amberger*: Isolierung und Eigenschaften einer Cyanamid-Hydratase (E.C.-Gruppe 4. 2. 1.) aus *Myrothecium verrucaria*. *Z. Pflanzenphysiol.*, **70**, 74–87, 1973
- Südd. Kalkstickstoff-Werke*: Produktstudie Dicyandiamid. 35–37, 1974

Inorganic catalytical transformation of cyanamide and its metabolites in quartz sand**I. Mechanism of cyanamide breakdown as influenced by iron oxides and moisture**

by *A. Amberger and K. Vilsmeier*

A study was made of the inorganically catalysed breakdown of cyanamide by iron oxides in quartz sand, and the formation of metabolites in relation to the type of iron oxide and the moisture level in the system. The possibility that cyanamide breakdown was biological and enzymic was largely eliminated.

1. In the absence of iron oxides the added cyanamide was practically unchanged over the 100 days of the experiment.
2. With the addition of iron oxides such as amorphous Fe(III)-hydroxide, ochre or rust, the cyanamide rapidly took up water after a few hours and urea was formed. Water uptake was dependent on the type of iron oxide added. When the moisture level in the reaction medium was low (5 % of the total water capacity) the process was accelerated.
3. Different amounts of dicyanamide and guanlylurea were produced depending on the iron oxides applied. When the water content was high, reactions leading to the production of these compounds were slowed down.
4. The inorganically catalysed breakdown of cyanamide depends on reaction conditions. It can result either in the uptake of water to produce urea directly or in the production of dicyanamide which gives rise to guanlylurea by the further addition of water.

[P 3865 P]