

**Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid
und dessen Metaboliten in Quarzsand**
**II. Cyanamidabbau unter dem Einfluß von Metalloxiden
und Temperatur**

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

Aus dem Lehrstuhl für Pflanzenernährung der TU München-Weihenstephan

Eingegangen: 22.11.1977

In der vorliegenden Form angenommen: 21.2.1978

Einleitung

In der vorausgegangenen Abhandlung (*Amberger* u. *Vilsmeier*, 1978) wurde die Überführung von Cyanamid (Cy) in Harnstoff (Ha) unter dem Einfluß von Eisenoxiden als eine von der Feuchtigkeit im Reaktionsmedium stark abhängige anorganisch-katalytische Oberflächenreaktion dargestellt und die Bildung von Metaboliten untersucht.

Im folgenden soll die Wirkung von Metalloxidart, -menge und Temperatur auf den Ablauf dieser Reaktion studiert werden. *Giesecke* und *Sterz* (1939), *Löhnis* (1905) und *Schmalfuß* (1938) halten einen anorganisch-katalytischen Abbau von Cy in Gegenwart von Metalloxiden zwar grundsätzlich für möglich, doch dürften ihrer Meinung nach die dafür erforderlichen Mengen „in praxi“ nicht vorkommen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß der Abbau von Cy durch die Temperatur beschleunigt wird (*Barrett*, 1952; *Giesecke* u. *Sterz*, 1939; *Rathsack*, 1954; *Wienhues*, 1940); über einen solchen Einfluß auf das Metabolitenverhältnis ist bisher nichts bekannt.

Wir haben in unseren Versuchen zum einen die Art und Menge an Metall Oxiden, nämlich zwischen 0,5 und 0,05 % (Eisenoxide) – einem Bereich also, der im Boden sehr wohl anzutreffen ist – und zum anderen die Temperatur im Ansatz (5° bzw. 18°C) variiert.

Material – Methodik – Versuchsanstellung

Material, Aufbereitung, Methodik und Versuchsanstellung entsprechen im wesentlichen der vorausgegangenen Abhandlung (*Amberger* u. *Vilsmeier*, im Druck) mit folgenden Ergänzungen:

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

Metalloxide

Manganhydroxid ($Mn(OH)_2$): Darstellung durch Fällung einer 0,6 m $MnSO_4 \cdot H_2O$ -Lösung mit 10 m NaOH im Überschuß. Infolge der Oxidation von $Mn^{II} \rightarrow Mn^{IV}$ ergibt sich ein Gemisch aus $MnO(OH)_2$, Mn_2O_3 , MnO_2 (*Hofmann u. Jander, 1967*), das künftig mit „Manganhydroxid“ bezeichnet wird.

Manganoxidhydrat ($MnO(OH)_2$): Darstellung wie $Mn(OH)_2$ mit Zusatz von H_2O_2 vor der Fällung (*Hofmann u. Jander, 1967*)

Kupferhydroxid ($Cu(OH)_2$): Darstellung durch Fällung einer 0,4 m $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -Lösung mit 10 m NaOH bis zum Äquivalenzpunkt

Zinkhydroxid ($Zn(OH)_2$): Darstellung durch Fällung einer 0,35 m $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ -Lösung mit 10 m NaOH bis zum Äquivalenzpunkt

Nickelhydroxid ($Ni(OH)_2$): Darstellung durch Fällung einer 0,38 m $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ -Lösung mit 10 m NaOH im Überschuß

Kobalthydroxid ($Co(OH)_2$): Darstellung durch Fällung einer 0,42 m $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ -Lösung mit 10 m NaOH im Überschuß

Nach der Fällung erfolgte die weitere Verarbeitung analog dem amorphen Fe(III)-hydroxid (*Amberger u. Vilsmeier, im Druck*).

*Ergebnisse**1. Einfluß von Art und Menge der Metalloxide auf den Cyanamidabbau*

Im Versuch mit verschiedenen Manganoxiden ergeben sich sehr große Unterschiede in der Wirksamkeit zwischen $Mn(OH)_2$ und $MnO(OH)_2$ vor allem hinsichtlich der Wasseranlagerung an das Cy, in geringerem Maße auch bezüglich der Menge an gebildetem Dicyandiamid (DCD) (Abb. 1).

Manganhydroxid ($Mn(OH)_2$) führt zu einem langsameren Cy-Abbau; nach 10 d sind noch 6,6 mg Cy-N vorhanden (Rost 4,0 mg Cy-N nach *Amberger u. Vilsmeier, im Druck*), **Manganoxidhydrat ($MnO(OH)_2$)** gleicht dagegen in der katalytischen Wirksamkeit eher dem amorphen Fe(III)-hydroxid (*Amberger u. Vilsmeier, im Druck*), nicht jedoch hinsichtlich der DCD-Bildung. Diese ist nach 10 d noch geringer (0,1 mg DCD-N) als die von $Mn(OH)_2$ (0,8 mg DCD-N).

Beide Manganoxide haben trotz beträchtlicher Unterschiede im Cy-Umsatz eine viel geringere Fähigkeit zur DCD-Bildung als die Eisenoxide (*Amberger u. Vilsmeier, im Druck*). Guanylharnstoff wird in Gegenwart von $Mn(OH)_2$ nicht, durch $MnO(OH)_2$ nur in Spuren gebildet (Abb. 2).

Cy kann auch in Gegenwart anderer Metalloxide umgesetzt werden (Tab. 1), am schnellsten durch $Cu(OH)_2$ und $Zn(OH)_2$; innerhalb einer Stunde ist nahezu kein Cy mehr vorhanden. $Ni(OH)_2$ bzw. $Co(OH)_2$ weisen dagegen eine geringere katalytische Wirkung auf.

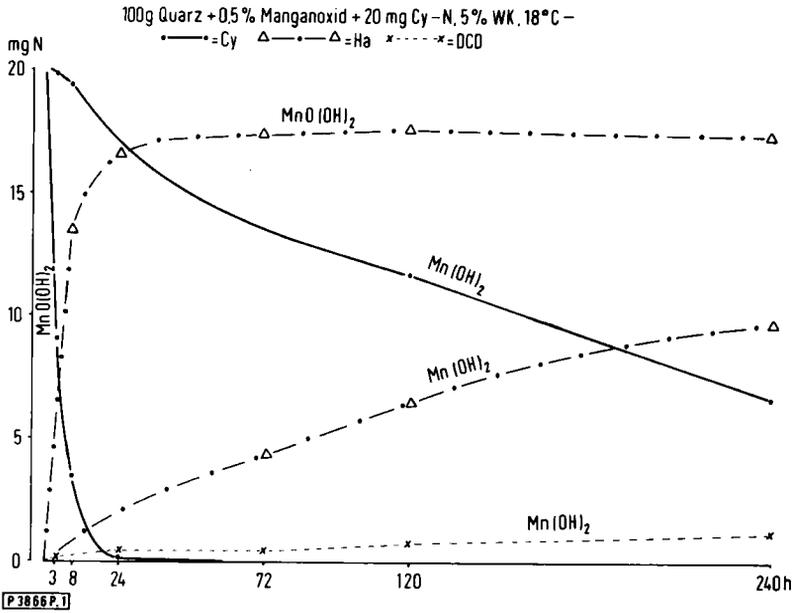


Abbildung 1: Cyanamid-Abbau in Quarzsand + Manganoxide

Cyanamide breakdown to urea in quartz sand as affected by manganese oxides

Ein Vergleich verschiedener Eisenoxidmengen zeigt, daß Cy-Abbau, Ha- und DCD-Bildung im allgemeinen umso rascher verlaufen, je größer die vorhandene Oxidmenge ist (Tab. 2 u. 3).

In Gegenwart von 0,5 g amorphem Fe(III)-hydroxid ist innerhalb von 8 h nahezu der gesamte Cy-Umsatz vollzogen, mit 0,1 g dagegen in 2 d, mit 0,05 g erst in ca. 5 d (Tab. 2). Die gleiche Tendenz ergibt sich unter diesen Bedingungen für die Ha- und DCD-Bildung (Tab. 3).

Die Versuche mit Ocker bzw. Rost bestätigen im Grundsatz den Einfluß der Metalloxidmenge auf die Wasseranlagerungsreaktion an das Cy bzw. auf die Bildung von Ha und DCD (Tab. 4 u. 5), wengleich die Umsatzrate langsamer ist, als Folge einer geringeren Aktivität dieses Materials (*Amberger u. Vilsmeier, im Druck*).

Material	mg Cy-N nach h	
	1	24
Cu(OH) ₂	0,2	0,0
Zn(OH) ₂	1,5	0,0
Ni(OH) ₂	16,6	—
Co(OH) ₂	14,1	—

Tabelle 1: Einfluß verschiedener Metalloxide auf die Abbaugeschwindigkeit von Cyanamid
 Ansatz: 100 g Quarzsand + 0,5 g Metalloxid + 20 mg Cy-N, 5 % d. v. WK, 18 °C

Influence of different metal oxides on the breakdown of cyanamide

Dünnschichtchromatogramm - 0.5g Mn(OH)₂ bzw. MnO(OH)₂, 5% WK, 18°C

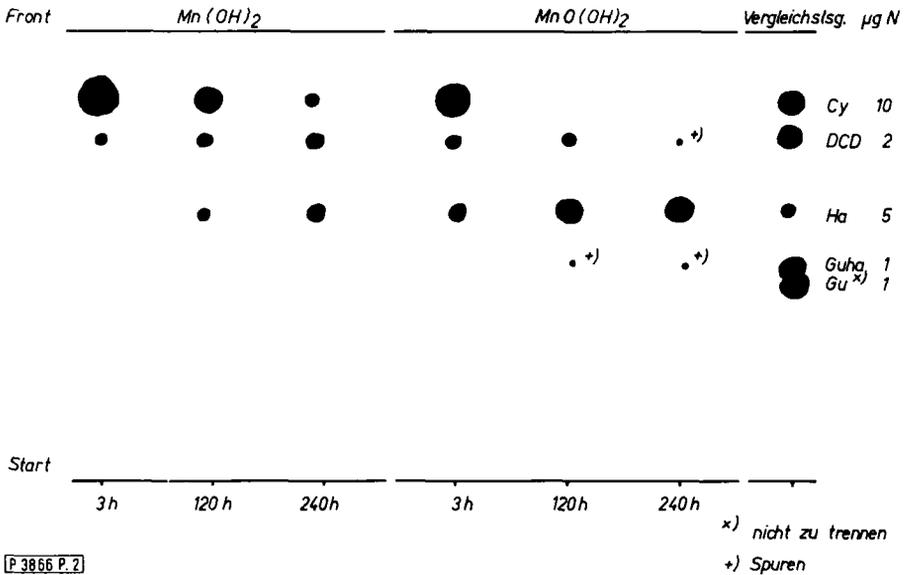


Abbildung 2: Cyanamid-Abbau in Gegenwart von Manganoxiden

Cyanamide breakdown in the presence of manganese oxides in a thin layer chromatogram

Tabelle 2: Abbaugeschwindigkeit des Cyanamids in Abhängigkeit vom Zusatz an amorphem Fe(III)-hydroxid

Ansatz: 100 g Quarzsand + amorphes Fe(III)-hydroxid + 20 mg Cy-N, 5% d. v. WK, 18°C

Cyanamide breakdown rate as influenced by amorphous Fe(III)-hydroxide

Untersuchung nach h	amorphes Fe(III)-hydroxid		
	0,5 g	0,1 g	0,05 g
	mg Cy-N/Ansatz		
3	4,8	16,4	17,3
8	0,5	11,6	14,4
24	0,0	2,0	10,1
48	0,0	0,5	3,1
120	0,0	0,0	0,4

Die Menge an amorphem Fe(III)-hydroxid hat aber letztlich kaum Einfluß auf die Quantität der gebildeten Metaboliten DCD und Ha (Tab. 3), sondern bewirkt nur eine zeitliche Verschiebung des Umsatzes. Dagegen hat die Reduzierung der

Tabelle 3: Bildung von Dicyandiamid und Harnstoff in Abhängigkeit vom Zusatz an amorphem Fe(III)-hydroxid

Ansatz: 100 g Quarzsand + amorphes Fe(III)-hydroxid + 20 mg Cy-N, 5 % d. v. WK, 18 °C

Formation of dicyandiamide and urea as influenced by different amounts of amorphous Fe(III)-hydroxide

Untersuchung nach h	amorphes Fe(III)-hydroxid					
	0,5 g	0,1 g	0,05 g	0,5 g	0,1 g	0,05 g
	DCD		mg N/Ansatz		Ha	
3	1,9	0,6	0,2	10,4	2,5	1,5
8	1,9	1,3	1,0	12,4	7,0	4,5
48	1,1	2,2	2,0	15,3	15,3	13,3
240	0,2	1,6	1,6	16,6	16,2	16,3

Tabelle 4: Einfluß von Ocker bzw. Rost auf die Abbaugeschwindigkeit des Cyanamids

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

Influence of ochre or rust on the breakdown of cyanamide

Untersuchung nach d	Ocker		Rost	
	0,5 g	0,1 g	0,5 g	0,1 g
	mg Cy-N/Ansatz			
1	11,4	18,9	14,0	19,7
5	4,4	15,4	6,9	15,5
10	1,9	12,3	4,0	13,5
40	0,1	5,1	0,6	6,2

Tabelle 5: Einfluß von Ocker bzw. Rost auf die Harnstoff- und Dicyandiamid-Bildung

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

Influence of ochre or rust on the formation of urea and dicyandiamide

Untersuchung nach d	Ocker				Rost			
	0,5 g	0,1 g						
	DCD		Ha		DCD		Ha	
mg N/Ansatz								
1	1,5	0,2	5,8	0,9	1,8	0,4	2,6	0,0
5	2,0	1,4	12,5	3,1	4,5	1,9	6,5	2,3
10	2,0	1,9	13,8	4,1	6,2	1,8	8,5	4,2
40	2,0	4,5	15,3	8,7	6,9	3,5	10,3	8,6

Ockermenge von 0,5 g auf 0,1 g sogar eine Erhöhung der DCD-Bildung von 2,0 mg auf 4,5 mg DCD-N zur Folge (Tab. 5).

In Gegenwart von Rost liegt die DCD-Bildung mit 0,1 g Oxid zwar hinter der von 0,5 g nach 40 d zurück, jedoch ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht alles Cy abgebaut (Rest 6,2 mg Cy-N, Tab. 4) und damit der Umsatz zu DCD bzw. Ha noch nicht abgeschlossen. Eine weitere Reduzierung der Rostmenge läßt jedoch eine Zunahme der ohnedies bereits sehr hohen DCD-Bildung (mit 0,5 g Rost) kaum mehr erwarten.

2. Einfluß der Temperatur auf den Cyanamidabbau

Ein Vergleich des Cy-Abbaues bei 5 °C und 18 °C zeigt, daß zwar ein sehr deutlicher Einfluß der Temperatur, insbesondere unter günstigen Abbaubedingun- gen gegeben ist, dieser jedoch insgesamt geringer ist, als der des Wasseranteiles im Medium (Tab. 6).

Tabelle 6: Einfluß von Temperatur und Wassergehalt auf die Abbaugeschwindigkeit von Cyanamid

Ansatz: 100 g Quarzsand + 0,5 g amorphes Fe (III)-hydroxid + 20 mg Cy-N

Influence of temperature and moisture on the breakdown of cyanamide

Untersuchung nach h	5 %		d. v. WK		150 %	
	5 °C	18 °C	5 °C	18 °C	5 °C	18 °C
	mg Cy-N/Ansatz					
3	12,3	4,8	18,9	19,9		
24	0,6	0,0	14,7	11,4		
120	0,0	0,0	8,9	2,6		
240	0,0	0,0	4,8	0,5		

Tabelle 7: Dicyandiamid-Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur

Ansatz: 100 g Quarzsand + 0,5 g Eisenoxid + 20 mg Cy-N, 5 % d. v. WK

Dicyandiamide formation in relation to temperature

Untersuchung nach h	amorph. Fe (III)- hydroxid		Ocker		Rost	
	5 °C	18 °C	5 °C	18 °C	5 °C	18 °C
	mg DCD-N/Ansatz					
8	1,9	1,9	0,2	0,6	–	–
24	2,0	1,7	0,7	1,4	–	1,8
120	1,3	0,5	1,3	2,0	–	4,5
240	1,0	0,2	1,8	1,9	5,1	6,7
280	–	0,0	–	1,9	7,1	6,9

DCD tritt unter beiden Temperaturen etwa in gleichen Konzentrationen auf (Tab. 7), jedoch sind sowohl die Bildung von Ha und DCD als auch der Abbau von DCD bei niedriger Temperatur entsprechend der Regel von *Van't Hoff* verzögert.

Eine Kombination von niedriger Temperatur (5°C) und hohem Wassergehalt (150 % d. v. WK) kann den Abbau des Cy stark beeinträchtigen bzw. nahezu zum Stillstand bringen (Tab. 8).

Tabelle 8: Cyanamidabbau in Quarzsand in Gegenwart von Ocker bzw. Rost bei 5 °C und hoher Wassersättigung

Ansatz: 100 g Quarzsand + 0,5 g Ocker bzw. Rost + 20 mg Cy-N, Untersuchung nach 10 d

Breakdown of cyanamide in the presence of ochre and rust under low temperature and high moisture conditions

Material	50		% d. v. WK		150	
	Cy	DCD	Ha	Cy	DCD	Ha
Ocker	17,2	0,0	2,1	17,1	0,0	0,9
Rost	18,4	0,2	1,3	19,6	0,0	0,4

Diskussion

Aus diesen Versuchen ergibt sich eine sehr deutliche Abhängigkeit des Umsatzes von Cyanamid im Quarzsand von der Art und Menge der Metalloxide. Alle untersuchten Substanzen zeigen hinsichtlich der Wasseranlagerungsreaktion an das Cyanamid ein ähnliches Verhalten wie die vorher besprochenen Eisenoxide (*Amberger* u. *Vilsmeier*, 1978). Auch was die gebildete Menge an DCD anlangt, ergeben sich metalloxidspezifische Unterschiede (z. B. zwischen $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und $\text{MnO}(\text{OH})_2$). Der Umsatz von Cyanamid wird jedoch noch durch Konzentrationen von 0,1 bzw. 0,05 % Eisenoxid je Ansatz (100 g Quarzsand) katalysiert. Die zugesetzten Eisenoxidgehalten liegen damit durchaus im Bereich der in natürlichen Böden anzutreffenden Mengen; allerdings sind die verwendeten Produkte, mit Ausnahme des natürlichen Ockers, den Metalloxiden des Bodens nicht ohne weiteres gleichzusetzen.

Ein deutlicher Einfluß der Oxidmenge auf die Menge an gebildetem Ha bzw. DCD ergibt sich nur im Falle von Ocker (Anstieg der DCD-Bildung von 2,0 auf 4,5 mg N). Als Ursache könnten möglicherweise natürliche Verunreinigungen angesehen werden, die bei reduzierter Oxidmenge und einer dadurch bedingten geringeren Reaktionsgeschwindigkeit stärker zur Wirkung kommen. Der ebenfalls verunreinigte Rost verhält sich dagegen anders, wahrscheinlich auf Grund der ohnedies bereits sehr hohen DCD-Bildung (mit 0,5 % Oxid).

Die Art der Metalloxide, aber auch die Oxidmenge haben also wesentlichen Einfluß auf die Umsatzrate des Cy zu Ha bzw. DCD.

Niedrige Temperaturen verlangsamen die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne Einfluß auf das Metabolitenverhältnis zu nehmen. Eine ungünstige Temperatur (5°C) in Verbindung mit hoher Feuchtigkeit (150 % d. v. WK) hemmt den Cy-Abbau so stark, daß nur mehr Oxide mit großer aktiver Oberfläche zur Wirkung kommen können. In Gegenwart von weniger aktivem Material (Ocker, Rost) kommt der Cy-Umsatz dagegen nahezu vollständig zum Erliegen.

Zusammenfassung

In Quarzsand wurde die anorganisch-katalytische Wasseranlagerung an das Cyanamid in Gegenwart von Metalloxiden sowie die Bildung von Metaboliten in Abhängigkeit von Oxidart, -menge und Temperatur untersucht.

1. Die untersuchten Oxide bzw. Hydroxide von Mn, Cu, Zn, Ni, Co bewirkten eine nach der Geschwindigkeit stark unterschiedliche Umsetzung des Cyanamids.
2. Eine Reduzierung der Oxidmenge (amorphes Fe(III)-hydroxid, Ocker, Rost) von 0,5 auf 0,1 g bzw. 0,05 g/100 g Quarzsand verzögerte den Abbau des Cyanamids stark unter oxidspezifischer Bildung von Harnstoff und Dicyandiamid.
3. Der Einfluß der Temperatur (5 und 18°C) auf den Cyanamidumsatz war geringer als der der Feuchtigkeit (5 % und 150 % d. v. WK).
4. Niedrige Temperaturen (5°C) und hohe Feuchtigkeit (150 % d. v. WK) beeinträchtigten den Cyanamidabbau stark bzw. brachten ihn nahezu zum Stillstand.

Art (und Konzentration) der Metalloxide (Eisenoxide) sowie Feuchtigkeit und Temperatur im Reaktionsmedium sind daher von erheblicher Bedeutung für die anorganisch-katalytische Wasseranlagerung an das Cyanamid bzw. die Dicyandiamidbildung.

Literatur

- Amberger, A., und K. Vilsmeier:* Anorganisch-katalytische Umsetzungen von Cyanamid und dessen Metaboliten in Quarzsand. I Mechanismus des Cyanamidabbaues unter dem Einfluß von Eisenoxiden und Feuchtigkeit. *Z. Pflanzennachr. Bodenkd.* **141**, 665–676
- Barrett, T. W.:* Influence of Soil Type, Temperature and Moisture on the Decomposition of Cyanamide. *Agricultural and Chemical Review*, **1**, 3, 1952
- Giesecke, F., und M. Sterz:* Ein Beitrag zur Kalkstickstoffumsetzung im Boden. *Bodenk. u. Pflanzenern.*, **57**, 10–32, 1939
- Hofmann, H., und G. Jander:* Qualitative Analyse. Sammlung Göschel, **247/247a**, 47, Berlin, 1967

- Löhnis, F.*: Über die Zersetzung des Kalkstickstoffs. Ebenda, **14**, 87–101 u. 389–400, 1905
- Rathsack, K.*: Die Umsetzung des Kalkstickstoffs im Ackerboden. Chemie und Technik in der Landw. H. 3, 1954
- Schmalfuss, K.*: Der Abbau des Cyanamids. Bodenk. u. Pflanzenern., **54/55**, 273–305, 1938
- Wienhues, F.*: Zur Kenntnis der Umsetzung des Kalkstickstoffs im Boden. Bodenk. u. Pflanzenern., **66/67**, 417–442, 1940

Inorganic catalytical breakdown of cyanamide and its metabolites in quartz sand
II. Cyanamide breakdown as influenced by metal oxides and temperature

by *K. Vilsmeier* and *A. Amberger*

The inorganically catalysed breakdown of cyanamide with addition of water in presence of metal oxides was studied in quartz sand. Cyanamide breakdown and the formation of metabolites was investigated in relation to the kind and quantity of metal oxides as well as temperature.

1. The oxides or hydroxides of Mn, Cu, Zn, Ni, Co influenced the rate of cyanamide breakdown very differently.
2. Decreasing the quantity of oxides (amorphous Fe(III) – hydroxide, ochre, rust) from 0.5 to 0.1 g or 0.05g/100g of quartz sand retarded cyanamide breakdown in an oxide specific formation of urea and dicyanamide.
3. The influence of temperature (5 and 18°C) on the breakdown was not so great as that of moisture (5 % and 150 % of the water capacity).
4. A low temperature (5°C) and high moisture regime (150 % of the water capacity) retarded cyanamide breakdown considerably almost completely stopping it. The type and concentration of the metal oxide (iron oxide) as well as the moisture and temperature of the reaction medium are very important in the inorganically catalysed cyanamide and water reaction leading to the formation of urea or dicyanamide.

[P 3866 P]