

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE GOES.

Cyaanamide, Dicyaandiamide en Kalkstikstof,

DOOR

Dr. J. C. DE RUIJTER DE WILDT en Dr. A. D. BERKHOUT.

(Ingekomen 1 October 1912).

De afwisselende, dikwijls tegenstrijdige resultaten welke verkregen worden bij de bemesting met kalkstikstof en waarvan een onzer in eene vorige publicatie ¹⁾ eveneens gewaagde, gepaard met de eigenaardige plaats welke de kalkstikstof als chemisch product inneemt in de reeks der tot dusver gebruikt wordende stikstofmeststoffen, maken het wenschelijk door uitgebreid laboratoriumsonderzoek de eigenschappen dezer stof in verschillende richtingen te bestudeeren.

Of bij de omzettingen welke kalkstikstof in den bodem ondergaat alleen of hoofdzakelijk bacteriologische dan wel chemische omzettingen of wel beide een rol spelen is niet met zekerheid vastgesteld. Vermoedelijk zullen wel, al naar omstandigheden, beide kunnen optreden, zoodat een onderzoek naar de eigenschappen en omzettingen in chemische richting zeer zeker recht van bestaan heeft.

Wij meenden onze onderzoekingen in de eerste plaats te moeten laten gaan over het cyaanamide, het dicyaandiamide en de kalkstikstof zelf en hopen door het volgende een bijdrage tot de kennis dezer stoffen geleverd te hebben. Hoewel de onderzoekingen in verschillende richtingen nog uitgebreid zouden kunnen worden en nog worden voortgezet, meenden wij, door het ondertusschen verschijnen van meerdere verhandelingen op dit gebied en door de overplaatsing een onzer (de assistent Dr. BERKHOUT) tot publicatie te moeten overgaan.

In de eerste plaats liep ons sedert 1907 aangevangen onderzoek over het cyaanamide en wel speciaal over de omzettingen welke het cyaanamide onder verschillende omstandigheden ondergaat.

Bereiding van cyaanamide. Het lag voor de hand de kalkstikstof als uitgangsmateriaal te nemen. Na verschillende wegen te hebben ingeslagen welke echter geen voldoende resultaat opleverden, werd

¹⁾ Dr. B. SJOLLEMA en Dr. J. C. DE RUIJTER DE WILDT, Proeven over de werking der nieuwe kunstmeststoffen Kalkstikstof, Stikstofkalk en Kalksalpeter; Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations Deel II 1907.

2095294

door ons de volgende methode gebruikt die een uitstekend rendement geeft. ¹⁾

Eene versche, geconcentreerde, waterige oplossing uit kalkstikstof verkregen werd geprecipiteerd met eene oplossing van CuCl_2 in tegenwoordigheid van ammoniak en het neergeslagen kopercyanamide afgezogen en met water uitgewasschen. Kopersulfaat is hiervoor niet geschikt aangezien dan het neerslag sterk verontreinigd is met gips, ook dient niet te veel ammoniak te worden gebruikt omdat het koperzout hierin gemakkelijk oplosbaar is. Het uitgewasschen koperzout werd op onverglaasde borden gebracht en bij 60°C . gedurende 24 uur gedroogd; daarna werd de massa zeer fijn gewreven en nog enkele uren bij $100\text{--}105^\circ \text{C}$. scherp gedroogd. Langs dezen weg werd uit een monster kalkstikstof 94,5 pct. der daarin aanwezige stikstof als koperzout gewonnen. Het koperzout werd in aether gesuspendeerd en een krachtige stroom gedroogd zwavelwaterstofgas doorgeleid terwijl door waterkoeling de temperatuur beneden 20°C . werd gehouden. Wanneer geen H_2S meer werd opgenomen werd afgezogen en met wat aether nagewasschen; de aetherische oplossing werd onder overvoering van droge lucht in een exsiccator verdampt en het cyanamide, dat met zeer geringe hoeveelheden dicyaanamide en wat zwavel verontreinigd was, uit aether omgekristalliseerd. Op deze wijze werd ongeveer 90 pct. van de in het koperzout aanwezige stikstof als cyanamide gewonnen. Vorming van thiourem kon niet geconstateerd worden. Wij kozen dezen weg en niet door middel van het zilverzout, zooals reeds DRECHSEL toepaste, omdat om 1 gram cyanamide als zilverzout te precipiteeren 8 gram zilvernitraat noodig zijn.

Kwantitatieve bepaling van het cyanamide. Door PEROTTI ²⁾ is een titreermethode aangegeven waarbij in ammoniakale oplossing geprecipiteerd wordt met eene zilvernitraatoplossing van bepaalde sterkte en in het filtraat, na zuurmaking met salpeterzuur, het overtollige zilvernitraat teruggetitreerd wordt met rhodaan ammonium.

Het spreekt van zelf dat deze methode slechts dan bruikbaar is wanneer er geen stoffen aanwezig zijn, b.v. chloriden, die de titratie foutief maken, m. a. w. bij zuiver cyanamide is ze goed bruikbaar.

Wij pasten bij onze onderzoekingen, wanneer wij met zuiver cyanamideoplossingen of in het algemeen cyanamideoplossingen

¹⁾ REIS (Biochem. Zft. 25, blz. 460, 1910), BAUM (idem, 26, blz. 325, 1910) en MILO (Arch. v. d. Java-Suikerindustrie, 1911) bereidden cyanamide door uit eene geconcentreerde waterige oplossing van kalkstikstof de kalk met zwavelzuur of oxaalzuur te verwijderen en de gefiltreerde vloeistof in vacuum in te dampen. Voor zoover uit hunne publicatie valt op te maken was het direct verkregen product minder zuiver, terwijl ook de opbrengst geringer was dan bij de door ons gevolgde methode.

²⁾ Gazette chimica, Vol XXX (1905); Chem. Centralbl. II, blz. 1053 (1905).

die zulks toelieten te maken hadden de volgende o. i. nog eenvoudiger, titreermethode toe.

Gebruik makende van de ook door PEROTTI benutte reactie



werd aan de cyaanamideoplossing welke ten opzichte van lakmoïd en phenolphtaleïne neutraal reageert eene neutrale zilvernitraatoplossing toegevoegd en het gevormde salpeterzuur met phenolphtaleïne als indicator, zonder affiltreeren van het zilverzout, met $\frac{\text{N}}{10}$ Na OH getitreerd. Lakmoïd is niet te gebruiken als men dit vóór de toevoeging van het zilvernitraat reeds aanwendt daar de kleurstof dan door het precipiteerende zilverzout weggenomen wordt.

Deze methode gaf bij zuivere cyaanamideoplossingen steeds dezelfde resultaten als die van PEROTTI of de door ons toegepaste nog te noemen gravimetrische.

Zoo spoedig chloriden aanwezig zijn is PEROTTI's methode niet te gebruiken en ook stoort in kalkstikstofoplossingen volgens KAPPEN ¹⁾ de vrije kalk ²⁾). Deze wijzigde daarop de PEROTTI'sche methode door de kalk eerst in nitraat om te zetten en dan in ammoniakale oplossing te precipiteeren. Zijn bovendien chloorverbindingen aanwezig dan dient het chloor afzonderlijk getitreerd en in rekening gebracht te worden.

Wij verkozen daarom eene gravimetrische methode waarbij het zilverzout als zoodanig gewogen wordt, waarbij steeds eene contrôle kan uitgeoefend worden door verbranding van het zilverzout langs den natten weg en bepaling van het stikstofgehalte.

De voor onze proeven gebruikte cyaanamideoplossingen waren steeds $\frac{1}{2}$ of 1 pct. sterk en werd vooreerst door eene reeks bepalingen nagegaan of de precipitatie in waterige dan wel alcoholisch waterige oplossingen van bepaald alcoholgehalte het beste resultaat gaf en welke de geschikste ammoniakconcentratie was.

Hiervoor werd 0,505 gr. cyaanamide opgelost in 100 cc water (bij de proeven in alcoholische oplossing in 100 cc 96 pct. alcohol) en voor elke bepaling 10 cc = 0,0505 gr. cyaanamide genomen. Geprecipiteerd werd door toevoeging van 2,5 cc n AgNO₃ of 25 cc $\frac{\text{N}}{10}$ AgNO₃ in waterige of alcoholische oplossing in tegenwoordigheid

¹⁾ Landw. Versuchsst. Bd. 70 blz. 445 (1909).

²⁾ Ook wij konden dit constateeren. Ondanks de aanwezige ammoniak wordt een weinig zilverhydroxyde door de kalk geprecipiteerd. De door VUAPLART vermelde methode waarbij het zilvergehalte van het zilverzout bepaald wordt moet dan ook eveneens tot onnauwkeurige resultaten aanleiding geven (Chem. Ztg. n^o. 3, blz. 8, 1912) zoo, naar het ons voorkomt, ook de op hetzelfde principe berustende methode van WESTON en ELLIS (Zftf. f. anal chem. blz. 518, 1912).

van verschillende hoeveelheden ammoniak en water. Bij de bepalingen in zoogenaamde neutrale oplossing werd zooveel ammoniak toegevoegd als noodig is om het bij de reactie ontstane salpeterzuur te binden en daarna met één druppel ammoniak zeer zwak alkalisch gemaakt.

De resultaten der wegingen van het zilverzout, benevens de stikstofgehalten van dit zout zijn in de volgende tabel opgenomen. Theoretisch levert 0,0505 gr. cyaanamide 0,3070 gr. zilverzout.

Titreering van het gevormde salpeterzuur met phenolphthaleïne als indicator leverde echter een gehalte van het cyaanamide van 98,2 pct. op.

Tabel I.

	Gr. zilverzout.	N.-gehalte van het zilverzout.	Opmerking.	
10 cc + 25 cc H ₂ O (neutraal) .	0,3013	10,97	De in de eerste kolom vermelde hoeveelheden ammoniak zijn niet vermindert met de hoeveelheid noodig om het gevormde salpeterzuur te binden. Voor de 10 cc der cyaanamideoplossing bedraagt dit 0,0409 gr. ammoniak.	
10 „ + 25 „ 1,76 pCt. NH ₃ .	0,2935	10,95		
10 „ + 25 „ 7,3 pCt. NH ₃ .	0,2880	10,99		
10 „ + 125 „ H ₂ O (neutraal) .	0,3010	10,93		
10 „ + 125 „ 0,35 pCt. NH ₃ .	0,3003	10,85		
10 „ + 125 „ 1,45 pCt. NH ₃ .	0,2810	11,00		
10 „ + 125 „ 1,76 pCt. NH ₃ .	0,2700	11,00		
10 „ + 25 „ alcohol (neutraal)	0,3103	10,56		Bij deze 27 cc zijn 2 cc water afkomstig van de toegevoegde NH ₃ -oplossing.
10 „ + 27 „ 0,7 pCt. NH ₃ .	0,3042	10,79		
10 „ + 27 „ 1,5 pCt. NH ₃ .	0,3033	10,75		

0,3013 gr. zilverzout = 98,1 pct.; 0,3003 gr. zilverzout = 97,8 pct.

Bij titreering werd zoo gezegd 98,2 pct. gevonden, volgens de methode PEROTTI 98,0 pct.

Deze cijfers toonen duidelijk dat werkende in eene waterige, nagevoeg neutrale tot zwak alcalische vloeistof een gunstig resultaat wordt verkregen. Tevens toont een vergelijking der cijfers van bepaling 2 en 5, waarbij wel evenveel ammoniak doch in eene concentratie 5:1 gebruikt werd, dat deze van grooten invloed is; ook uit de overige cijfers volgt dit. Het zilverzout had echter eene constante samenstelling (volgens de formule Ag₂CN₂ bevat het 10,96 pct. stikstof).

De resultaten in alcoholische oplossing waren minder gunstig. Het gewicht van het zilverzout was te hoog en dienovereenkomstig het stikstofgehalte te laag, bovendien zette het zilverzout zich slecht af en was gelatineus.

Daar bij de toepassing der methode bij het onderzoek van kalkstikstofoplossingen eene bepaling in alcoholische oplossing toch

buitengesloten is, heeft in deze richting geen verder onderzoek plaats gehad.

Hoewel de bepaling in nagenoeg neutrale, waterige oplossing nog een weinig beter resultaat schijnt te geven dan in zwak ammoniakale, werd deze laatste genomen met het oog op de analyse van kalkstikstofoplossingen en wel om voor de hand liggende redenen; bovendien zijn de resultaten alleszins gunstig zooals ook in den loop dezer verhandeling uit meerdere cijfers zal blijken.

Bij onze proeven waar van zuiver cyaanamideoplossingen werd uitgegaan gebruikten wij daarom de volgende methode:

Aan 10 cc eener $\frac{1}{2}$ pct. cyaanamideoplossing worden 2 cc 10 pct. ammoniaoplossing en direct 25 cc $\frac{N}{10}$ zilvernitraatoplossing toegevoegd. Het neerslag van het zilverzout wordt na 1 à 2 uur staan afgefiltreerd en met water uitgewasschen tot de zilverreactie verdwenen is, het water wordt vervolgens door 96 pct. alcohol verdreven, even met aether nagewasschen en het geheel bij 105—110° C. tot constant gewicht gedroogd waarvoor 2 uren steeds voldoende bleken te zijn.

Deze methode gaf, zooals reeds gezegd werd, volkomen overeenstemming met de methode van PEROTTI en onze salpeterzuur titreermethode.

Bij de zeer vele bepalingen die door ons uitgevoerd werden, werd steeds contrôle uitgeoefend door bepaling van het stikstofgehalte van het zilverzout. Geconstateerd kon worden dat steeds het zilverzout eene constante samenstelling bleek te hebben overeenkomende met de formule Ag_2CN_2 ¹⁾. Wij wijzen hierop omdat in de literatuur wel eens het tegendeel vermeld staat ²⁾. Tevens konden wij echter reeds spoedig constateeren dat de gewone wijze der verbranding met phosphorzwavelzuur niet gewenscht is.

De inwerking van het zuur op het zich op een filter bevindende zilverzout verliep n.l. soms uitermate heftig, eenige malen zelfs onder vuurverschijnselen. ³⁾ In die gevallen werden steeds foutieve uitkomsten verkregen. Wij voegden daarom weldra steeds eerst 10 cc van een afgekoeld mengsel van 1 deel sterk zwavelzuur en 1 deel water toe om het zout te ontleden en destrueerden daarna op de gewone wijze met phosphorzwavelzuur.

Bij de toepassing dezer methode op kalkstikstof is verbranding

1) Theoretisch bevat naar deze formule het zilverzout 10,96 pct. stikstof.

2) Zie omtrent de al of niet constante samenstelling van het zilverzout o.a. CARO, Zftt. f. angew. Chem. blz. 2405, 1910; KAPPEN, Chem. Zeitung, blz. 951, 1911; STUTZER, Zftt. f. angew. Chem. blz. 1873, 1910.

3) Vermoedelijk onder invloed der ontstane reactiewarmte. Volgens BEILSTEIN I (3e druk), Ergänzungsband I blz. 800 ontleedt het zilverzout reeds zeer heftig bij verwarming beneden de 200° C. Hetzelfde verschijnsel beschrijft ook KAPPEN (Chem. Ztg. 35, blz. 950, 1911). Het is dan ook zeer de vraag of de door KÜHLING in zijne verhandeling gegeven cijfers voor het cyaanamidegehalte geheel juist zijn; zie Berl. Ber. blz. 310, 1907.

van het zilverzout ter vaststelling van het N-gehalte bepaald noodzakelijk aangezien om licht begrijpelijke redenen het zilverzout steeds een weinig verontreinigd is; het stikstofgehalte werd daardoor steeds ongeveer 0,2 à 0,4 pct. te laag gevonden.

Het door ons bij kalkstikstof gevolgde voorschrift luidt als volgt:

4 gram van de met zorg fijn gewreven kalkstikstof worden in 1 L. schudflesch, zooals bij het onderzoek van superphosphaat gebruikelijk is, gedurende 1 uur in een roteerapparaat geschud. Na 't schudden laat men het nog circa 24 uur staan, schudt nog eens flink om en filtreert. Van dit filtraat worden 50 cc (= 0,2 gram stof) genomen en na toevoeging van 2 cc 10 pct. NH_3 onder omroeren 25 cc $\frac{\text{N}}{10} \text{AgNO}_3$ toegevoegd (bij hooggradige kalkstikstof neemt men 30 cc der zilvernitraat-oplossing). Men laat alles ongeveer $\frac{1}{4}$ uur staan, filtreert door een stikstofvrij filter, wast met water goed uit en brengt neerslag met filter nat in de destructiekolf, overgiet met 10 cc 50 pct. H_2SO_4 , schudt flink om, voegt 0,6 gr. Hg en 20 cc phosphor-zwavelzuur toe en destrueert op de gebruikelijke wijze.

De eerste vraag die wij ons voorlegden was deze:

Is cyaanamide gedurende langen tijd in drogen toestand bewaard aan omzetting onderhevig?

Voor deze proef werd cyaanamide gebruikt dat op de beschreven wijze verkregen was en uit aether was omgekristalliseerd. Het smeltpunt lag tusschen 39 en 40° C. en de zuiverheid bedroeg 98,1 pct. (Al onze bepalingen werden steeds minstens in duplo verricht). Het cyaanamide werd in een glazen kristalliseerschaal in een exsiccator boven chloorcalcium bewaard zonder diffuus licht af te sluiten. Op verschillende tijden werd eene waterige oplossing van het cyaanamide gemaakt en door weging van het zilverzout, gecontroleerd door de stikstof-bepaling, het cyaanamidegehalte vastgesteld. Het resultaat was dat werd gevonden:

Tabel II.

	Cyaanamide.	N-gehalte van het zilverzout.
3 Juli 1907 (begin)	98,1 pCt.	10,90 pCt.
3 Sept. 1907 (2 maanden)	98,0 ..	10,92 ..
24 Jan. 1908 ($\pm 6\frac{1}{2}$ maand)	98,0 ..	?
30 April 1908 (± 10 maanden)	97,7 ..	10,89 ..
11 Sept. 1908 ($\pm 14\frac{1}{2}$ maand)	96,8 ..	10,90 ..
17 Dec. 1908 ($\pm 17\frac{1}{2}$ maand)	95,1 ..	11,00 ..
7 Juni 1909 (± 23 maanden)	94,1 ..	10,96 ..

In een tijdsverloop van bijna 2 jaar was dus de hoeveelheid cyaanamide slechts van 98,1 pct. tot 94,1 pct. verminderd. De bestendigheid van het cyaanamide is derhalve grooter dan menigmaal geuit wordt ¹⁾.

Hoe gedragen zich verdunde waterige cyaanamide-oplossingen zonder en met inwerking van het daglicht bewaard?

Voor deze proefneming werden neutrale, waterige oplossingen van $\frac{1}{4}$ pct. en 1 pct. sterkte in buizen van moeilijk smeltbaar glas (z. g. n. Cariusbuizen) ingesmolten.

Met elk der oplossingen waren twee buizen gevuld; een der buizen van de beide concentraties werd in het donker, de andere in het volle dag- (zon)licht geplaatst. Bij den aanvang en na verschillende tijden werden de buizen geopend en het gehalte aan cyaanamide bepaald.

Van de $\frac{1}{4}$ pct. oplossing werden steeds 20 cc, van de 1 pct. oplossing steeds 5 cc voor de analyse genomen.

Bij het begin der proefneming werd uit de analyse der genoemde oplossingen het gehalte van het gebruikte cyaanamide gevonden op 98,3 pct., het N-gehalte van het zilverzout was 10,91 pct.

De in de volgende tabel gegeven analyse-uitkomsten zijn eveneens uitgedrukt in procenten van het aanwezig geweest zijnde cyaanamide; in de telkens daarop volgende kolom is het stikstofgehalte van het zilverzout opgenomen.

Tabel III.

Datum der analyse.	$\frac{1}{4}$ pCt. cyaanamide-oplossing.				1 pCt. cyaanamide-oplossing.			
	Licht.		Donker.		Licht.		Donker.	
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
16 Juli 1908 (begin)	98,3	10,91	98,3	10,91	98,3	10,91	98,3	10,91
16 Januari 1909	98,6	10,94	98,4	11,00	96,8	10,99	97,6	10,95
30 October 1909	98,0	11,00	98,7	10,91	94,3	10,95	96,1	10,93

De duur der proefneming was dus ruim $1\frac{1}{4}$ jaar en blijkt uit bovenstaande cijfers:

- 1°. dat eene waterige $\frac{1}{4}$ pct. cyaanamide-oplossing door dit bewaren noch in het licht, noch in het donker eene verandering ondergaat;
- 2°. dat dit bij eene 1 pct. oplossing wel het geval is, maar de verandering gering; de concentratie schijnt dus van invloed te zijn.
- 3°. dat het licht de omzetting een weinig bevordert.

1) MILO, Archief voor de Java-Suikerindustrie 1911, blz. 1006, zegt: „de door ons uit aether verkregen omgekristalliseerde cyaanamide, ging niettegenstaande het bewaren in een goed sluitende flesch snel in dicyaandiamide over”.

Mogelijk dat hier de tropische temperatuur een rol bij gespeeld heeft, doch vermoedelijk meer het niet geheel zuiver zijn. De door MILO vermelde bereidingswijzen werden door een onzer reeds in 1905 toegepast waarbij dezelfde ondervinding werd opgedaan, zelfs wanneer het basische kalkzout als uitgangsmateriaal werd gebezigd. De thans door ons beschreven methode geeft zoals vermeld is uitstekende resultaten.

Welken invloed heeft de temperatuur op de omzetting van cyaanamide in waterige oplossing?

Om dit na te gaan werden 100 cc eener oplossing van 1,751 gram cyaanamide in 350 cc water, dus een nagenoeg $\frac{1}{2}$ pct. oplossing, gedurende langeren tijd verwarmd aan een terugvloeikoeler bij 40° C. (smeltpunt van het cyaanamide), daarnaast werden eveneens 100 cc op een temperatuur van 60° C. gehouden, terwijl ook 100 cc bij kamertemperatuur bewaard bleven ter vergelijking.

Aangezien de oplossingen meermalen onderzocht werden, waarbij door het affipeteeren vloeistof verloren gaat, het niet te verwachten was dat ondanks den terugvloeikoeler geen concentreering der verwarmde oplossingen plaats zoude grijpen, werd volstaan met het bepalen der telkenmale in 10 cc der vloeistof gevondene hoeveelheid zilverzout van het cyaanamide. Hadden er omzettingen van beteekenis plaats dan zoude de totaal gevondene hoeveelheden zilverzout, ondanks het verlies, wel een antwoord op de vraag kunnen geven.

De hieronder vermelde resultaten doen zien dat dit het geval was.

Bij het begin der proefneming leverde 10 cc der oplossing 0,3020 gr. zilverzout, overeenkomende met eene zuiverheid van 99,1 pct. van het cyaanamide; het stikstofgehalte van het zilverzout was 10,94 pct.

In de telkens volgende kolom zijn de stikstofgehalten van het zilverzout opgenomen. Het cijfer 9,8 pct. (laatste kolom) is verkregen bij verbranding onder vuurverschijnselen, het cijfer 12,9 pct. is vermoedelijk een foutieve analyse, de niet ingevulde cijfers zijn veroorzaakt door het springen der Kjeldahlkolf.

Tabel IV.

Datum der analyse.	Hoeveelheden zilverzout in gr. in 10 cc der oplossing.					
	Kamertemperatuur.		40° C.		60° C.	
1907						
12 Augustus (begin)	0,3020	10,94 pCt	0,3020	10,94 pCt	0,3020	10,94 pCt.
19 "	0,2990	10,91 "	0,3115	11,0 "	0,2640	9,8 "
26 "	0,3005	11,00 "	0,3200	11,1 "	0,1930	11,1 "
3 September	0,2980	10,90 "	0,3295	—	0,1660	—
10 "	0,3000	10,92 "	0,3320	11,2 "	0,1240	12,9 " (?)
17 "	0,2980	10,94 "	0,3715	10,92 "	0,0810	10,90 "
24 "	0,2970	10,89 "	0,4090	10,92 "	0,0635	—
1 October	0,2955	10,95 "	0,5485	10,80 "	0,0595	11,0 "

7 October bleken de kolfjes bij 40° en 60° C. droog te zijn geworden. Wederom opgelost zijnde tot 10 cc was daarin nog aanwezig en bevatte 10 cc der blinde proef:

7 October	0,2930	10,90 pCt.	0,0595	10,94 pCt.	0,0290	1)
---------------------	--------	------------	--------	------------	--------	----

1) Wegens de geringe hoeveelheid niet geanalyseerd.

Op 7 October hadden in de verwarmde kolfjes nog circa 30 cc aanwezig moeten zijn, door verlies en indampen ¹⁾ was dit zoo gezegd niet meer het geval. Door het droogworden is zeer waarschijnlijk de omzetting sterk bevorderd zoodat de cijfers van 7 October ook in dit opzicht nog een verlies in zich zullen sluiten.

Wanneer men de hoeveelheden zilverzout tezamen telt dan verkrijgt men voor 40° C. 2,6815 gr., voor 60° C. daarentegen slechts 0,9800 gr. Zonder omzetting en zonder de genoemde verliezen had volgens de aanvangsanalyse aanwezig moeten zijn 3,020 gr.

Uit deze cijfers blijkt dus dat, aangezien de verliezen bij het afpipeteeren (hetgeen in de pipet achterblijft) in elk geval gering zijn, bij 40° C. wel omzetting heeft plaats gehad, deze echter bij 60° C. zeer veel grooter was.

De vloeistof bleek na de omzetting veel dicyaandiamide te bevatten.

De als blinde proef gebruikte oplossing werd op 13 Juni 1908 (dus na 10 maanden) nogmaals geanalyseerd en gaven 10 cc daarvan nog 0,2820 gr. zilverzout met een stikstofgehalte van 10,97 pct.

Drukt men de gevonden gehalten in de $\frac{1}{2}$ pct. oplossing, die voor de blinde proef gebruikt werd, uit in het oorspronkelijke gehalte van 't gebruikte cyaanamide dan verkrijgt men:

Tabel V.

12 Aug. 1907	99,1	pct
19 " "	98,1	"
26 " "	98,6	"
3 Sept. "	97,7	"
10 " "	98,4	"
17 " "	97,7	"
24 " "	97,4	"
1 Oct. "	96,9	"
7 " "	96,1	"
13 Juni 1908	92,5	"

Deze cijfers, met die welke voor $\frac{1}{4}$ en 1 pct. cyaanamide-oplossing werden vermeld, toonen dus dat verdunde waterige oplossingen dezer stof bij gewone temperatuur bewaard, ook na langen tijd slechts zeer weinig verandering ondergaan.

Vóór deze verwarmingsproef waren nog de volgende voorproeven gedaan:

5 cc eener oplossing bevattende circa 2 pct. cyaanamide werden in een kristalliseerschaal boven H_2SO_4 ingedroogd na 9 dagen was de massa droog. Wederom opgelost en geanalyseerd bevatte de massa nog 90,4 pct. der oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid cyaanamide.

¹⁾ Dat indamping, ondanks den terugvloeikoeler, vrij sterk plaats had toonen de cijfers de kolom bij 40° C.

2 × 5 cc derzelfde oplossing werden gedurende 40 min. aan een terugvloei-coeler gekookt; bij daarop gevolgde analyse bleek nog 93,5 pct. en 88,9 pct. cyaanamide aanwezig te zijn.

5 cc der genoemde oplossing werden op het waterbad drooggedampt. Na 2 uur bestond de massa uit een kristallyne korst van naalden. Deze vertoonde een smeltpunt van 205° C en gaf geheel de reacties van dicyaandiamide; cyaanamide kon met AgNO₃ en NH₃ niet meer worden aangetoond, zoodat alles was omgezet ¹⁾.

Hoe gedragen zich verdunde waterige cyaanamideoplossingen in verdunde neutrale zoutoplossingen van gelijke normaliteit?

Ter beantwoording dezer vraag werden 2,996 gr. cyaanamide in uitgekookt gedestilleerd water opgelost tot een volume van 120 cc. Van deze circa 2,5 pct. oplossing werden telkens 10 cc gebracht in

Tabel

Datum der analyse.	Standaardoplossing.		Na Cl.		NH ₄ Cl.		CaCl ₂ 6Aq.	
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
7 Oct. 1907 (begin).	98,5	10,99	—	—	—	—	—	—
24 „ „	98,4	11,01	100,5	10,78	100,0	10,82	100,3	10,79
7 Dec. „	97,7	10,99	99,4	10,84	100,0	10,83	99,7	10,86
2 Juni 1908.	97,3	10,94	100,0	10,82	100,3	10,74	98,4	10,71
6 „ 1910.	96,3	11,00	98,9	10,76	91,9	10,87	36,0	— ¹⁾

Uit de resultaten blijkt dat na 2 maanden alleen bij de koolzure kalk eene vermindering van het cyaanamidegehalte te constateeren viel, na 8 maanden was dit eveneens alleen nog bij koolzure kalk het geval ²⁾; 2 jaar later bleek ook onder den invloed van het chloorcalcium eene sterke omzetting te zijn ingetreden. Wat de oorzaak hiervan is valt niet te zeggen. Dat eene alcalische reactie van het chloorcalcium de oorzaak is, is te betwijfelen gezien de later te beschrijven proefnemingen over den invloed van geringe hoeveelheden alkali.

Dat bij deze proef intusschen omzetting had plaats gehad en b.v. dicyaandiamide was gevormd, werd aangetoond door het filtraat van het zilverzout met HCl zuur te maken, het chloorzilver af te filtreren,

¹⁾ STUTZER, REIS en SÖLL namen eveneens proeven omtrent de omzetting van neutrale, waterige cyaanamide-oplossingen. Zij deelen mede (FÜHLING's landw. Zeitung, blz. 413, 1910) dat in deze noch in de koude noch bij kooktemperatuur dicyaandiamide gevormd wordt.

²⁾ Zie ook STUTZER, REIS en SÖLL, l.c.

kolfjes van 50 cc inhoud. In elk der kolfjes werden vervolgens 30 cc. uitgekookt gedestilleerd water gedaan en voorts in ieder 10 cc eener $\frac{N}{10}$ oplossing van NaCl, NH_4Cl , $CaCl_2 \cdot 6Aq$, KCl, $NaNO_3$, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, in een der kolfjes werd 40 cc water gedaan en zooveel zuiver $CaCO_3$ gesuspenderd als met eene $\frac{N}{10}$ oplossing dezer stof overeenkomt. Er werd dus geëxperimenteerd met eene circa $\frac{1}{2}$ pct. cyaanamideoplossing in eene $\frac{N}{50}$ zoutoplossing. Als vergelijkvloeistof werd eene $\frac{1}{2}$ pct. waterige oplossing van hetzelfde cyaanamide gebruikt.

Er werd op verschillende tijdstippen steeds 5 cc der oplossingen geanalyseerd op de meermaals genoemde wijze. De resultaten, in pct. van het cyaanamide uitgedrukt, benevens de stikstofgehalten van het zilverzout zijn in de volgende tabel neergelegd.

VI.

KCl.		Na NO ₃ .		NH ₄ NO ₃ .		(NH ₄) ₂ SO ₄ .		Ca CO ₃ .		
pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1) Niet bepaald door te geringe hoeveelheid zilverzout.
98,9	10,94	98,5	10,98	98,1	11,04	98,4	10,91	97,4	10,93	
98,5	10,90	98,6	10,97	98,1	10,98	98,5	11,03	91,8	10,93	
99,2	10,81	98,1	10,90	97,7	— ²⁾	97,9	10,87	80,0	10,80	2) Kolfgesprongen.
97,8	10,75	88,9	11,01	92,9	10,95	90,7	11,02	24,8	— ¹⁾	

in te dampen en het gevormde guanylureum (dicyaandiamidin) met eene alcoholische pikrinezuuroplossing als pikraat te precipiteeren (zie hierover later).

De overige omzettingen waren in de nagenoeg 3 jaar dat de proefneming duurde gering en bedroegen behalve bij de ammoniumzouten en de beide nitraten niet meer dan bij de blinde proef het geval was; de omzettingen bij de genoemde zouten waren bovendien maar zeer weinig grooter.

Nog valt te constateeren dat door de aanwezigheid der chloriden steeds een weinig te veel zilverzout werd gevonden dienovereenkomstig waren de stikstofgehalten van het zilverzout te laag. Wanneer men echter daarbij bedenkt dat 1 milligram zilverzout ongeveer 0,4 pct. uitmaakt (er werd steeds ongeveer 150 milligram zilverzout gewogen), zoo zijn de verschillen van geen groote beteekenis.

De cyaanamideoplossing van de blinde proef ($\frac{1}{2}$ pct.) onderging in deze 3 jaar nagenoeg geen verandering, eene bevestiging dus wederom der vorige waarnemingen.

Hoe gedraagt zich eene verdunde cyaanamideoplossing tegenover de drie phosphaten van gelijke normaliteit?

In verband met de onoplosbaarheid van een deel der calciumzouten werden de kaliphosphaten gebruikt.

2,755 gram cyaanamide werd opgelost in 110 c.c. uitgekookt gedestilleerd water. Bij 20 c.c. dezer oplossing werd voor de blinde proef 80 c.c. water toegevoegd, daarnaast werd bij 20 c.c. der oplossing 60 c.c. water en 20 c.c. eener $\frac{N}{10}$ oplossing van KH_2PO_4 , K_2HPO_4 en K_3PO_4 gevoegd. De $\frac{N}{10}$ oplossingen van K_2HPO_4 en K_3PO_4 waren bereid door aan eene oplossing van zuiver KH_2PO_4 de theoretische hoeveelheden KOH te voegen. Er werd dus geëxperimenteerd met eene ongeveer $\frac{1}{2}$ pct. cyaanamideoplossing in eene oplossing der zouten van $\frac{1}{50}$ normaliteit. Geanalyseerd werd telkenmale 10 c.c.

De resultaten der op verschillende tijden uitgevoerde analyses zijn in de volgende tabel weergegeven.

Tabel VII.

Datum der analyse.	Standaard oplossing.		KH_2PO_4 (zuur).		K_2HPO_4 (neutraal).		K_3PO_4 (alcalisch).	
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
8 Februari 1908 (begin)	98,8	10,90	98,8	10,90	95,8	10,90	98,8	10,90
14 Maart	98,8	10,90	99,0	10,88	98,6	10,87	73,8	10,91
30 April	98,4	10,96	97,8	10,99	93,0	10,97	29,2	11,10
24 Juni	98,4	11,01	98,8	10,98	87,7	11,03	10,7	—
4 September	98,8	10,94	98,2	10,95	80,6	10,90	4,1	—

Uit deze gegevens blijkt dat de waterige oplossing, zoomede die in $\frac{N}{50}$ KH_2PO_4 geen verandering onderging. De oplossing in $\frac{N}{50}$ K_2HPO_4 toonde een achteruitgang in het cyaanamidegehalte van 98,8 pct. tot 80,6 pct. terwijl door het K_3PO_4 het cyaanamide in 7 maanden vrijwel geheel was omgezet (de geringe hoeveelheden zilverzout lieten geen betrouwbare stikstofanalyse toe).

De sterke omzetting door K_3PO_4 zal wel veroorzaakt zijn door de alkaliteit van dit zout. Te verwachten was dan ook dat groote hoeveelheden dicyaandiamide gevormd zouden zijn. De filtraten van de zilverzoutneerslagen van 30 April en 24 Juni werden met sal-

peterzuur aangezuurd waardoor zich na eenigen tijd zeer veel naalden van de zilvernitraat-dicyaandiamideverbinding afzetten. Bij de analyse van 4 September werd uit het filtraat van het zilverbeyaanamide (afkomstig dus van 10 c.c.) onder indampen met zwavelzuur, verwijderen van het zilversulfaat en precipiteeren van het gevormde guanylureum met eene alcoholische pikrinezuuroplossing, 0,1670 gr. van het guanylureumpikraat verkregen overeenkomende met 0,0424 gr. dicyaandiamide; oorspronkelijk bevatte deze 10 c.c. volgens de analyse 0,0495 gr. cyaanamide.

Trekt men hier nog van af het gevondene nog aanwezige cyaanamide dan volgt hieruit, daar ook de dicyaandiamidebepaling niet absoluut kwantitatief is (hierover later), dat het verdwenen cyaanamide vrijwel geheel in dicyaandiamide is overgegaan.

De bekende waarnemingen dat cyaanamide onder invloed van alkali zich omzet in dicyaandiamide deed ons eene proefneming aanzetten om deze omzetting kwantitatief te vervolgen. Tevens werd daarnaast de omzettingssnelheid onder gelijke omstandigheden nagegaan door zuren van gelijke normaliteit.

Welken invloed hebben zuren en basen van gelijke normaliteit op de omzetting van cyaanamide in verdunde waterige oplossing?

De bereiding der oplossingen had wederom op analoge wijze plaats. 5,497 gr. cyaanamide werd met water tot 110 c.c. gebracht, van deze circa 5 pct. oplossing werd voor eene serie 10 c.c., voor eene andere serie 5 c.c. gebracht in kolfjes, 10 c.c. eener $\frac{N}{10}$ oplossing van H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NH_4OH , $NaOH$ en $Ca(OH)_2$ toegevoegd en het volume met water gebracht op 50 c.c.

Hierdoor ontstonden dus twee series oplossingen van circa $\frac{1}{2}$ en 1 pct. cyaanamide in $\frac{N}{50}$ oplossing der genoemde zuren en basen. Daarmede werden cyaanamideoplossingen van gelijke sterkte, doch in zuiver water, vergeleken.

Bij de analyses werd bij de proefreeks met zuren eerst het zuur met ammoniak geneutraliseerd en bij die met de alkaliën met salpeterzuur het alkali weggenomen daarna werd op de bekende wijze gewerkt.

Door de vrij snelle omzetting van het cyaanamide moesten steeds meer cc. der vloeistof voor analyse worden gebruikt; hierdoor was de proef na een duur van bijna 2 maanden reeds geëindigd. Aangezet werd zij 7 September 1907.

De resultaten zijn op de reeds meermalen toegepaste wijze in de volgende tabellen neergelgd.

Tabel VIII.

A. $\frac{1}{2}$ pct. cyaanamide in:

Datum der analyse.	$\frac{N}{50} \text{H}_2\text{SO}_4$		$\frac{N}{50} \text{HNO}_3$		$\frac{N}{50} \text{HCl}$		$\frac{N}{50} \text{NH}_4\text{OH}$		$\frac{N}{50} \text{Na OH}$		$\frac{N}{50} \text{Ca (OH)}_2$		Water.	
7 Sept. 1907 (begin)	93,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97
14 „ „ . . .	83,9	10,98	80,9	11,04	86,2	10,80	74,3	11,03	57,9	10,98	58,6	10,85	98,7	10,96
25 „ „ . . .	66,5	10,95	64,2	10,91	70,4	10,20	50,0	11,00	30,9	—	30,9	—	98,7	10,92
9 Oct. „ . . .	49,3	11,01	46,7	10,90	48,0	10,34	34,9	11,09	20,4	—	21,1	—	97,0	11,01
1 Nov. „ . . .	35,5	10,97	31,6	11,04	37,5	9,54?	23,0	—	14,5	—	16,5	—	96,4	10,90

(Bij de niet ingevulde stikstofgehalten was te weinig zilverzout aanwezig voor eene goede analyse).

Tabel IX.

B. 1 pct. cyaanamide in:

Datum der analyse.	$\frac{N}{50} \text{H}_2\text{SO}_4$		$\frac{N}{50} \text{HNO}_3$		$\frac{N}{50} \text{HCl}$		$\frac{N}{50} \text{NH}_4\text{OH}$		$\frac{N}{50} \text{Na OH}$		$\frac{N}{50} \text{Ca (OH)}_2$		Water.	
7 Sept. 1907 (begin)	98,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97	98,9	10,97
14 „ „ . . .	84,2	10,90	83,5	10,90	84,7	10,80	68,7	11,10	54,5	10,97	56,4	10,80	98,3	10,93
25 „ „ . . .	68,5	11,06	65,0	11,02	69,2	10,70	44,6	11,00	28,8	—	26,3	—	97,9	10,93
9 Oct. „ . . .	52,4	10,99	50,0	11,03	52,0	10,70	27,9	11,03	15,2	—	14,1	—	97,3	10,91
1 Nov. „ . . .	38,4	10,92	35,0	10,86	37,7	10,41	16,5	—	9,1	—	9,4	—	97,3	10,92

(Bij de niet ingevulde stikstofgehalten was te weinig zilverzout aanwezig voor eene goede analyse).

Deze resultaten toonen dat de omzetting door de zuren vrijwel ongeveer gelijk verliep en dat er weinig verschil was tusschen de omzetting in $\frac{1}{2}$ pct. en 1 pct. oplossing.

Voorts is te zien dat de omzetting door alkaliën veel sterker is dan door zuren; dat de sterkste en vrijwel gelijk sterke omzetting plaats heeft onder den invloed van Na OH en Ca (OH)_2 en die door ammoniak geringer is.

In de alcalische oplossingen is de omzetting in de $\frac{1}{2}$ pct. oplossing minder sterk dan in die van 1 pct.

Uit de stikstofcijfers valt wederom te constateeren dat in de oplossing met zoutzuur (chloor) deze cijfers te laag zijn, dienovereenkomstig zijn de procentcijfers voor het aanwezige cyaanamide bij die proeven een weinig te hoog.

De omzetting in zure vloeistof is eene andere dan die in alcalische. In deze laatste oplossingen kon op de reeds aangegeven methoden veel dicyaandiamide worden aangetoond. In de zure vloeistoffen kon geen dicyaandiamide worden geconstateerd. Werd bij de beide proeven in zwavelzuur dit zuur weggenomen door de theoretische hoeveelheid $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en de vloeistof na filtratie van het BaSO_4 in vacuum boven CaCl_2 ingedroogd, dan werd na omkristalliseeren uit alcohol een product verkregen dat in eigenschappen en smeltpunt (130°C .) overeenkwam met ureum (smeltpunt 132°C .).

Bij de andere zure vloeistoffen werd dit niet verder nagegaan; er bestaat echter geen enkele reden om niet aan te nemen dat ook hier ureum was gevormd; kwalitatief gaven zij in dit opzicht dezelfde reacties.

In aansluiting met deze omzettingsproeven door zuren en basen kunnen nog de volgende proefjes vermeld worden:

2×5 c.c. der bij de verwarmingsvóórproeven gebruikte 2 pct. cyaanamide-oplossing werden met 1 druppel geconcentreerd H_2SO_4 ($= 10$ c.c. $\frac{\text{N}}{10}$) weggezet. Het eene kolfje werd na 8 dagen, het tweede na 29 dagen geanalyseerd met het resultaat dat aanwezig was na 8 dagen nog 72,3 pct. en na 29 dagen nog maar 26,4 pct. van de oorspronkelijke hoeveelheid cyaanamide. Er kon geen dicyaandiamide worden aangetoond maar de vloeistof gaf reacties welke met ureum overeenkomen.

2×5 c.c. der zelfde oplossing, 1 druppel sterk zwavelzuur doch bovendien 2×5 c.c. water werden eveneens weggezet; de zuurgraad was dus maar de helft van die der vorige proefneming. Na 8 dagen was dan ook hierbij nog 85,2 pct. en na 29 dagen 48,0 pct. van het cyaanamide aanwezig.

2×5 c.c. der zelfde oplossing en 2 druppels sterke ammoniak ($= 16$ c.c. $\frac{\text{N}}{10}$) weggezet bevatten na 8 dagen nog 40,0 pct., na 29 dagen slechts 7,5 pct. van de oorspronkelijke hoeveelheid cyaanamide.

Werden echter eerst in elk kolfje nog 5 c.c. water toegevoegd dan was na 8 dagen 58,5 pct., na 29 dagen 17,8 pct. aanwezig

2×5 c.c. der cyaanamideoplossing waaraan in elk kolfje 5 c.c. kalkwater ($= 2,3$ c.c. $\frac{\text{N}}{10}$) was toegevoegd gaven na 8 dagen 51,2 pct., na 29 dagen 11,8 pct.

Ook de resultaten dezer proeven toonen dat de omzetting door basen veel intensiever geschiedt dan die door zuren; voorts dat

minder de hoeveelheid dan wel de concentratie van zuur en base van invloed is op de snelheid der omzetting en verder dat kalk eene snellere omzetting te weeg brengt dan ammoniak.

Om na te gaan of een zeer zwak zuur n.l. koolzuur het cyaanamide omzet werd nog de volgende proef genomen:

0,222 gr. cyaanamide werden opgelost in 20 c.c. water, gedurende $\frac{1}{2}$ uur werd een sterke koolzuurstroom door de vloeistof geleid en daarna geanalyseerd. De vloeistof bleek in cyaanamide-gehalte gelijk te zijn gebleven. Thans werd wederom $\frac{1}{2}$ uur koolzuur doorgeleid, het kolfje goed gesloten en weggezet. Na 10 dagen werd geanalyseerd en bleek de vloeistof nog onveranderd te zijn gebleven. Wederom werd $\frac{1}{2}$ uur koolzuur doorgeleid en na 21 dagen (d. i. dus één maand na het begin der koolzuurinwerking) geanalyseerd. Nu bleek het gehalte wat verminderd te zijn, er werd nu 92,3 pct. der oorspronkelijke hoeveelheid cyaanamide terug gevonden. De inwerking van het koolzuur gedurende een maand had dus maar zeer weinig invloed gehad ¹⁾.

Kan cyaanamide gepolymeriseerd worden door oppervlakte-werking?

In verband met het verschilend gedrag van kalkstikstof op diverse grondsoorten, meenden wij ook deze vraag onder de oogen te moeten zien. Door eene verhandeling van Kappen ²⁾, welke destijds juist verscheen, bemerkten wij dat deze onderzoeker in dergelijke richting reeds werkzaam was zoodat wij destijds ons reeds opgezet plan niet ten uitvoer brachten, doch overgegaan zijn tot nagaan van de reden van een hem en ons inziens eigenaardig gedrag van het cyaanamide in waterige oplossing in tegenwoordigheid van fijn glaszand (blz. 328 zijner verhandeling) temeer waar KAPPEN de door het glaszand geconstateerde omzetting gebruikt ter opheldering der bij zijne klei- en zandgrondproef verkregen resultaten.

Te dien einde hebben wij vooreerst de betreffende proef van KAPPEN herhaald en daarnaast eenzelfde proef aangezet doch slechts met in verhouding $\frac{1}{10}$ der hoeveelheid glaszand. Wij deden dit om de volgende reden. Was eene oppervlaktewerking van het glaszand de oorzaak der omzetting dan zoude ook bij gebruik der geringere hoeveelheid glaszand die nog 50 gram op 100 c.c oplossing bedroeg, geen verschil van beteekenis in uitkomst te verwachten zijn. Had de omzetting echter plaats door andere oorzaak, waarbij wij dachten aan geringe hoeveelheden alkali welke door het glaszand wellicht waren afgegeven, dan was wel een verschil te verwachten daar wij reeds constateeren konden dat de invloed van alkali groot is.

¹⁾ Volgens REIS veroorzaken zwakke zuren (koolzuur en azijnzuur) geen omzetting van het cyaanamide, Biochem. Zftt, 25, blz. 460, 1910.

²⁾ Landw. Versuchsst., Bnd. 68, blz 301, (1908).

Wij richtten onze proefneming daarom als volgt in:

28 Juli 1908 werden in 4 kolfjes van Jena-glas gebracht 100 gram fijn glaszand ¹⁾ en 20 c.c. eener nagenoeg $\frac{1}{2}$ pct. waterige cyaanamide-oplossing, daarnaast werd een kolfje met 100 gr. glaszand en 20 c.c. water, een kolfje met 50 gr. glaszand en 100 c.c. eener $\frac{1}{2}$ pct. cyaanamide-oplossing en een kolfje met alleen 100 c.c. $\frac{1}{2}$ pct. cyaanamide-oplossing gevuld.

De cyaanamide-oplossing werd bereid door 1,8 gr. cyaanamide op te lossen in 360 c.c. water, 20 c.c. der oplossing leverden volgens de analyse op de beschreven wijze:

0,6032 gr.	„	„	10,91	pct.	stikstofgehalte
en 0,6020 gr.	„	„	10,95	„	„
gemiddeld 0,6026 gr.	„	„	10,93	„	„

De zuiverheid van het cyaanamide is dus volgens deze analyses 99,1 pct.

Om het vergelijk tusschen de cijfers van KAPPEN en de onze gemakkelijk te maken hebben wij de verkregen analyse-resultaten uitgedrukt in milligrammen stikstof (berekend uit het zilverbout en het daarin gevonden stikstofgehalte), welke op bepaalde tijden in 20 c.c. aanwezig waren.

T a b e l X.

Datum der analyse.	$\frac{1}{2}$ pCt. cyaanamide	$\frac{1}{2}$ pCt. cyaanamide (20 cc) + 100 gr. glaszand (Kuppen).	$\frac{1}{2}$ pCt. cyaanamide (20 cc) + 100 gr. glaszand (onze proef)	$\frac{1}{2}$ pCt. cyaanamide (100 cc) + 50 gr. glaszand.
20 Juli 1908 (begin)	65,9	66,5	65,9	65,9
na 8 dagen	65,2	60,6	57,8	64,1
na 19 „	65,5	33,8	46,9	62,8
na 36 „	65,5	23,9	37,9	60,8
na 50 „	65,0	16,7	35,6	59,2

Deze resultaten doen zien dat ook bij onze proef cyaanamide was omgezet echter in veel mindere mate dan KAPPEN bij zijn proef verkreeg. In het kolfje waarin naar verhouding 10 maal minder glaszand aanwezig was (echter toch nog 50 gram) had slechts weinig omzetting plaats.

Bij afloop dezer proefneming (dus na 50 dagen) onderzochten wij het kolfje waar 100 gr. glaszand met 20 c.c. zuiver water in was weggezet op alkaliteit en vonden dat er eene hoeveelheid alkali in

¹⁾ Het glaszand werd gemaakt door fijnstampen van glasresten van het laboratorium en driemaal achtereen uitkoken van het zand met verdund zoutzuur (1:10); hierna werd met kokend water flink uitgewassen en het zand zacht gloeoid.

de vloeistof aanwezig was overeenkomende met 0,8 c.c. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 (indicator phenolphthaleïne), welke wel door het glaszand was afgegeven.

Deze proefneming versterkte ons in het denkbeeld dat de omzetting bij onze proef en bij die van KAPPEN veroorzaakt is geworden door geringe hoeveelheden alkali welke door het glaszand zijn afgegeven.

Wij hebben ter bevestiging dezer opvatting daarom de proef herhaald met zuiver fijn kwartzsand ¹⁾ waar geen afgifte van alkali kon plaats vinden, tevens 20 c.c. der $\frac{1}{2}$ pct cyaanamide-oplossing weggezet waaraan thans 1 c.c. $\frac{N}{10}$ NaOH was toegevoegd en voorts een kolffe vergeleken waarin 100 gr. kwartzsand met 20 cc zuiver water was weggezet om de alkaliteit (aciditeit) na afloop der proef na te kunnen gaan.

De resultaten, op gelijke wijze uitgedrukt, waren de volgende (de cijfers van KAPPEN zijn gemakshalve nogmaals opgenomen):

Tabel XI.

Datum der analyse.	$\frac{1}{2}$ pCt. cyaanamide (blinde proef)	$\frac{1}{2}$ pCt. cyaanamide (20 cc.) + 100 gr. kwartzsand.	$\frac{1}{2}$ pCt. cyaanamide (20 cc.) + 100 gr. glaszand (Kappen).	$\frac{1}{2}$ pCt. cyaanamide (100 cc.) + 100 gr. kwartzsand	$\frac{1}{2}$ pCt. cyaanamide (20 cc.) + 1 cc. $\frac{N}{10}$ NaOH.	100 gram kwartzsand + 20 cc. water.
13 Juli 1909 (begin)	65,5	65,5	66,5	65,5	65,5	Hadden na afloop der proefneming ter neutralisatie noodig 0,15 cc. $\frac{N}{10}$ NaOH; de vloeistof was dus zeer zwak zuur.
na 8 dagen . . .	62,0	62,2	60,6	62,8	—	
„ 19 „ . . .	65,1	65,4	33,8	64,4	—	
„ 36 „ . . .	61,6	61,3	23,9	61,4	—	
„ 50 „ . . .	65,5	63,1	16,7	63,3	26,6	

Ofschoon in de analyses enkele kleine afwijkingen voorkomen, hetgeen echter ook bij de blinde proef het geval was en dus wel op kleine analysefouten zijn terug te voeren, blijkt hieruit ten duidelijkste dat onder den invloed van het zuivere kwartzsand geen omzetting plaats had.

Trekt men van de bij de alkaliproef gebruikte 1 c.c. $\frac{N}{10}$ NaOH af de 0,15 c.c. $\frac{N}{10}$ NaOH welke noodig waren om de aciditeit van het kwartzsand te neutraliseeren dan resteert 0,85 c.c. $\frac{N}{10}$ NaOH eene hoeveelheid slechts zeer weinig meer dan die welke bij de glaszandproef in 1908 door het glas werd afgegeven en nu zien wij ook dat

¹⁾ Het kwartzsand werd bovendien geheel op dezelfde wijze nog gereinigd als bij het glaszand werd vermeld; het uitkoken met verdund HCl geschiedde thans echter 8 maal.

door deze hoeveelheid alkali de cyaanamidestikstof van 65,5 m.gr. tot 26,6 m.gr is teruggebracht

Hierdoor is dunkt ons wel aangetoond, dat ook bij de proef van KAPPEN de omzetting door geringe hoeveelheden alkali is veroorzaakt, tevens dat uiterst geringe hoeveelheden alkali voldoende zijn om in betrekkelijk korten tijd sterke polymerisatie (het gevormde dicyaandiamide was gemakkelijk aan te toonen) te doen plaats vinden.

Dat hier en bij onze proeven eene polymerisatie onder invloed van geringe hoeveelheden alkali had plaats gehad blijkt dunkt ons ook uit het feit zelf dat dicyaandiamide gevormd is. Had eene oppervlaktewerking plaats gehad dan zoude naar onze meening geen dicyaandiamide doch ureum gevormd zijn. Immers ULPANI¹⁾ constateerde dat onder den invloed van kolloidale stoffen zich uit het cyaanamide ureum vormt en de werking der kolloidale stoffen is toch wel als eene oppervlaktewerking op te vatten.

Ook STUTZER, REIS, en SÖLL²⁾ verkregen uit cyaanamide bij proeven waar de omzetting vermoedelijk op oppervlaktewerking (katalytische werking) berust, geen dicyaandiamide maar eveneens ureum.

De latere uitvoerige onderzoekingen van KAPPEN³⁾ over de oppervlaktewerking, toonen eveneens dat daarbij ureum het product der omzetting is.

Het verschijnen dezer verhandelingen in verband met den beperkten tijd die ons voor proefnemingen ten dienste staan, zijn oorzaak geweest dat wij op dit gebied onze proefnemingen niet hebben voortgezet. Of deze alsnog ter hand zullen worden genomen kunnen wij thans niet aangeven. Wij meenen daarom goed te doen er hier de aandacht op te vestigen dat in verband met een analogie tusschen anorganische katalysatoren en organische fermenten o. i. een onderzoek op zijn plaats zoude zijn over de al of niet omzetting van het cyaanamide door organische fermenten. De vergiftigingsverschijnselen welke zich bij bemesting met kalkstikstof op zeer ongelijke wijze of in het geheel niet bij verschillende planten kunnen uiten, zouden wel eens in verband kunnen staan met een verschillende en al of niet plaats grijpende omzetting van het opgenomen cyaanamide (wanneer dit onveranderd door de planten wordt opgenomen) door in de plant voorkomende fermenten of ook door fermentatieve werking in den bodem. Omgekeerd zouden fermentatieve werkingen door het cyaanamide, resp. dicyaandiamide beïnvloed kunnen worden.

Daar het niet zeker, is dat een onzer spoedig in de gelegenheid zal zijn eene studie in deze richting aan te grijpen, het vraagstuk naar onze meening zeer zeker een onderzoek waard is, laten wij

1) Chem. Zeitung XXXIV, pag. 587 (1910); Gazz. chim. ital. 40, I, 613 (1910).

2) Fühl. Landw. Ztg., 59, blz. 417 (1910).

3) Idem, blz. 657. HENSCHEL (Centralbl. f. Bakt. Abth. II, Bnd. 34, blz. 279, (1912), constateerde, dat uit calciumcyaanamide onder den invloed van gesteriliseerden grond (Kolloïden) zich ureum en in meer of mindere mate dicyaandiamide vormde.

eene poging tot beantwoording dezer vragen voorloopig aan onze vakgenooten over.

Wel heeft één onzer (met Dr. D. Mol.) in 1912 een bemestingsproef genomen om den invloed van ijzeroxyde, resp. ijzerhydroxyde, na te gaan op de bemestende werking van kalkstikstof.

Door A. STUTZER-KÖNIGSBERG en zijne medewerkers¹⁾ werd n.l. geconstateerd dat eene toevoeging van mangaancarbonaat en ijzeroxyde gunstig werkte op de omzetting van cyaanamide in beter opneembare stikstof-verbindingen. In 1910 namen deze onderzoekers verschillende bemestingsproeven op klei- en meer zavelige gronden met haver en winterrogge. Per H.A. werd gegeven 50 K.G. stikstof in den vorm van kalkstikstof gemengd met 100 K.G. ijzeroxyde, welke bij de haver vóór den zaai en bij de winterrogge tegen het einde van den winter als overbemesting werden gegeven. Als gemiddelde opbrengsten werden verkregen:

rogge 3250 K.G., waarvan meer door ijzeroxyde 136 K.G.

haver op drogen grond 1830 K.G., waarvan meer door ijzeroxyde 128 K.G.

haver op natten grond 4790 K.G., waarvan meer door ijzeroxyde 312 K.G.

In het jaar 1911 werden deze proeven wederom herhaald met haver, winterrogge en -tarwe. Thans werd per H.A. 40 K.G. stikstof als kalkstikstof, gemengd met 60 K.G. ijzeroxyde als „ijzeroer” (Raseneisenstein, hetwelk door de gasfabrieken als zuiveringsmassa wordt gebruikt) gegeven op gelijke wijze als tevoren vermeld.

De meer-opbrengsten, onder invloed van ijzeroxyde verkregen, waren:

Proefveld A, tarwe	35 K.G.
” ” rogge, perceel 1.	169 ”
” ” ” ” 2.	266 ”
Proefveld B, rogge perceel 1.	296 K.G.
” ” ” ” 2.	0 ”
Proefveld C, haver	139 ”

Zij meenen uit deze proefnemingen te mogen besluiten dat de toevoeging van ijzeroxyde zonder twijfel gunstig gewerkt heeft en doordat het een goedkoop materiaal is, ook rendabel genoemd kan worden, zoodat zij aanbevelen meerdere proeven dienaangaande te nemen.

Wij hebben daarom eveneens deze proef genomen en wel met boekweit op humeusen zandgrond welke voor het derde jaar in cultuur was. De proef had plaats in reeds vele jaren gebruikte cilinders van gewapend beton van $\frac{1}{4}$ M² oppervlak welke 1 M. hoog,

¹⁾ Zie Mittlg. d. deutschen Land-Gesellsch. blz. 166, 1912. Zie voor den invloed van ijzerhydroxyde op de omzetting van zuiver cyaanamide Stutzer, Reis en Söll benevens Kappen (l. c.)

van onderen open en geheel in den grond zijn ingegraven, terwijl het terrein op 1,10 M. gedraineerd is.

Bemest werd overeenkomstig 300 K.G. patentkali en 500 K.G. thomasslakkenmeel; kalk was de vorige jaren in voldoende hoeveelheid gegeven.

De stikstof werd gegeven als kalkstikstof die 13,75 pct. totaal stikstof en 13,30 pct. cyaanamidestikstof bevatte en als chilisalpeter en zwavelzuur-ammoniak en wel naar eene hoeveelheid van 425 K.G. chilisalpeter per H.A.

Het ijzeroxyde werd gegeven in den vorm van „ijzeraarde” bij de gasfabrieken in gebruik, hetwelk in natten toestand 4,8 pct. Fe_2O_3 bevatte en werd hiervan eene dusdanige hoeveelheid gegeven dat op 1 gr. stikstof $1\frac{1}{2}$ gr. ijzeroxyde beschikbaar gesteld werd.

De meststoffen werden op 13—15 Mei licht ondergebracht, alleen de chilisalpeter werd gedurende den groei in drie malen in waterige oplossing als overbemesting gegeven. De boekweit werd regelmatig gezaaid op 23 Mei, hetgeen ook op den grond om en tusschen de de cilinders het geval was, zoodat een gesloten stand verkregen werd. Na de noodige zorgvuldige dunning bleven ten slotte 41 planten per cilinder staan. Geoogst werd 27 September, waarbij de volgende opbrengsten aan luchtdroge massa werden verkregen:

Tabel XII

N ^o . der cilinder.	Stikstofbemesting.	Opbrengst in grammen.			Gemiddelde opbrengst in gr.	Totale hoeveelheid opgenomen stikstof in gr.
		Zaad.	Stroo en kaf.	Totaal.		
16	geen stikstof	14,5	22,0	36,5	38,45	0,414
30		14,7	25,7	40,4		
19	chilisalpeter	65,0	85,7	150,7	142,35	1,644
27		57,4	76,6	134,0		
18	zwavelz. ammoniak	60,5	95,3	155,8	155,50	1,602
29		61,2	94,0	155,2		
9	kalkstikstof	43,1	59,3	102,4	104,50	1,182
14		44,9	61,7	106,6		
7	kalkstikstof + ijzeraarde	47,7	66,1	113,8	103,90	1,163
24		37,8	56,2	94,0		

Uit deze cijfers blijkt vooreerst dat de stikstof-bemesting uitstekend tot werking is gekomen, dat de kalkstikstof in werking achterbleef bij die van chilisalpeter en zwavelzuren ammoniak en dat de toe-

voeging van ijzeraarde *geen merkbaren invloed* gehad heeft op de werking der kalkstikstof¹⁾. Noch de opbrengst, noch de stikstofopname is door de ijzeraarde van beteekenis gewijzigd. Ook in de verhouding van zaadopbrengst tot die van het stroo is door de ijzeraarde geen verandering gebracht; de zaadopbrengsten waren resp. 42,1 pct en 41,1 pct. van het totaalgewicht.

Eenige gegevens omtrent de weersgesteldheid gedurende den duur der proefneming zijn aan het einde dezer verhandeling tabellarisch opgenomen.

De waarnemingen hadden op de door het Koninklijk Nederlandsch Metereologisch Instituut aangegeven wijze op circa 10 M. afstand van de proefneming plaats.

Een der vragen welke zich bij de studie der kalkstikstof en hare omzettingenproducten verder voordoet is de vraag naar eene *kwantitatieve bepaling van het dicyaandiamide*.

Wij deelen thans de resultaten mede welke wij in dit opzicht verkregen.

Als uitgangspunt namen wij de omzetting welke dicyaandiamide ondergaat onder inwerking van zuren. Hierbij ontstaat het dicyaandiamidin of guanylureum door opname van een molecuul water. Wij voerden deze omzetting met verschillende zuren en onder verschillende omstandigheden uit en maakten gebruik van het door ons geconstateerde feit dat guanylureum met eene alcoholische oplossing van pikrinezuur een zeer moeilijk oplosbaar pikraat levert; het smeltpunt van dit guanylureumpikraat werd gevonden bij 255° C. te liggen. Uit water kristalliseert het in oranjenaalden. Wij bepaalden de oplosbaarheid van het pikraat in water en in 96 pct. alcohol bij eene temperatuur van 19° C.

Volgens drie bepalingen loste op:

in 50 c.c. water van 19° C. 0,0134 gr., 0,0154 gr. en 0,0146 gr., dus gemiddeld 0,0145 gr.

in 50 c.c. 96 pct. alcohol van 19° C. 0,0234 gr., 0,0248 gr. en 0,0238 gr. dus gemiddeld 0,0240 gr.

De oplosbaarheid is dus niet groot en is in water kleiner dan in alcohol, toch bleek de oplosbaarheid in kokend water veel grooter te zijn dan die in kokende alcohol.

De omzetting van het dicyaandiamide in dicyaandiamidin (guanylureum) door koken met zuren werd door ons nagegaan. Het bleek ons dat, wanneer 25 cc. eener 0,5 pCt. en 0,1 pCt. dicyaandiamideoplossing aan een terugvloeiakoeler gekookt werden met 1 cc. ijsazijn gedurende 2 tot 6 uur er wel guanylureum was gevormd doch ook nog niet onbelangrijke hoeveelheden onveranderd dicyaandiamide aanwezig waren. De vorming van het guanylureum werd nagegaan door de biureet-reactie, de nikkel-reactie en de pikraatvorming, de

¹⁾ De overeenstemming tusschen de parallelcilinders 19 en 27, 7 en 24 had beter kunne zijn, toch is deze conclusie zeker gewettigd.

aanwezigheid van onveranderd dicyaandiamide door middel van de verbinding met zilvernitraat.

Zonder de aciditeit of concentratie te wijzigen hebben wij ons voorts gewend tot de omzetting met zwavelzuur, zoutzuur en salpeterzuur daar wij hier sneller resultaat van verwachtten.

25 cc. 0,1 pCt. dicyaandiamideoplossing met 2 cc. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 , gedurende 2 uur aan een terugvloeikoeler gekookt gaf nog slechts geringe reacties op guanylureum.

25 cc. 0,1 pCt. dicyaandiamide oplossing met 1 cc. geconc. H_2SO_4 , (S. G. 1,84) gedurende 2 uur op gelijke wijze gekookt, gaf geen reactie op dicyaandiamide (met $AgNO_3$) meer, met pikrinezuur (3 cc. verzadigde waterige pikrinezuuroplossing toegevoegd aan 10 cc. der kookvloeistof) werd een sterke reactie verkregen; na 12 uur staan had zich een groote hoeveelheid geel kristallijn pikraat afgescheiden.

25 c.c. 0,5 pct. dicyaandiamideoplossing gekookt met 2 c.c. n H_2SO_4 ; na 10 minuten is de reactie op dicyaandiamide en op guanylureum sterk; na 30 minuten is nog zeer duidelijke dicyaandiamidereactie aanwezig; na $1\frac{1}{2}$ uur nog eene zwakke reactie.

25 c.c. 0,2 pct. dicyaandiamide oplossing gekookt met 2 c.c. n H_2SO_4 ; na 10 minuten was nog eene zwakke reactie aanwezig op dicyaandiamide, na 30 minuten niet meer.

25 c.c. 0,1 pct. dicyaandiamideoplossing gekookt met 1,25 c.c. geconc. H_2SO_4 (S. G. 1,84); na 15 minuten geen dicyaandiamidereactie meer aanwezig, sterke guanylureumreactie.

25 c.c. 0,05 pct. dicyaandiamideoplossing gekookt met 1,25 c.c. geconc. H_2SO_4 als voren; na 15 minuten evenmin meer dicyaandiamidereactie aanwezig; sterke guanylureumreactie met pikrinezuur, alleen trad de afscheiding van het pikraat veel later op dan bij de vorige proef.

Uit deze proeven blijkt dus dat een voldoende overmaat van zwavelzuur aanwezig moet zijn. Dit is niet te verwonderen aangezien tijdens de omzetting de vloeistof in zuurgraad achteruitgaat daar het gevormde guanylureum een deel van het zwavelzuur bindt.

Kookt men b.v. 1 gram dicyaandiamide met 10 c.c. n H_2SO_4 en 50 c.c. water dan is na $1\frac{1}{2}$ uur de vloeistof nog zuur, na 3 uur koken was de vloeistof neutraal, terwijl na $3\frac{1}{2}$ uur de vloeistof uiterst zwak alkalisch was. Nu leveren 1 gram dicyaandiamide theoretisch 1,2143 gr guanylureum en deze binden 0,5833 gr. zwavelzuur = 11,9 c.c. n H_2SO_4 . Op het oogenblik dat de vloeistof neutraal reageerde was dus reeds 10 c.c. n H_2SO_4 gebonden en dus $\frac{10}{11,9} = 84$ pct. van het dicyaandiamide omgezet.

Gebaseerd op dit principe kan het omzettingsproces van het dicyaandiamide tot guanylureum geheel vervolgd worden.¹⁾

¹⁾ Tijdens de correctie kwam ons eene publicatie van Lidholm onder de oogen, waarin deze het door ons geconstateerde principe nader uitwerkt (Berl. Ber. blz. 156, 1913).

Bij de volgende kookproef werd de opbrengst aan pikraat bepaald.

1 gr. dicyaandiamide + 50 c.c. water + 10 c.c. H_2SO_4 (1:10) (= 32,3 c.c. n H_2SO_4) werden aan een terugvloeikoeler $1\frac{1}{2}$ uur gekookt. Aan de vloeistof werd 3 gram pikrinezuur opgelost in 30 c.c. 96 pct. alcohol toegevoegd en het pikraat na $\frac{1}{2}$ uur staan afgezogen, met wat alcohol en water uitgewasschen, gedroogd (bij $105^\circ C$) en gewogen; gevonden werd 92 pct. der theorie. Het filtraat werd ingeënd tot een klein volume, met wat alcohol aangeroerd om het overtollige pikrinezuur gemakkelijk te verwijderen en het onopgelost geblevene pikraat afgefiltreerd, uitgewasschen, gedroogd en gewogen. Hierdoor werd in totaal 98,4 pct. van het dicyaandiamide als guanylureumpikraat teruggevonden (100 m.gr. dicyaandiamide geven 121,4 m.gr. guanylureum en 394,0 m.gr. pikraat).

Door al deze beschreven uitkomsten meenden wij dat langs dezen weg een vrij nauwkeurige bepaling van het dicyaandiamide mogelijk zoude zijn, zoodat wij besloten de proeven voort te zetten in dien zin dat de vloeistof niet met zuur werd gekookt, doch na zuurtoevoeging werd ingedampt op een waterbad tot een klein volume. Deze wijze zoude ook de bepaling in verdunde oplossingen mogelijk maken.

Er werd geëxperimenteerd met $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{20}$ pct. dicyaandiamidoplossingen en met zwavelzuur, zoutzuur en salpeterzuur. De analyses werden in duplo verricht.

De in de volgende tabel weergegeven cijfers zijn de procenten dicyaandiamide welke, gewogen als guanylureumpikraat, van de oorspronkelijk gebruikte hoeveelheid dicyaandiamide werden teruggevonden.

Tabel XIII.

Ingedampt werden:	Even droog gestampt met:			Ingedampt tot stroopdikte (1 cc.) met H_2SO_4 .	Als vorige kolom doch verder op het waterbad gelaten tot bruinkleuring intrad.
	H_2SO_4 .	HCl.	HNO_3 .		
50 cc. $\frac{1}{20}$ pCt. dic. opl. + 1 cc. n. zuur.	94,5 pCt.	96,3 pCt.	65,6 pCt.	—	—
50 cc. $\frac{1}{10}$ pCt. dic. opl. + 2 cc. n. zuur.	94,9 „	97,7 „	87,6 „	—	—
50 cc. $\frac{1}{5}$ pCt. dic. opl. + 4 cc. n. zuur.	94,2 „	—	91,5 „	—	—
50 cc. $\frac{1}{10}$ pCt. dic. opl. + 6 cc. n. zuur.	—	—	—	97,2 pCt.	89,0 pCt.
50 cc. $\frac{1}{5}$ pCt. dic. opl. + 6 cc. n. zuur.	—	—	—	96,5 „	91,5 „

Uit deze cijfers blijkt dat zwavelzuur en zoutzuur te gebruiken zijn en bevredigende resultaten opleveren. Bij eene overmaat van zwavelzuur waardoor de massa niet droog kan worden, worden toch goede resultaten verkregen mits de verwarming niet te lang wordt voortgezet. Salpeterzuur geeft onbetrouwbare resultaten; naarmate de concentratie der aanvangsvloeistof geringer is werd het resultaat slechter. Blijkbaar trad hierbij ontleding in, het residu na indamping loste n.l. na toevoeging van water gedeeltelijk steeds moeilijk op, hetgeen bij de andere zuren niet het geval was ¹⁾.

Er werden voorts nog eenige proeven met $\frac{1}{50}$ pct. dicyaandiamide-oplossing gedaan. De resultaten liepen zeer uiteen vermoedelijk door de kleine hoeveelheden pikraat welke gewogen werden en waardoor 1 m.gr. verschil in de gewogen hoeveelheid pikraat in het procentgetal een verschil van nagenoeg 3 pct. beteekent.

Niet alleen bij de verwarming van dicyaandiamide met zuren, maar ook bij de gewone temperatuur zet het zich door zuren om in guanylureum, alleen verloopt de reactie veel langzamer. Wij hebben ook dit door een proef nagegaan, waarbij wij met het oog op de omzettingen in de plant zelve, ook een organisch zuur namen en wel citroenzuur.

Opgelost werd 6,25 gr. dicyaandiamide in 500 c.c. water. Hiervan werden telkens 80 c.c. genomen overeenkomende met 1 gr. dicyaandiamide en deze 80 c.c. op de volgende wijzen op een volume van 100 c.c. gebracht.

I. 80 c.c. + 20 c.c. 10 pct. citroenzuur = 1 gr. dicyaandiamide in 100 c.c. 2 pct. citroenzuur.

II. 80 c.c. + 10 c.c. 10 pct. citroenzuur + 10 c.c. water = 1 gr. dicyaandiamide in 100 c.c. 1 pct. citroenzuur.

III. 80 c.c. + 20 c.c. water = 1 gr. dicyaandiamide in 100 c.c. water.

IV. 80 c.c. + 5 c.c. n. H_2SO_4 + 15 c.c. water = 1 gr. dicyaandiamide in 100 c.c. $\frac{\text{N}}{20} \text{H}_2\text{SO}_4$.

V. 80 c.c. + 10 c.c. n. H_2SO_4 + 10 c.c. water = 1 gr. dicyaandiamide in 100 c.c. $\frac{\text{N}}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$.

1) Door CARO, Zftf. f. angew. Chem. blz. 2407, 1910, wordt de mogelijkheid eener kwantitatieve bepaling door omzetting met zuren in guanylureum en precipitatie met een nikkelzout besproken; de kwantitatieve omzetting door zuren leverde echter moeilijkheden op. Bij het verschijnen van CARO's mededeeling was onze methode, zooals uit den tekst blijkt, reeds uitgewerkt. In hoeverre precipiteeren als nikkelzout in plaats van pikraat nog betere resultaten kan opleveren werd door ons niet nagegaan. In dezelfde verhandeling deelt CARO eene indirecte bepalingsmethode mede door de gezamenlijke stikstof van cyaanamide en dicyaandiamide neer te slaan door een zilverzout in tegenwoordigheid van kaliloog. Na aftrek van de afzonderlijk bepaalde cyaanamidestikstof wordt aldus het gehalte aan dicyaandiamide gevonden. Zie ook BRIOUX Ann. chim. analyt. appl. 15, 341.

De aldus verkregen oplossingen werden in 'goed gesloten kolfjes bij kamertemperatuur weggezet en op bepaalde tijden geanalyseerd door het gevormde guanylureum neer te slaan als pikraat en te wegen.

De uitkomsten dezer analyses zijn in de volgende tabel weergegeven.

Tabel XIV.

Datum der analyse.	I	II	III	IV	V
	van de gegeven hoeveelheid dicyaandiamide is aanwezig :				
1 Aug. 1908 (begin) . .	100 pCt.	100 pCt.	100 pCt.	100 pCt.	100 pCt.
15 Sept. 1908	80 "	89,5 "	100 "	75 "	56 "
29 Jan. 1909	56 "	74 "	100 "	62 "	33 "
12 Nov. 1909	34 "	61 "	100 "	58 "	21 "
29 Juni 1910	28 "	57 "	100 "	57,5 "	18 "

Uit deze cijfers blijkt dat het dicyaandiamide in waterige oplossing onveranderd is gebleven. Dat citroenzuur eene omzetting in guanylureum teweeg brengt en deze bij eene 2 pct. citroenzuur-oplossing sterker is dan bij eene 1 pct. oplossing. Dat ook bij het zwavelzuur eene hoogere zuurgraad sterker omzet [dan] eene lagere ¹⁾. Voorts toont de analyse bij proef IV dat bij eene omzetting van 42 pct. geen verdere omzetting van het nog aanwezige dicyaandiamide (58 pct.) meer plaats vindt (zie de analyses van 12 Nov. en 29 Juni). Dit is geheel verklaarbaar. Wij wezen er reeds op dat het gevormde guanylureum eene sterke base is welke zwavelzuur bindt, zoodat theoretisch 1 gr. dicyaandiamide na [omzetting 11,9 c.c. n. H₂SO₄ bindt; er waren maar aanwezig 5 c.c. n. H₂SO₄ welke dus $\frac{5}{11,9} \times 1 \text{ gr.} = 0,42 \text{ gr.}$ dicyaandiamide na omzetting tot guanylureum binden kunnen waarop de vloeistof haar zuurgraad verloren heeft en dus geen verdere vorming van guanylureum meer plaats heeft en de resterende 0,58 gr. = 58 pct. onomgezet blijft. Uit deze cijfers blijkt dus weder zeer duidelijk dat de omzetting van dicyaandiamide in guanylureum geheel kwantitatief verloopt en geheel ophoudt zoodra het aanwezige zuur gebonden is. Tevens blijkt weder dat de bepaling door middel van het pikraat goede resultaten oplevert.

Naast de proefneming over de omzetting van zuiver cyaanamide zijn door ons ook de omzettingen in kalkstikstof zelf of in oplossingen daarvan nagegaan. De eerste vraag welke wij ons voorlegden was:

¹⁾ Zie ook CARO en GROSMANN, Chem. Ztg., blz. 734, 1909.

**Welke veranderingen hebben ten opzichte van het cyaanamide-
gehalte plaats in verdunde en geconcentreerde waterige
oplossingen van kalkstikstof en stikstofkalk?**

Voor deze proefnemingen werd uitgegaan van een monster kalkstikstof dat 17,45 pct. totaalstikstof en 16,93 pct. cyaanamidestikstof (bepaald door precipitatie van het zilverzout en vaststelling van de daarin aanwezige stikstof op de door ons aangegeven methode) bevatte = 97,0 pct. cyaanamidestikstof en een monster stikstofkalk met 16,45 pct. totaal stikstof en 14,43 pct. cyaanamidestikstof = 87,7 pct. als cyaanamide.

Hiervan werden waterige oplossingen gemaakt door schudden van 4 gram der monsters in een liter water, zooals voor het quantitatief onderzoek is aangegeven.

De gefiltreerde oplossingen werden in gesloten kolven weggezet en door analyse van 50 c.c. der vloeistof op verschillende tijden het cyaanamidegehalte bepaald.

Stelt men het bij den aanvang aanwezige gehalte op 100 dan werd gevonden:

Tabel XV.

Tijdstip der analyse.	Kalkstikstofoplossing.	Stikstofkalkoplossing.
Begin der proef	100	100
na 9 dagen	95,1	96,1
„ 23 „ 1)	87,2	87,4
„ 38 „	78,6	79,5
„ 105 „	53,8	54,4
„ 188 „	21,6	24,5

Deze cijfers doen zien dat de omzetting slechts langzaam verloopt zoodat er geen gevaar is dat het 24 uur laten staan der oplossing bij onze quantitatieve methode aanleiding tot omzetting van eenige betekenis zal geven.

Er bleek geen verschil in het gedrag der beide oplossingen te bestaan in beide oplossingen was aan het einde der proef veel dicyaandiamide aanwezig. De alkaliteit der oplossingen bedroeg voor de stikstofkalk per 10 c.c. vloeistof $5,5 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{10}$, voor kalkstikstof $6,2 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{10}$.

Bij het begin der proefneming bevatten 50 c.c. der oplossing van kalkstikstof $0,7 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{10}$ ammoniak; die van stikstofkalk $0,35 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{10}$

1) STUTZER, REIS en SÖLL l. c. zeggen: „Lässt man eine filtrierte Lösung von Kalkstickstoff in Wasser wochenlang stehen, so geht das Cyanamid nicht in Dicyandiamid über.“ Zie ook REIS, Biochem. Zft., 25, blz. 460, 1910.

ammoniak ¹⁾); bij het einde, dus na 6 maanden werden resp. 0,7 c.c. en 0,4 c.c. $\frac{N}{10}$ ammoniak getitreerd. Er heeft dus hoegenaamd geen ammoniakvorming plaats gehad.

In geconcentreerde kalkstikstof-oplossing verloopt de omzetting veel sneller. Wanneer b.v. 400 gram kalkstikstof gedurende 4 uur geschud werden met 600 c.c. water, afgezogen werd en nagewassen met 100 c.c. water, dan zette zich in het filtraat na ruim 1½ dag staan eene kristal massa af, welke afgezogen 17,5 gram bedroeg met een stikstofgehalte van 9,2 pct. Het was basisch calciumcyanamide in onzuiveren toestand ²⁾. De afgezogen vloeistof bevatte 3½ dag later wederom 7,45 gr. kristallen, welke 5,8 pct. N bevatten, welke bestonden uit het basisch kalkzout, dicyaandiamide en gekristalliseerd calciumhydroxyde. De afgezogen vloeistof bevatte 0,3 pct. N in den vorm van ammoniak, 4,7 pct. totaal stikstof en 1,7 pct. N als cyanamide. Er was reeds zeer veel dicyaandiamide aanwezig, waarmede een stikstof-verschil van 2,7 pct. zoude overeenkomen, zijnde ± 60 pct. van de totaal aanwezige stikstof. 2 jaar later werd uit de afgefilterde vloeistof 9,1 gram kristallen afgezogen, welke 26,6 pct. N bevatten; er was onzuiver dicyaandiamide afgescheiden. De vloeistof bevatte nu 0,27 pct. N als ammoniak, 0,3 pct. N als cyanamide, terwijl het totaal stikstofgehalte 3,7 pct. bedroeg.

Er heeft dus eene omzetting vrijwel uitsluitend tot dicyaandiamide plaats gehad. ³⁾

¹⁾ Het ammoniakgehalte werd bepaald door destillatie met MgO. Noch cyanamide, noch dicyaandiamide leverden onder die omstandigheden ammoniak. Dit werd speciaal nagegaan door 0,1 gr. en 0,2 gr. dezer beide lichamen in 300 cc. water met 3 gr. MgO te destilleeren gedurende ½ en 1 uur; in maximo werd slechts 0,1 cc. $\frac{N}{10}$ NH₃ getitreerd. Wel is waar zoude zich bij eene kalkstikstofoplossing onder den invloed der vrije kalk ammoniak kunnen vormen; de door ons gevonden steeds lage cijfers toonen echter het tegendeel. Toch deelt MILO mede (Arch. v. d. Java-Suikerindustrie, p. 992, 1911) dat bij eene destillatieproef (zonder MgO-toevoeging) alle stikstof in den vorm van ammoniak werd uitgedreven; echter was dit eerst na 47 uur destilleeren, het geval. Na 1 uur destilleeren was echter reeds gemiddeld 1,35 pCt. stikstof als ammoniak overgegaan (het monster bevatte 17,8 pCt. stikstof), welke hoeveelheid niet onbelangrijk grooter is dan ooit door ons werd waargenomen.

Leidt men stoom door een buis waarin kalkstikstof verhit wordt, dan wordt in zeer korten tijd alle stikstof als ammoniak afgesplitst, GIRASOLI beveelt dit als eene gemakkelijk uitvoerbare, nauwkeurige en snelle methode ter bepaling van het totaal-stikstofgehalte (Experim. Stat. Record, Vol. 20, blz. 1007, 1909).

²⁾ Bij onze proefnemingen is het tweemaal voorgekomen dat de eerst afgescheiden kristallen van het basische kalkzout na 1 à 2 dagen zichtbaar verdwenen en vervangen werden door kristallen van een ander uiterlijk. Deze bleken bij analyse te bestaan uit gekristalliseerd calcium-hydroxyde (zuiverheid 99,5 pCt.).

³⁾ SABASCHNIKOFF kwam bij zijne omzettingssproeven tot het resultaat dat eene waterige kalkstikstofoplossing noch bij staan in de koude, noch bij verwarming dicyaandiamide geeft. De zich vormende verbinding is volgens hem zeer onbestendig en vermoedelijk een isomeer van het dicyaandiamide. Wij troffen overigens nergens in de literatuur deze opvatting aan en dient zij nog nader bevestigd te worden. (Mitt. d. landw. Inst. d. Univ. Leipzig 9e Heft, blz. 79, 1908).

Toch kunnen omstandigheden optreden, waarvan de oorzaak nog niet werd opgehelderd, dat eene zeer sterke ammoniakvorming intreedt.

Reeds in 1905 werd door één onzer waargenomen, dat bij het bereiden van eene geconcentreerde waterige kalkstikstof-oplossing, het afgezogen residu reeds na 1 dag zeer sterk ammoniak ontwikkelde.

In 1907 schudden wij 200 gr. stikstofkalk met 300 cc. water gedurende $1\frac{1}{2}$ uur en lieten de vloeistof 15 uur staan. Na toevoeging van 75 cc. water werd de massa afgezogen en de vloeistof in een exsiccator boven zwavelzuur geplaatst. Reeds na 24 uur zette zich in den exsiccator aan de wanden eene kristal massa af welke uit zwavelzuren ammoniak bleek te bestaan; de vloeistof er uit genomen zijnde rook zeer sterk naar ammoniak.

Bij eene andere proefneming werd 100 gr. stikstofkalk met 200 c.c. water aangeroerd en koolzuurgas doorgeleid. Na 10 minuten was de temperatuur van 15° tot 19° C gestegen; de massa werd vast zoodat met koolzuur inleiden opgehouden werd. Reeds na enkele uren trad in de massa eene vrij sterke ammoniak-ontwikkeling op.

Gedurende de vele jaren dat door ons met kalkstikstof geëxperimenteerd werd, zijn dit de eenige gevallen dat eene sterke omzetting tot ammoniak in korten tijd bij gewone temperatuur optrad. In alle deze gevallen betrof het eene geconcentreerde oplossing, zoodat van eene bacteriewerking o.i. moeilijk sprake kan zijn. Meer voor de hand zoude liggen dat onder invloed van het alkali eene ontleding van gevormd dicyaandiamide is ingetreden tot amidodicyaanzuur en ammoniak, ofschoon deze omzetting wel bij koking van dicyaandiamide met kalkmelk, bariet of kaliloog werd waargenomen, doch niet wanneer bij gewone temperatuur deze stoffen korten tijd met elkaar in aanraking zijn. Bovendien trad het verschijnsel, zooals reeds gezegd werd, bij onze experimenten slechts enkele malen op.

Hoewel eene afdoende verklaring dus nog niet gegeven kan worden wijst dit feit er op dat, wanneer kalkstikstof met betrekkelijk weinig water in aanraking wordt gebracht, het *kan* gebeuren dat sterke ammoniakvorming intreedt.

Medegedeeld zij nog, dat toen 200 gr. van *dezelfde* kalkstikstof, als gebruikt is bij de beschreven ammoniakvorming in den exsiccator boven zwavelzuur, niet met 300 cc. doch met 250 of 200 cc. water geschud werd en daarna 100 resp. 150 cc. water werd toegevoegd voor het affiltreren, bij het staan der oplossing *geen* ammoniakvorming optrad. Dat dit zeer geringe verschil in concentratie oorzaak van dit verschillend gedrag zoude zijn, is moeilijk aan te nemen en ligt de oorzaak dus nog in het duister. ¹⁾

1) HENSCHÉL (l. c.) vond, dat in kalkstikstof bij het lagereen soms sterke ureumvorming optrad; stikstofverliezen werden door hem niet aangenomen. Of de door ons waargenomen verschijnselen verklaard moeten worden uit eene voorafgaande aanwezigheid van ureum werd destijds niet nagegaan.

Dit verschijnsel, alsmede de tegenstrijdige opgaven in de literatuur aangaande ammoniak-verliezen bij bewaren van kalkstikstof, waren oorzaak dat wij meerdere proeven aanzetten, loopende over een groot tijdvak, ter nadertreding van de beantwoording van de vraag:

Treden bij kalkstikstof (stikstofkalk) bij bewaring onder verschillende omstandigheden verliezen aan stikstof in den vorm van ammoniak op,

tevens stelden wij bij deze proefnemingen de vraag
en hoe gedraagt zich hierbij het cyaanamidegehalte der monsters.

1. *Eenige monsters werden in goed sluitende flesschen bewaard en op verschillende tijden geanalyseerd.*

De wijze van analyseeren geschiedde als volgt:

In het monster werd het gehalte aan totaal stikstof bepaald door destructie met phosphorzwavelzuur en kwik ¹⁾.

Tabe

No. van het monster	Datum van ontvangst en gehalte aan totaal stikstof op dien datum.		15 Juni 1908.				
			Totaal stikstof in het monster.	Oplosbare stikstof			
				Totaal.	als cyaanamide.	als ammoniak.	
K = kalkstikstof S = stikstofkalk.							
4503 S	11-5-1906	16,4 pCt.	16,15 pCt.	14,80 pCt.	14,57 pCt.	0,21 pCt.	
1038 S	9-4-1907	16,9 "	16,40 "	15,61 "	13,80 "	0,25 "	
1124 S	22-4-1907	—	15,55 "	14,42 "	14,00 "	0,21 "	
1130 K	25-4-1907	17,2 "	17,25 "	16,30 "	16,38 "	0,49 "	
380 S	26-2-1908	14,1 "	13,90 "	13,16 "	10,86 "	0,32 "	
1319 S	26-5-1908	13,5 "	13,50 "	12,60 "	8,26 "	0,35 "	
5000 K	zomer 1905	19,3 "	—	—	—	—	

¹⁾ Door MONNIER (Chem. Ztg. 1911 blz. 601) is beweerd dat men bij toepassing der salicylzuurmethode meer stikstof vindt. Wij konden dit niet bevestigen, evenmin als STUTZER (Chem. Ztg. 1911, blz. 694) en KAPPEN (Chem. Ztg. 1911, blz. 950).

De volgende cijfers toonen dit duidelijk,

Tabel XVI.

Volgens phosphorzwavelzuur methode.	Volgens salicylzuur methode.	Volgens phosphorzwavelzuur methode.	Volgens salicylzuur methode.
13,71 pCt.	13,56 pCt.	15,0 pCt.	14,8 pCt.
14,78 "	14,60 "	9,9 "	9,9 "
14,28 "	14,34 "	10,5 "	10,5 "
11,71 "	11,88 "	13,0 "	13,2 "
16,50 "	16,45 "	9,7 "	9,8 "
13,00 "	13,20 "	13,2 "	12,9 "
11,30 "	11,30 "		

ULPIANI verkreeg bij de totaal-stikstofbepaling volgens de methode DUMAS steeds lagere uitkomsten dan volgens de Kjeldahl-methode. (Chem. Centralbl. II, blz. 1627, 1908).

DINSLAGE verkreeg bij de verbranding met geconc. zwavelzuur en kwik door de heftige nwerking onnauwkeurige resultaten, daarom voegt hij verdunder zwavelzuur toe. (Chem. Ztg. blz. 1045, 1911). Zie ook KIRCHHOFF (Chem. Ztg. blz. 1058, 1912). Wij hebben met phosphorzwavelzuur en kwik nooit anders moeilijkheden ondervonden dan bij het zilvecyaanamide zooals reeds vermeld werd.

Voorts brachten wij 4 gr. van het monster met water tot een volume van 1 L welke in een schudtoestel gedurende 1 uur werd geschud; hierna lieten wij de kolf 24 uur staan, filtreerden af en bepaalden in 50 cc van het filtraat de totaal-stikstof als boven, het gehalte aan cyaanamide-stikstof op de vroeger aangegeven wijze, en de ammoniakstikstof door destillatie met magnesiumoxyde. De resultaten, berekend in procenten van het oorspronkelijk monster en uitgedrukt als oplosbare stikstof, zijn in de volgende tabel neergelegd.

De monsters waren van onbekende herkomst en ons ter analyse door landbouwers ingezonden.

Op 15 Juni 1908 werden ze in goed sluitende flesschen gedaan.

Deze resultaten toonen dat er feitelijk slechts bij twee monsters omzetting van beteekenis heeft plaats gehad en wel juist bij die met de laagste stikstofgehalten, hoewel deze monsters op den jongsten datum kort vóór het begin der proefneming ingekomen waren,

XVII.

28 Januari 1909.			16 Juni 1909.		
Oplosbare stikstof			Oplosbare stikstof		
Totaal.	als cyaanamide	als ammoniak.	Totaal.	als cyaanamide.	als ammoniak.
—	—	—	15,10 pCt.	14,60 pCt.	0,35 pCt.
15,40 pCt.	13,40 pCt.	0,28 pCt.	15,90 "	13,30 "	0,35 "
—	—	—	14,90 "	13,60 "	0,42 "
15,96 "	15,95 "	0,42 "	16,20 "	15,90 "	0,49 "
—	—	—	13,37 "	7,28 "	0,35 "
12,67 "	3,80 "	0,35 "	12,80 "	3,10 "	0,35 "
—	—	—	18,30 "	18,20 "	0,14 "

doch toen reeds eene afwijking in samenstelling toonden. Wanneer wij de stikstof als cyaanamide uitdrukken in procenten van de totaal oplosbare stikstof dan krijgen we:

Tabel XVIII.

	Begin.	Einde.
bij 4503 S	98,5 pCt.	96,7 pCt.
1038 S	88,4 "	83,6 "
1124 S	97,1 "	91,3 "
1130 K	100,0 "	98,2 "
380 S	82,5 "	54,4 "
1319 S	65,5 "	24,2 "
5000 K	—	99,4 "

waaruit de omzetting duidelijk op den voorgrond treedt.

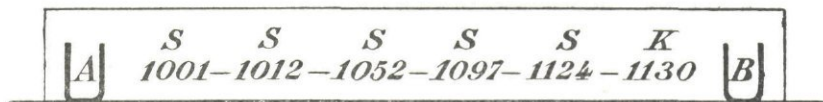
Waar voorts de hoogste cijfers bij de beide monsters kalkstikstof gevonden werden, zoude dit er op kunnen wijzen dat de monsters stikstofkalk te voren eene meer of mindere hoeveelheid vocht hadden opgenomen, bevorderd door het gehalte aan chloorcalcium, zoodat omzetting bij die twee monsters stikstofkalk (380 en 1319) voortgang kon vinden. Ook het lage stikstofgehalte dezer monsters zoude daarvoor verklaard kunnen worden. Helaas is destijds verzuimd waterbepalingen in de monsters uit te voeren. Vast staat dus dat er omstandigheden kunnen zijn waardoor stikstofkalk zich omzet, ook al wordt ze bij afsluiting van de atmosfeer bewaard. Deze omzetting wordt echter vermoedelijk teweeggebracht door tevoren opgenomen vocht.

De volgende proef leverde eene bevestiging dezer veronderstelling.

2. *Eenige monsters stikstofkalk en één monster kalkstikstof werden in eene vochtige atmosfeer bewaard.*

Voor deze proefneming werden gebruikt de monsters 1130 K en 1124 S der vorige proefneming en voorts nog 3 monsters stikstofkalk.

Van elk dezer monsters werden op een schaalte 25 gram afgewogen en deze naast elkaar geplaatst onder een glazen stolp, welke geen volledige afsluiting van de buitenlucht veroorloofde en waaronder bovendien 2 bekerglaasjes (A en B) met verdund zwavelzuur werden geplaatst. Elk bekerglaasje bevatte 10 cc. $\frac{N}{2}$ H₂SO₄ + 100 cc. water. De rangschikking was aldus:



Reeds heel spoedig bleek dat het monster kalkstikstof (1130 K) zich anders gedroeg dan de overige monsters. Na 16 dagen waren de monsters stikstofkalk uitwendig reeds geheel verhard, de kalkstikstof daarentegen was geheel los gebleven en sterk opgezet.¹⁾ Dit bleef zoo gedurende den geheelen proeftijd van 266 dagen, de monsters stikstofkalk waren toen geheel hard terwijl de kalkstikstof nog steeds een los opgezet poeder was gebleven.

De verharde stikstofkalken werden fijn gemaakt, waarna ze duidelijk vochtig waren, en evenals de kalkstikstof voor de analyses bemonsterd.

Vooreerst werd gedurende de proefneming de gewichtstoename der monsters gecontroleerd en het vochtgehalte aan het einde van den proeftijd bepaald door drogen bij 120° C. Tevens werd het totaal

¹⁾ Dit sterk opzwellen van kalkstikstof veroorzaakte bij transport in zakken naar Indië het barsten dezer zakken; Zie MILO, Arch. v. d. Java-Suikerind. blz. 984, 1911.

stikstof-gehalte voor en na de proefneming vastgesteld. De resultaten waren de volgende:

Tabel XIX.

Nummer der monsters.	1001 S.	1012 S.	1052 S.	1097 S.	1124 S.	1130 K.
gewichtstoename:						
na 16 dagen . . .	5,331 gr.	4,916 gr.	2,974 gr.	4,120 gr.	4,398 gr.	1,052 gr.
„ 63 „ . . .	11,350 „	10,428 „	7,393 „	8,967 „	10,280 „	2,575 „
„ 171 „ . . .	15,118 „	13,797 „	11,030 „	13,057 „	14,149 „	6,441 „
„ 266 „ . . .	16,491 „	15,680 „	12,569 „	14,813 „	15,645 „	9,328 „
in pCt.	65,9 pCt.	62,7 pCt.	50,2 pCt.	59,2 pCt.	62,5 pCt.	37,3 pCt.
stikstofgehalte:						
bij den aanvang . .	17,78 pCt.	17,19 pCt.	16,48 pCt.	15,67 pCt.	16,44 pCt. ¹⁾	17,32 pCt.
bij het einde . . .	10,36 „	10,17 „	10,66 „	9,77 „	9,81 „	12,51 „
verlies.	0,85 „	0,39 „	0,31 „	0,07 „	0,30 „	0,10 „
vochtgehalte:						
(120° C) bij 'teinde.	10,1 „	10,3 „	7,6 „	8,5 „	8,4 „	4,0 „

Deze uitkomsten doen zien dat de gewichtstoename der monsters stikstofkalk gemiddeld ± 60 pct. bedroeg, bij de kalkstikstof daarentegen ± 37 pct. Voorts dat geringe stikstofverliezen optraden. Voor de 6 monsters was het totaal verlies 0,610 gr. d.i. per monster in 266 dagen gemiddeld $\pm 0,1$ gram of in doorsnee $\pm 0,4$ pct. van de bij het begin der proef aanwezig geweest zijnde hoeveelheid stikstof.

Een verband tusschen de vochtopname en het stikstofverlies volgt uit deze cijfers niet.

Het verlies aan stikstof geschiedde wel door ammoniakvervluchting. In de beide glaasjes met zwavelzuur werd totaal aan ammoniakstikstof teruggevonden 0,112 gr, zijnde ruim 18 pct. van het totaal verlies; er zij echter aan herinnerd dat de afsluiting door de glazen bedekking zeer onvolkomen was.

In de door de proefneming verkregen monsters werd thans nagegaan in welken vorm de stikstof na deze 266 dagen zich bevond. Behalve van de monsters 1124 S en 1130 K waar het cyaanamide-gehalte van bekend was (meer dan 95 pct. der stikstof was als cyaanamide aanwezig), was van de overige bij het begin der proefneming alleen kwalitatief nagegaan dat zij alle de stikstof hoofdzakelijk als cyaanamide bevatten.

¹⁾ Dit stikstofgehalte is afwijkend van het gehalte in dit monster toen het bij vorige proefneming gebruikt werd. Het was in een niet goed sluitende flesch bewaard geweest; bij ontvangst van het monster was het gehalte zelfs 17,1 pCt.

Van elk der monsters werden thans 5 gram in 1 L. water gedurende 1 uur in een roteerapparaat geschud; na 6 uur staan werd afgefiltreerd en in 50 cc. der oplossing (= 0,25 gram) op de bekende wijze het cyaanamide als zilverzout neergeslagen. Reeds bij toevoeging van het zilvernitraat bleek dat er in alle oplossingen, behalve in die van 1130 K weinig cyaanamide meer aanwezig was; in die van dit monster kwam direct het gele neerslag van het zilverzout, in de overige slechts een gele troebeling die zich eerst na 16 uur volledig had afgezet om affiltreeren mogelijk te maken.

Tevens werd in de oplossingen het totaal stikstofgehalte en de ammoniakstikstof bepaald.

Gevonden werd:

Tabel XX.

Oplosbare stikstof.	1001 S.	1012 S.	1052 S.	1097 S.	1124 S.	1130 K.
Totaal	9,2 pCt.	9,25 pCt.	9,6 pCt.	8,5 pCt.	8,8 pCt.	11,75 pCt.
als cyaanamide . .	0,85 „	0,44 „	0,56 „	0,62 „	0,46 „	8,67 „
als ammoniak . .	0,08 „	0,06 „	0,12 „	0,08 „	0,08 „	0,12 „

Deze cijfers toonen zeer duidelijk dat bij alle monsters stikstofkalk het cyaanamide nagenoeg geheel omgezet was; daarentegen was bij het monster kalkstikstof nog circa 74 pct. van de oplosbare stikstof aanwezig in den vorm van cyaanamide hetgeen toch nog eenen achteruitgang van ruim 20 pct. beteekent.

Dat het omzettingproduct dicyaandiamide was, volgt reeds uit het resultaat onzer omzettingproeven. Het werd bevestigd door in de filtraten der cyaanamide bepaling het dicyaandiamide als verbinding met AgNO_3 te doen kristalliseeren en door het dicyaandiamide om te zetten in guanylureum en neer te slaan als pikraat, waarnaast ook nog de nikkelreactie op het dicyaandiamidin werd toegepast.

Wanneer wij deze omzettingresultaten betreffende den vorm der stikstofverbindingen beschouwen in het licht van het verschil der wateropname door de stikstofkalken en de kalkstikstof dan valt het verband niet te ontkennen.

3. Een vraag die zich verder voordoet bij deze omzettingen is deze: *welke rol speelt bij de veranderingen het koolzuur.*

Voor deze proefneming werd wederom een monster stikstofkalk vergeleken met een monster kalkstikstof.

Van beide monsters werden daarvoor 30 gram in twee groote schalen vlak uitgebreid en geplaatst in een exsiccator welke voortdurend gevuld bleef met gedroogd en ammoniakvrij koolzuurgas.

Bij het begin en einde der proef werden de monsters op hunne

stikstofsamenstelling onderzocht, terwijl na den proeftijd (222 dagen) een gedeelte der monsters, welke in goed sluitende kleine fleschjes waren bewaard (dus zonder koolzuurinwerking), eveneens wederom werd geanalyseerd.

Bij het eindigen der proef waren beide monsters nog geheel los en poedervormig. Bij weging bleek bij beide monsters gewichtstoename te hebben plaats gehad en wel

bij 1038 S een toename van 1,55 gram

„ 1130 K „ „ „ 1,88 „

De analyses der monsters, op de bekende wijze uitgevoerd, hadden de volgende resultaten (alles berekend op het oorspronkelijk gewicht).

Tabel XXI.

Totale stikstof.		1038 S.		1130 K.	
		bij het begin	16,40 pCt.	17,25 pCt.	
		na 222 dagen met CO ₂	16,43 „	17,29 „	
		na 222 dagen zonder CO ₂	16,45 „	17,30 „	
Oplosbare stikstof.	Totaal.	bij het begin	15,60 pCt.	16,30 pCt.	
		na 222 dagen met CO ₂	15,61 „	15,81 „	
		na 222 „ zonder CO ₂	15,40 „	15,96 „	
	als Cyaanamide.	bij het begin	13,80 pCt.	16,30 pCt.	
		na 222 dagen met CO ₂	12,75 „	15,15 „	
		na 222 „ zonder CO ₂	13,40 „	15,95 „	
	als Ammoniak.	bij het begin	0,25 pCt.	0,49 pCt.	
		na 222 dagen met CO ₂	0,22 „	0,30 „	
		na 222 „ zonder CO ₂	0,28 „	0,42 „	

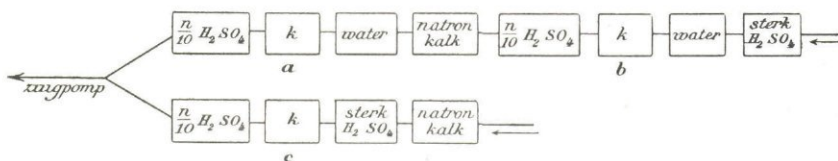
Deze uitkomsten toonen dat bij beide monsters de omzetting van het cyaanamide van weinig beteekenis is geweest en vermoedelijk wel toegeschreven zal moeten worden aan vooraf aanwezig vocht (of gebonden water van aanwezig calcium-hydroxyde dat door het koolzuur in vrijheid werd gezet)

4. De uitkomsten dezer beide laatste proeven waren voor ons aanleiding deze kwestie der omzetting nog eens nader na te gaan en wel in dien zin dat *inwerking gedurende korten tijd plaats vond van:*

- a. *waterhoudende doch koolzuurvrije lucht;*
- b. *water- en koolzuurhoudende lucht en hiernaast*
- c. *waterrijke en koolzuurvrije lucht (ter contrôle).*

Eene verdere wijziging in de proefneming was, dat thans het monster (kalkstikstof) niet in een gesloten ruimte aan deze invloeden werd blootgesteld doch voortdurend nieuwe voorbereide lucht toe- en afstroomde.

De inrichting der proef werd daarvoor als volgt gekozen:



en behoeft geen nadere verklaring. Gedurende 14 dagen werd nacht en dag de lucht langzaam door het toestel gezogen.

Als proefmateriaal gebruikten wij een monster kalkstikstof door ons als „staubfrei” uit Duitschland direct van het werk ontvangen 13 April 1909; de proef werd aangezet 5 Juni d. o. v.

Na den proeftijd van 14 dagen werden de drie monsters *a*, *b* en *c*, in goed sluitende flesschen gedaan en bewaard tot 13 Januari 1910 op welk tijdstip de samenstelling werd nagegaan. Op deze wijze werd nagebootst eene intensieve inwerking der atmosfeer gedurende een transport van 14 dagen en een daaropvolgend, op de meest gunstige wijze, lagere gedurende circa 7 maanden.

Eene analyse van de gebruikte kalkstikstof bij het begin der proef had het volgende resultaat:

Totaal stikstof in het monster	17,85	pct.
„ kalkgehalte in het monster	64,55	„
„ CaCl ₂ gehalte (berekend uit het chloorgehalte)	3,80	„
Oplosbare stikstof {	totaal	17,50
	als cyaanamide	16,95
	als ammoniak	0,63

Deze cijfers doen zien dat de kalkstikstof geheel frisch was en de stikstof vrijwel uitsluitend als cyaanamideverbinding aanwezig was.

Op de plaatsen in het schema door *a*, *b* en *c* aangeduid werden 10 gram kalkstikstof geplaatst en de zuigpomp in werking gesteld.

De gewichten der massa waren:

Tabel XXII.

	na 24 uur.	na 48 uur.	na 7 dagen.	na 14 dagen.	totale toename.	in pCt.
a.	10,516 gr.	10765 gr.	11,645 gr.	12,509 gr.	2,509 gr.	25,09 pCt.
b.	10,447 „	10,688 „	11,354 „	11,932 „	1,932 „	19,32 „
c.	10,094 „	10,116 „	10,170 „	10,284 „	0,284 „	2,84 „

Ook *c* bleek dus een geringe gewichtstoename te hebben ondergaan, zeker door diffusie van waterdamp uit het voorgelegde $\frac{N}{10} H_2SO_4$ afkomstig.

Ammoniak was niet van beteekenis ontweken; uit *a* was ontweken 15,47 m.gr. = 0,87 pCt., uit *b* 11,73 m.gr. = 0,66 pct. en uit *c* 1,87 m.gr. = 0.105 pct. ¹⁾

De monsters *a* en *b* waren donkerder van kleur geworden dan monster *c* en voelden iets vochtig aan, doch waren overigens los gebleven en niet geklonterd.

De monsters werden nu elk voor zich goed gemengd en goed gesloten weggezet, zoo gezegd tot 13 Januari 1910.

Op dien dag werden alle drie op de gebruikelijke wijze geanalyseerd. Berekend op het oorspronkelijk gewicht werden de volgende uitkomsten verkregen:

Tabel XXIII.

Monster.	Totaal stikstof.	Oplosbare stikstof.		
		Totaal.	Als cyaanamide.	Als ammoniak.
a	17,85 pCt.	17,10 pCt.	10,0 pCt.	0,56 pCt.
b	17,85 „	17,10 „	15,3 „	0,56 „
c	17,90 „	17,70 „	17,0 „	0,63 „
Oorspronkelijk	17,85 „	17,50 „	16,95 „	0,63 „
Bewaard in goed gesloten fleschje	17,89 „	17,50 „	16,80 „	0,60 „

Deze resultaten toonen op zeer duidelijke wijze dat onder den invloed van vocht en van vocht en koolzuur in korten tijd in kalkstikstof niet onbelangrijke verandering in de cyaanamidestikstof plaats heeft. Dat de oorzaak in het vocht alleen schuilt meenen wij hiermede duidelijk te hebben aangetoond. Dat bij gelijktijdige aanwezigheid van koolzuur (*b*) de omzetting geringer is dan

¹⁾ De verliezen aan ammoniak onder invloed van eene vochtige atmosfeer worden in de literatuur zeer uiteenlopend beschreven. Waar onze verliezen steeds gering waren, uitgezonderd de vermelde onopgehelderde gevallen, spreken sommige onderzoekers b.v. WAGNER, PRJANICHNIKOW van verliezen van 60 à 70 pCt. De kwestie van de ammoniakverliezen is dan ook voor nadere onderzoekingen nog steeds vatbaar. Te vermelden is dat PRJANICHNIKOW mededeelt, dat wanneer kalkstikstof onder een klok met verdund zwavelzuur werd geplaatst een deel der verloren stikstof als ammoniak werd teruggevonden. Als de inrichting der proefneming enz. zonder gebreken is, dan moet men daaruit afleiden dat stikstofverliezen anders dan in den vorm van ammoniak kunnen optreden. (Zftf. f. angew. Chem. blz. 1256, 1909).

bij aanwezigheid van vocht alleen (*a*) is te verklaren doordat voor- eerst de alcaliteit der massa verminderd wordt en ten tweede door- dat misschien de vorming van een laagje koolzure kalk om de deeltjes eene gemakkelijke vochtinwerking belemmert ¹⁾.

Bij monster *a* werd kwalitatief aangetoond dat dicyaandiamide- vorming had plaats gehad.

Met hetzelfde monster kalkstikstof werd vervolgens nog een proef van langeren duur genomen om te toonen hoe door eenvoudige vochtinwerking de stikstof in anderen bindingsvorm overgaat.

25 gram van het oorspronkelijk monster werden bij het eindigen der vorige proef in een goed sluitende flesch verder bewaard, terwijl daarnaast 25 gram geplaatst werden in een exsiccator waarin ook een bekersglasje stond bevattende 100 cc. verdund $\text{H}_2\text{SO}_4 = 52,1$ cc. $\frac{\text{N}}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ en een druppel lacmoïde als indicator.

Na 50 dagen was het zwavelzuur blauw gekleurd, getitreerd werd 54,1 cc. $\frac{\text{N}}{10} \text{N} = 75,74$ m.gr.; de kalkstikstof was sterk opgezet en woog reeds 41,803 gram. Ze werd weder in den exsiccator geplaatst met eene nieuwe hoeveelheid verdund zuur zijnde 52,1 cc. $\frac{\text{N}}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ in 100 cc.

Na 150 dagen (van af het begin) was wederom het zuur blauw, getitreerd werd nu 53,1 cc. $\frac{\text{N}}{10} \text{N} = 74,34$ m.gr.; de kalkstikstof was nog sterk opgezet en woog nu 49,599 gr. Nogmaals werd gehandeld als de beide vorige malen. Na 250 dagen werd getitreerd 20,6 cc. $\frac{\text{N}}{10} \text{N} = 28,84$ m.gr.; de kalkstikstof was nog steeds sterk opgezet en woog nu 52,092 gr.

Thans werd de proef gestaakt. In het zwavelzuur was dus totaal $75,74 + 74,34 + 28,84$ m.gr. = 0,1789 gram N als ammoniak gevonden of 4 pct. van de aanwezig geweest zijnde stikstof = 0,72 pct. N. Het gewicht van het monster was van 25 gr. tot 52,092 gr. gestegen of een toename van ruim 108 pct. Het monster bevatte thans 8,22 pct. N of berekend op de oorspronkelijke massa 17,13 pct.,

1) Zie voor proeven over vochtopname en ammoniakverlies onder invloed van vocht en droog en vochtig koolzuur ook MILLO, Arch. voor de Suikerindustrie in Ned. Indië 1911, blz. 983 e.v.

GERLACH meent de omzetting aan koolzuur te moeten toeschrijven en grondt dit op het verband tusschen de opgenomen hoeveelheid koolzuur en de hoeveelheid gevormd dicyaandiamide. Dit bewijst echter geenszins dat het koolzuur de oorzaak der omzetting is. Waar blijkbaar niet met droog koolzuur geëxperimenteerd werd kan zeer goed de omzetting door vochtopname zijn geschied gevolgd door koolzuropname. In dit geval stijgt ook het dicyaandiamidegehalte met dat van het koolzuur; Deutsche landw. Presse, 38, blz. 885, 1911.

hetgeen met de 0,72 pct. ontweken ammoniak N, het oorspronkelijk gehalte vormt.

Overigens gaf de samenstelling van het monster (alles berekend op de oorspronkelijke massa) en die van de 25 gram welke eveneens gedurende 250 dagen in het gesloten fleschje waren bewaard, de volgende cijfers:

Tabel XXIV.

	Totaal stikstof.	Als NH_3 ontweken.	Oplosbare stikstof.		
			Totaal.	Als cyaanamide.	Als ammoniak.
bij het begin . . .	17,89 pCt.	—	17,50 pCt.	16,80 pCt.	0,60 pCt.
na 250 dagen. . .	17,13 „	0,72 pCt.	16,63 „	0,12 „	0,25 „
oorspronkelijk monster na 250 dagen	17,88 „	—	niet bepaald	16,88 „	0,60 „

Het monster had zich dus in deze 250 dagen onder den invloed van vocht vrijwel geheel omgezet en was hoofdzakelijk dicyaandiamide gevormd. Werden 50 cc. der op de gebruikelijke wijze verkregen oplossing door indampen met HCl omgezet in guanylureum, dan werd 0,1448 gr. guanylureumpikraat gewogen overeenkomende met 12,23 pct. N als dicyaandiamide.

Uit alle deze proeven blijkt dus dat door verblijf in een vochtige atmosfeer de kalkstikstof (stikstofkalk) aanmerkelijke veranderingen kan ondergaan. Vocht wordt opgenomen, waardoor het stikstofgehalte achteruitgaat, evenwel schijnen ammoniakverliezen niet van beteekenis op te treden ofschoon zich blijkbaar omstandigheden kunnen voordoen, welke wij echter niet hebben kunnen blootleggen in haren oorzaak, doch waarbij ook in elk geval de aanwezigheid van vocht noodzakelijk schijnt, dat sterke ammoniakvorming optreedt. Van zeer veel beteekenis is echter dat daarnaast de cyaanamide-stikstof eene omzetting ondergaat in dien zin dat dicyaandiamide wordt gevormd. ¹⁾ Dat dit voor het wezen der kalkstikstof als meststof van veel belang is, behoeft geene nadere uiteenzetting.

De vraag is kan dit verschijnsel in de praktijk intreden? Uit onze proeven blijkt reeds dat deze vraag bevestigend moest beantwoord

¹⁾ Dat bij het lagere van kalkstikstof en stikstofkalk omzetting tot dicyaandiamide kan intreden. toonden ook de onderzoekingen van KAPPEN (Landw. Versuchsst. Band LXX. blz. 445. 1909) en ULPANI (Gazetta Chimica 33, deel II, 1908 in de vorige verhandeling gerefereerd).

worden. In alle gevallen waarin kalkstikstof niet geheel versch bereid gekocht wordt of hetzij vóór, hetzij na den aankoop eenigen tijd in een niet droge atmosfeer gelagerd is geweest, kunnen dergelijke omzettingen te verwachten zijn.

Wanneer bij aankoop blijkt, dat het stikstofgehalte van de kalkstikstof laag is, dan kan dit eene aanwijzing zijn, dat men te maken heeft met een kalkstikstof, waarin in meer of mindere mate eene dusdanige omzetting heeft plaats gehad.

Toen dan ook in het voorjaar 1910 aan het Rijkslandbouwproefstation alhier eenige monsters ingezonden werden ter onderzoek, waarbij bleek dat de stikstofgehalten laag waren, werden deze dadelijk op de geschilderde wijze op stikstofsamenstelling onderzocht. Werkelijk bleek dan ook dat in deze monsters eene omzetting had plaats gehad.

Wij geven van twee (der drie) monsters hieronder de analyse-resultaten:

Het gehalte aan totaalstikstof was in het eene monster (M 592) 9,90 pct., in het ander (M 1046) 10,50 pct.

4 gram van elk monster werden op de meermalen beschreven wijze in 1 L. water geschud en telkens 50 c.c. der oplossing voor analyse gebruikt.

In *geen* der beide oplossingen was nog een neerslag van zilvercyaanamide te verkrijgen; *de monsters bevatten dus geen cyaanamide stikstof meer.*

Totaal werd als oplosbare stikstof gevonden in M. 592 9,38 pct., in M. 1046 9,94 pct., als ammoniakstikstof 0,21 pct. resp. 0,14 pct. De vloeistoffen reageerden sterk op dicyaandiamide. Ter nadere omschrijving werden 50 c.c. met 5 c.c. n.HCl op het waterbad nagenoeg drooggedampt, 10 c.c. water toegevoegd en vervolgens 5 c.c. eener 3 pct. pikrinezuuroplossing (in 50 pct. alcohol). Na 6 uur staan werd het gevormde guanylureumpikraat afgefiltreerd. met weinig water en alcohol uitgewasschen, bij 110° C. gedroogd en gewogen. Gevonden werd in twee bepalingen bij M 592 in deze 50 c.c. 0,0894 en 0,0890 gr. pikraat, bij M 1046 0,1000 en 0,1002 gr. pikraat overeenkomende met 83 en 87 pct. der anders dan als ammoniak aanwezige oplosbare stikstof. Naast dicyaandiamide schijnen dus in geringe mate nog andere stikstoflichamen aanwezig te zijn geweest, want eene gelijktijdige aangezette bepaling met 25 m.gr. zuiver dicyaandiamide leverde na omzetting en weging als guanylureumpikraat 97 pct. der theorie.

Ook in 1911 ontvingen wij een monster kalkstikstof (M 992) met een laag stikstofgehalte n.l. 9,75 pct. dat nagenoeg geen reactie meer op cyaanamidestikstof gaf en dus eveneens vrijwel geheel omgezet was.

Wij hebben er reeds op gewezen dat bij het bewaren van kalkstikstof de omzetting van de cyaanamidestikstof in dicyaandiamide

een groote rol speelt, terwijl verliezen aan stikstof in den vorm van ammoniak van ondergeschikt belang zijn.

De uitstrooibaarheid van kalkstikstof is steeds een teer punt geweest en zoo zijn er dan ook de laatste jaren een groot aantal patenten genomen op procédés ter verkrijging van een niet stuiwend preparaat. Het zoude ons te ver voeren al deze te bespreken. Het wil ons echter voorkomen dat verschillende dezer procédés reeds daarom zijn af te keuren, omdat zij geen rekening houden met het feit dat door de voorgestelde behandeling de omzetting der cyaanamidestikstof in dicyaandiamide beslist bevorderd zal worden. In de eerste plaats geldt dit voor die behandelingen, waarbij het vochtgehalte der kalkstikstof verhoogd wordt.

Eene practische oplossing zoude echter ook hierdoor gevonden kunnen worden, dat de kalkstikstof tegelijk met een andere meststof gemengd werd uitgestrooid.

Ofschoon uit geen onzer proeven gebleken is, dat ammoniakvorming (en vervluchtiging daarvan) te verwachten is, wanneer kalkstikstof met andere meststoffen wordt gemengd, hebben wij toch een laboratoriumsproef in deze richting genomen. Wij gingen te meer daartoe over omdat ons eene mededeeling onder de oogen kwam ¹⁾, waarin werd gezegd dat het mengen van kalkstikstof met superphosphaat natuurlijk een bijna totaal ontwijken van de stikstof met zich mede brengt.

Aangezien aan de hand der resultaten onzer zeer verschillende proefnemingen het natuurlijke daarvan niet ingezien werd en wanneer er ook stikstofverliezen intreden het bovendien de vraag is met welke snelheid dit geschiedt, zijn wij tot proefneming overgegaan.

Treden bij menging van kalkstikstof (stikstofkalk) met andere kunstmeststoffen ammoniakverliezen op?

Wij kozen ter beantwoording dezer vraag kainiet, patentkali en superphosphaat en vergeleken hiernaast het verlies bij toevoeging van water en wanneer geen extra water werd toegevoegd.

De proef werd nu als volgt ingericht.

In luchtdicht sluitende glazen fleschjes werd na goede menging gedaan:

10 gram kalkstikstof (1130)	10 gram stikstofkalk (1038)
10 „ „ + 10 gr. water	10 „ „ + 10 gr. water
10 „ „ + 10 „ patentkali	10 „ „ + 10 „ patentkali
10 „ „ + 20 „ kainiet.	10 „ „ + 20 „ kainiet
10 „ „ + 20 „ superphosphaat.	10 „ „ + 20 „ superphosphaat.

¹⁾ Deutsche Zuckerindustrie 1907, blz. 481.

In elk fleschje werd voorts een open buisje geplaatst bevattende 10 c.c. $\frac{N}{2}$ H_2SO_4 en een druppel lacmoïd als indicator. Door deze wijze van proefneming wordt bereikt dat de ontwijkende ammoniak in het zwavelzuur opgenomen werd, terwijl tevens alle monsters zich daardoor in een vochtige atmosfeer bevonden, zoodat de kans op omzettingen zeker vergroot werd; de toestand was daardoor meer in overeenstemming met de practijk, waar vochtinwerking steeds zal optreden en was bovendien ten opzichte der houdbaarheid zoo ongunstig mogelijk.

Op bepaalde tijden werd het buisje met zwavelzuur er uitgenomen en de zich daarin bevindende ammoniak bepaald, terwijl dadelijk het buisje met nieuw $\frac{N}{2}$ H_2SO_4 werd gevuld.

De proef duurde 645 dagen of $1\frac{3}{4}$ jaar. Vooraf zij nog vermeld dat het vochtgehalte der patentkali 2 pct., der kainiet 0,9 pct. en der super 14,6 pct. bedroeg.

De samenstelling der stikstofmeststoffen was:

T a b e l XXV.

	Kalkstikstof (1130).	Stikstofkalk (1038).
Totaal stikstof	17,25 pCt.	16.40 pCt.
Oplosbare		
{ totaal	16,30 "	15,60 "
{ als cyaanamide	16,30 "	13,80 "
{ als ammoniak	0,49 "	0,25 "

Uit deze cijfers volgt, dat in 10 gram van K 1130 aanwezig waren, 49 m.gr. ammoniakstikstof en in S 1038 slechts 25 m.gr.

Bij het mengen met de genoemde kunstmeststoffen werd waargenomen, dat door de superphosphaat eene niet onbelangrijke stijging der temperatuur optrad n.l. bij K 1130 van $17^\circ C.$ tot $30^\circ C.$, bij S 1038 van $17^\circ C.$ tot $26^\circ C.$; door menging met kainiet steeg de temperatuur maar $2^\circ C.$ resp. $1^\circ C.$ en door de patentkali werd geen temperatuurstijging waargenomen (de thermometer werd eenvoudig in het mengsel gehouden).

Verlies aan ammoniak werd bij menging met de super niet geconstateerd, wel trad de, eenvoudigheidshalve genoemde, acetyleenlucht op.

De volgende hoeveelheden ammoniakstikstof (in m.gr.) werden op de te noemen analysedata in het zwavelzuur gevonden:

Tabel XXVI.

Begin 30-1 1908	Kalkstikstof (K 1130)						Stikstofkalk (S 1038)					
	9-4 1908.	31-7 1908.	7-12 1908.	14-6 1909.	4-11 1909	Totaal.	9-4 1908.	31-7 1908.	7-12 1908.	14-6 1909.	4-11 1909.	Totaal.
10 gram	9,1	61,74	6,58	4,76	5,88	88,06	14,84	32,34	5,6	5,74	7,0	65,52
10 gr. + 10 gr. Water . .	70,28	12,32	12,32	8,54	9,52	112,98	45,64	9,94	8,12	8,82	10,22	82,74
10 gr. + 10 gr. Patentkali	7,98	41,44	11,62	9,06	9,94	80,64	10,36	30,24	7,84	7,7	9,24	65,38
10 gr. + 20 gr. Kainiet .	20,02	35,42	8,4	8,68	10,22	82,74	18,48	22,82	6,44	6,44	8,82	63,00
10 gr. + 20 gr Super . .	0,14	20,44	27,72	19,46	19,18	86,94	0,14	33,60	18,48	14,98	10,22	77,42

Ten einde een nog duidelijker beeld te verkrijgen van de ammoniak-vervluchtiging, hebben wij de gegevens in eene graphische voorstelling (zie de teekeningen) saamgevat. Hieruit blijkt dat in beide gevallen de meeste ammoniak ontweken is bij eenvoudige toevoeging van water; meer dan de helft van den ammoniak was reeds in het eerste tijdvak van 2 maanden ontweken, er was toen reeds meer ammoniak ontweken dan oorspronkelijk als zoodanig in de 10 gram aanwezig was.

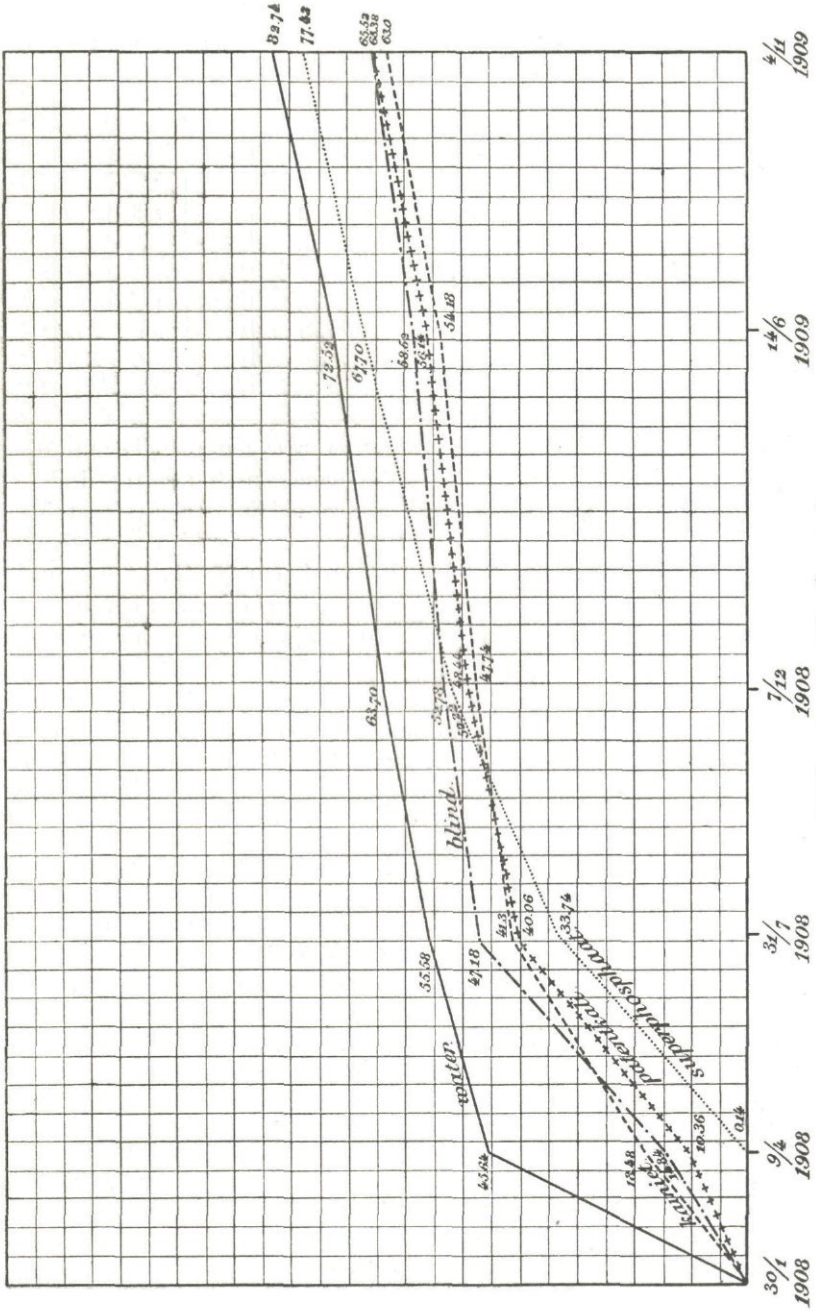
De superphosphaat daarentegen schijnt eerst het ontwijken van ammoniak tegen te gaan. Na eene aanraking van ruim 2 maanden was nog slechts 0,14 m.gr. vervluchtigd. Toch is in lateren tijd het ammoniak-verlies sterker dan bij de andere omstandigheden, zoodat na $1\frac{3}{4}$ jaar (einde der proef) het mengsel met super tot de meest verliezende monsters behoort, hoewel het nog ruim beneden de verliezen door water alleen blijft.

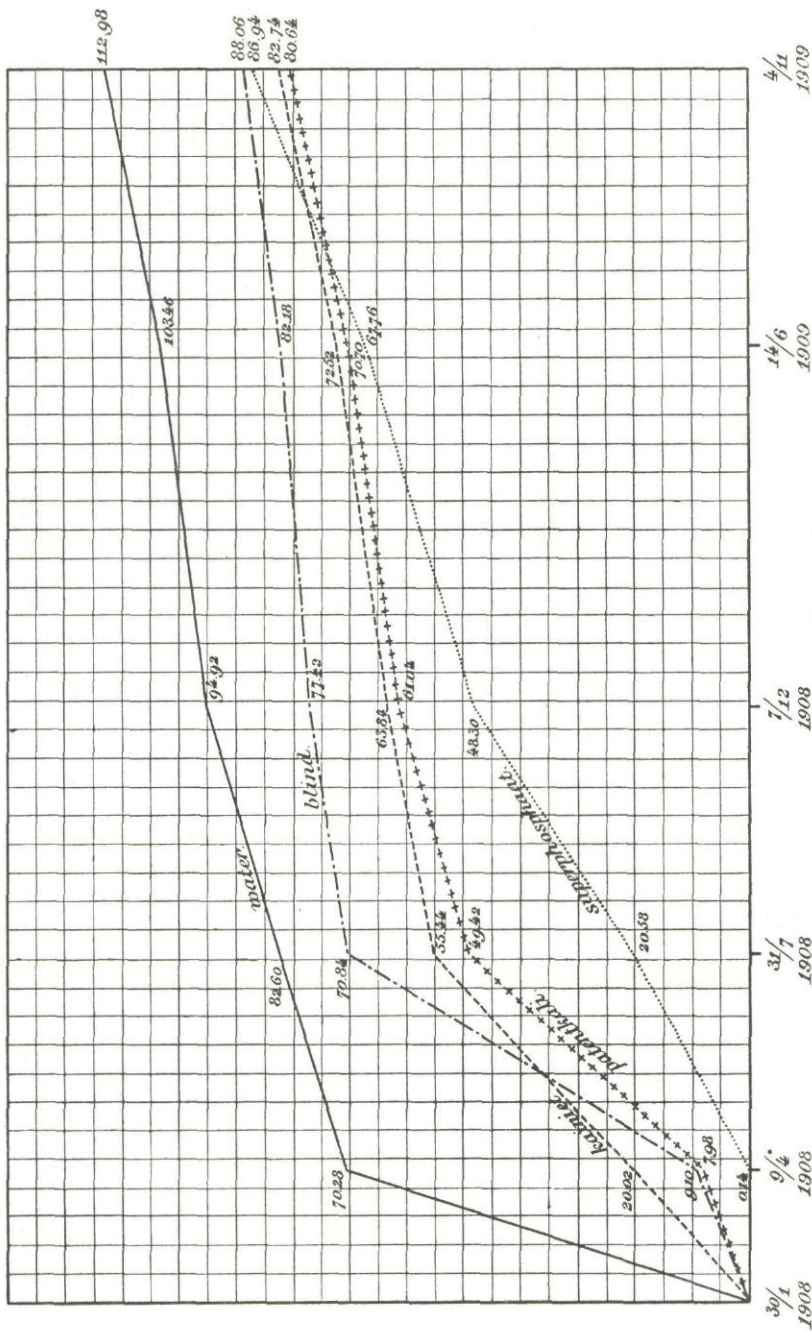
De verliezen bij menging met patentkali en kainiet waren vrijwel gelijk, wel was bij de kainiet het verlies in den beginne vrijwat sterker dan bij patentkali; bij beide was echter ten slotte minder ontweken dan bij een der andere omstandigheden. De mengsels met kainiet waren op 7 December 1908 zeer vochtig en 14 Juni 1909 geheel doorweekt.

De totaal verliezen bij stikstofkalk waren minder dan bij kalkstikstof; echter bevatte de stikstofkalk oorspronkelijk ook maar 25 m.gr.. de kalkstikstof 49 m.gr.

Vermindert men de totale verliezen met deze oorspronkelijk aanwezig geweest zijnde hoeveelheden dan blijkt dat feitelijk alleen bij de menging van superphosphaat het verlies aan gevormden ammoniak grooter was bij de stikstofkalk.

Uit deze proefneming zoude dus blijken dat bij menging met kainiet en patentkali en voor de kalkstikstof ook met superphosphaat het gevaar voor ammoniakverliezen niet grooter is dan bij





Kalkstikstof (1130) .

bewaring van den stikstofmest alleen en voorts dat door menging met superphosphaat in den beginne stikstofverlies wordt *tegengegaan*, zoodat na ruim 2 maanden nog geen verliezen zijn ingetreden en na 6 maanden de verliezen nog minder zijn dan onder een der andere omstandigheden onzer proefneming. Dit is niet te verwonderen aangezien de super in elk geval de alkaliteit der kalkstikstof vermindert. ¹⁾

Bij het einde der proef reageerden alle oplossingen alkalisch, ook die met superphosphaat. Geen der oplossingen reageerde nog op cyaanamide doch alle sterk op dicyaandiamide. In de waterige oplossingen der superphosphaatmengsels was geen phosphorzuur aanwezig; dit was te verwachten. Bij het oplossen van kalkstikstof en superphosphaat naast elkaar zal steeds precipitatie van het phosphorzuur intreden ²⁾.

Bij deze mengproef werd de snelheid waarmede het cyaanamide zich omzet niet nagegaan; in hoeverre dus de menging met superphosphaat of een der andere meststoffen gedurende den eersten tijd geen gevaar voor omzetting oplevert, dient nog nader te worden nagegaan. Men vergete ook niet dat de bewaringsomstandigheden door den invloed van veel vocht (uit de zwavelzuurbuisjes) voor de houdbaarheid der kalkstikstof abnormaal ongunstig waren.

Wanneer wij thans even in het kort eenige door ons beschreven resultaten herhalen dan valt te vermelden dat cyaanamide en dicyaandiamide in zuiveren vasten toestand bestendig zijn; dat in neutrale waterige oplossing deze lichamen eveneens aan weinig of geen verandering onderhevig zijn; dat cyaanamide in waterige oplossing reeds door zeer geringe hoeveelheid alkali en eveneens door verhooging van temperatuur zich omzet in dicyaandiamide daarentegen onder zuren invloed overgaat in ureum. Dat dicyaandiamide zich onder invloed van zuren omzet in guanyleureum (dicyaandiamidine) hetgeen niet alleen door mineraalzuren maar ook door een organisch zuur (b.v. citroenzuur) te weeg wordt gebracht. Dat kalkstikstof, mits atmosferische invloeden zijn buitengesloten, bestendig is; dat onder invloed van de atmosfeer echter de cyaanamidestikstof omgezet wordt tot dicyaandiamide, waarbij vochtinwerking de hoofdrol speelt. Dat ammoniakvorming slechts van ondergeschikte beteekenis bij deze omzetting is. Dat aan de hand dezer verschijnselen het zeker is, dat oude, niet absoluut droog bewaarde kalkstikstof de stikstof in den vorm van dicyaandiamide in meer of mindere mate kan en zal bevatten, hetgeen door enkele gevallen uit de praktijk werd bevestigd.

Dat in verband met deze laatste feiten men bij de beoordeeling

¹⁾ De door ons gebruikte super titreerde per 1 gram stof 7,2 cc. $\frac{N}{10}$ NaOH met methylorange, daarna nog 26,2 cc. $\frac{N}{10}$ NaOH met phenolphthaleïne als indicator.

²⁾ AMPOLA constateerde dat bij menging met superphosphaat de oplosbaarheid van het phosphorzuur teruggaat, de reactie verloopt niet plotseling en wordt bevorderd door vocht. De gevormde ammoniak wordt door de super gebonden zoodat geen stikstofverliezen optreden; Zentralbl. f. Agr. Chem., blz. 515, 1912.

der kalkstikstof als meststof rekening dient te houden met den vorm, waarin de stikstof bij het gebruik daarin aanwezig is.

Uit vroegere proefnemingen van een onzer ¹⁾ en van anderen is gebleken dat waar b.v. cyaanamide sterk de kieming belemmert dit bij dicyaandiamide niet het geval is, doch dit laatste in een latere groeiperiode een sterke giftwerking op de plant kan uitoefenen.

In verband met het vorenstaande hebben wij daarom de in de geciteerde verhandeling beschreven kiemprouven nog eens herhaald in 1909, doch thans daaraan toegevoegd een monster frissche kalkstikstof die de stikstof hoofdzakelijk in den vorm van cyaanamide-stikstof bevatte en een oud omgezet monster waarin circa 80 pct. der stikstof in den vorm van dicyaandiamide aanwezig was. ²⁾ Voorts voegden wij aan deze proefneming het guanylureum toe, hetgeen zoo gezegd onder invloed van zuren uit dicyaandiamide kan ontstaan. Wij gaven bovendien aan deze kiemprouf een uitbreiding door de planten zich tot zaadvorming te laten ontwikkelen, om dus ook in de latere groeiperiode den invloed der verschillende stoffen te kunnen nagaan.

Als grondsoorten gebruikten wij dezelfde welke voor de aangehaalde proefneming werden gebezigd, n.l. klei-, zavel-, humeuszand- en veengrond; in plaats van het straatzand werd thans broekgrond genomen.

Met deze grondsoorten werden cilindertjes van zink gevuld van een diameter en hoogte van 10 c.M. Ze waren van onderen open en werden in aarden schoteltjes geplaatst. De stikstofbemesting had op 8 Juli in den vorm der verschillende stoffen plaats, naar eene hoeveelheid van 50 K.G. stikstof per H.A., terwijl 13 Juli op elke cilinder 31 zaden van witte mosterd werden gelegd, welke tot een diepte van de dikte van het zaad werden ingedrukt.

Tot 23 Juli bleven de cylinders binnenshuis en werden waarnemingen gedaan omtrent het aantal gekiemde zaden en het aantal flink uitgroeide plantjes, benevens de gemiddelde hoogte dezer plantjes. 23 Juli werden de cilinders naar buiten in het glashuis gebracht en daar op verschillende tijden waarnemingen omtrent den stand der planten verricht. Van deze laatste waarnemingen zijn in de volgende tabel slechts een vijftal opgenomen, aangezien de overige (tot en met 30 Augustus) in resultaat geheel overeenkomen met die welke in de vermelde waarnemingen zijn neergelegd.

Vooraf zij nog medegedeeld dat de voor de waarneming van 16 Juli tusschen haakjes geplaatste cijfers de zaden aangeven die juist gekiemd waren; de overige tusschen haakjes geplaatste cijfers zijn de plantjes welke ten opzichte van het daarvoor genoemde aantal achterlijk moeten genoemd worden, zoodat het verschil dezer beide getallen het aantal goed uitgroeide plantjes beteekent. Dit laatste aantal

¹⁾ Dr. B. SJOLLEMA en Dr. J. C. DE RUYTER DE WILDT, Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations No. II, 1907.

²⁾ De frissche kalkstikstof was het „staubfreie" monster van blz. 96; de oude, omgezette kalkstikstof was 13198 van blz. 91.

benevens de gemiddelde hoogte dezer plantjes is opgenomen in de volgende drie kolommen.

Wij zien uit deze tabel duidelijk dat een sterke invloed op de kieming uitgeoefend is door de frissche, niet omgezette kalkstikstof en het cyaanamide, terwijl de omgezette kalkstikstof overeenkomt met het dicyaandiamide, een resultaat dat geheel te verwachten was.

Geheel gelijk is de invloed van deze beide echter niet, de omgezette kalkstikstof oefent, vergeleken bij het dicyaandiamide, een zwakke vertragende werking op kieming en eersten groei uit. ¹⁾ Wij meenen dit echter niet aan een invloed van de kalk ²⁾ maar aan het daarin nog aanwezige cyaanamide te moeten toeschrijven.

Hoe de verschillende grondsoorten zich gedragen hebben, volgt uit de tabel. De resultaten geven echter aanleiding een vergelijk te maken met de in 1905 verkregen uitkomsten. ³⁾ Toen leverde de kiemproef op veengrond een slecht resultaat hetgeen echter toegeschreven werd aan onregelmatige en onvolledige kieming door een niet voldoende vochttopname als gevolg van den aard van den veengrond; de proef van thans schijnt dit te bevestigen. Werd destijds gemeld dat op den zavelgrond in geen enkel opzicht eene schadelijke werking op de kieming was te bespeuren, thans was dit wel het geval; de oorzaak van dit verschil is ons onbekend en niet uit de inrichting der beide proeven af te leiden. Bij den zandgrond werd overeenstemming met de vorige proefneming verkregen. Ook het resultaat op den kleigrond wijst op overeenstemming, ofschoon het resultaat niet zonder voorbehoud is te aanvaarden. Het schijnt dat de waterverzorging in dezen stuggen kleigrond ditmaal onvoldoende was; verschillende zaden schimmelden evenals dit in 1905 op den veengrond het geval was. Voor deze veronderstelling spreekt ook het resultaat met guanylureum; deze stof werd n.l. in oplossing gegeven, voor eene gelijkmatigere verdeeling, waardoor deze cilinder extra vocht ontving.

Op den broekgrond was de invloed der cyaanamidestikstof eveneens merkbaar; zooals te verwachten was kwam deze vrijwel met den veengrond overeen.

Het guanylureum oefende op geen der grondsoorten een merkbaaren invloed op de kieming uit. ⁴⁾

¹⁾ STUTZER, REIS en SÖLL l. c. zeggen van hunne kiemproeven: „Die bekannte, geradezu giftige Wirkung des Cyanamids und die die Keimung benachteiligende Wirkung des Dicyandiamids wurde von uns bestätigt. Das letztere wirkt aber bei den einzelnen Samenarten sehr ungleich. Während bei Senf kaum eine Schädigung zu beobachten war, ist sie bei der Gerste recht gross gewesen.“

²⁾ Zie de genoemde publicatie van SJOLLEMA en DE RUYTER DE WILDT.

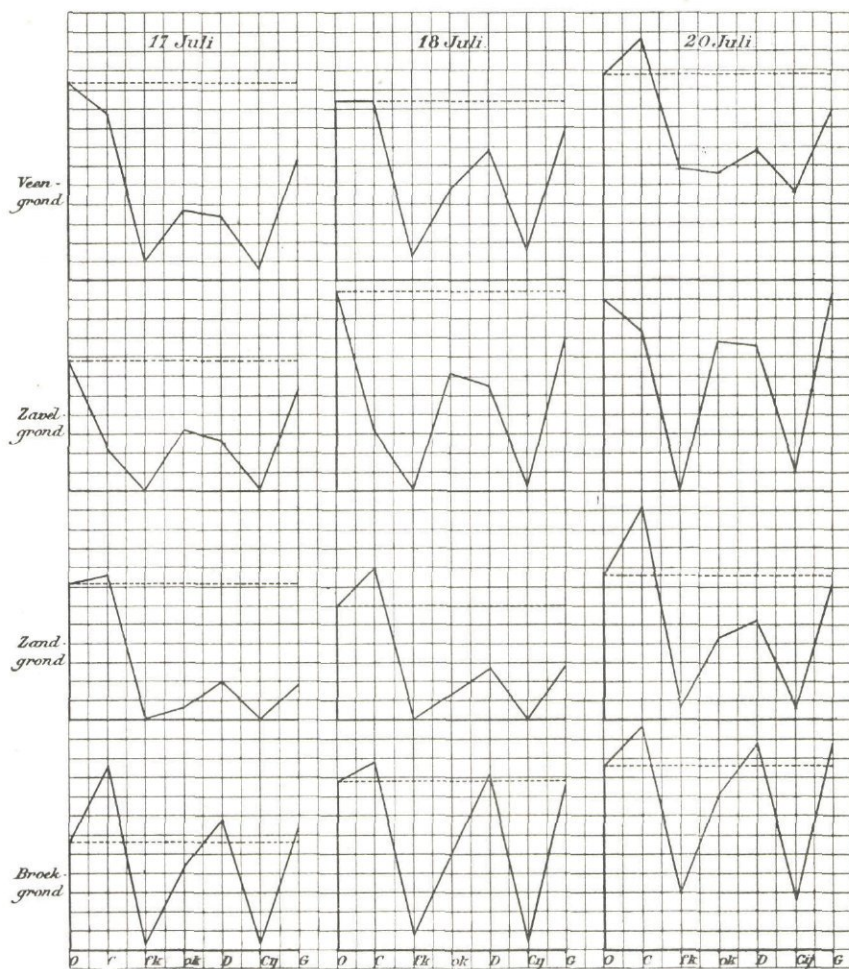
³⁾ Idem.

⁴⁾ REIS constateerde wel eenen nadeeligen invloed op de kieming. Hij gaf het echter als sulfaat en meent zelf de nadeelige werking aan het zwavelzuur te moeten toeschrijven, Biochem. Zftt., 25, blz. 477, 1910. Ook SCHNEIDEWIND constateerde eene giftige werking van guanylureumsulfaat. (Landw. Jahrbücher, 39, Ergänzungsband III, blz. 209, 1910); eveneens SÖDERBAUM (Biederm. Zentralbl. blz. 664, 1910).

Ureum werd ditmaal niet in de proef opgenomen; te dien opzichte kan naar de vorige proefneming verwezen worden.

Door onze waarnemingen op 17, 18 en 20 Juli betreffende de ontwikkeling der plantjes in het eerste groeistadium zijn wij in staat hieromtrent nog nadere beschouwingen te geven hetgeen het duidelijkste weergegeven kan worden door de hiervolgende grafische voorstellingen.

Zooals in de tabel is opgenomen werd op de genoemde dagen het aantal goed ontwikkelde plantjes geteld en hiervan de gemiddelde hoogte vastgesteld. Het product van beide getallen, gevende een beeld van de ontwikkeling voor elk en cilinder, werd op de verticale as voor elk der stikstofmeststoffen uitgezet en deze hoogtepunten door lijnen verbonden. Uit het hoogtepunt voor den cilinder welke geen



stikstof ontving trokken wij de horizontale stippellijn, die dus de ontwikkeling door den grond als zoodanig aangeeft. Voorts zij medegedeeld O = geen stikstof, C = chilisalpeter, fK = frissche kalkstikstof, oK = omgezette kalkstikstof, D = dicyaandiamide, Cy = cyaanamide en G = guanylureum.

Wegens de beperkte ruimte zijn de figuren voor de drie dagen op ongelijke schaal geteekend.

De regelmatigheid in de figuren doet reeds zien dat de niet te voorkomen fouten aan het algemeen beeld der waarnemingen geen beletsel in den weg hebben gelegd.

De eerste algemeene indruk is direct deze, dat de stikstofbemesting de ontwikkeling in de eerste groeiperiode verminderd heeft. Bij den zand- en broekgrond schijnt alleen de chilisalpeter hierop een uitzondering te maken. Op den broekgrond schijnt voorts het dicyaandiamide en het guanylureum geen belemmering te hebben teweeggebracht. De sterkste belemmering toonen frissche kalkstikstof en het cyaanamide en blijkt uit de figuren zonder uitzondering hoe parallel deze werking verloopt. Voor den veen-, zavel- en zandgrond toonen de figuren duidelijk hoe snel de chilisalpeter zijne gunstige werking uitoefent. Een parallelismus tusschen de omgezette kalkstikstof en het dicyaandiamide ¹⁾ springt duidelijk in het oog en zoo zouden nog meerdere conclusies kunnen getrokken worden, die echter gemakkelijk uit de figuren zijn af te leiden.

Wij zeiden reeds dat guanylureum geen merkbaren invloed op de kieming uitgeoefend heeft; uit de gegevens over het verder verloop der proefneming volgt dat deze stof onder de gegeven omstandig-

¹⁾ De storende invloed van dicyaandiamide op mosterd werd eveneens geconstateerd door STUTZER, REIS en SÖLL, l. c. zoowel op zand- als op kleigrond. Bij eene proefneming waarbij op 24 Juni dicyaandiamide als overbemesting gegeven werd op haver en gerst (veldproef) trad tegen de verwachting geen schadelijke werking op. PEROTTI constateerde bij tarwe, mais, boonen en rijst, in eene steriele voedingsvloeistof met 0,40/100 dicyaandiamide groeiende, eene gunstige voedende werking dezer stof (Biederm. Zentralbl. blz. 751, 1909). O. LOEW komt tot het resultaat dat door bemesting met dicyaandiamide op gesteriliseerden grond dezelfde korreloogst kan verkregen worden als met zwavelzuren ammoniak. Op niet gesteriliseerden grond werd de ontwikkeling van gerst zeer benadeeld, hetgeen hij aan de vorming van schadelijke stoffen uit het dicyaandiamide toeschrijft. (Chemiker Zeitung, blz. 21, 1909). INOUE, die potproeven met dicyaandiamide nam, komt tot het resultaat dat deze stof eene betere werking uitoefent dan zwavelzuren ammoniak mits de gegeven hoeveelheden een bepaalde grens niet overschrijden. (Journal of the College of Agric., Tokyo 1909, vol. I No. 2, Biederm. Zentralbl. blz. 207, 1910). BRIXOUX trok uit zijne proeven de conclusie dat dicyaandiamide een sterk plantengift is. (Ann. de la science agron. blz. 241, 1910). Volgens REIS (Biochem. Zft. 25, blz. 477, 1910) en STUTZER en REIS (Journ. f. Landw. 58, blz. 65, 1910) werkte dicyaandiamide op hoogere planten niet schadelijk wanneer daarnaast opneembare stikstofverbindingen aanwezig waren. SÖDERBAUM constateerde op haver de schadelijke werking van dicyaandiamide (Biederm. Centralbl. blz. 664, 1910). WAGNER en zijne medewerkers vermelden dat de vorming van dicyaandiamide de werking der kalkstikstof vermindert (Landw. Versuchsst. Bd. 66, blz. 285, 1907)

heden op geen der gronden gebleken is een stikstofmeststof te zijn waaruit de mosterd de noodige stikstof putten kan ¹⁾).

Wat het product der zure omzetting van cyaanamide n.l. het ureum betreft, zoo verwijzen wij naar eene door een onzer vroeger genomen proef op haver in zandgrond, waarbij ureum uitstekend gewerkt heeft en welks werking minstens op één lijn kon gesteld worden met zwavelzuren ammoniak ²⁾. LÖHNIS, die in zijne eerste publicatie ³⁾ meende te constateeren dat er bacteriën zijn die direct het calciumcyanamide in ammoniak omzetten, komt door een later onderzoek ⁴⁾ tot het resultaat dat vóór het intreden der bacteriewerking eerst eene chemische omzetting van het cyaanamide in ureum plaats grijpt door het koolzuur van den grond ⁵⁾ en daarna eerst ammoniakvorming uit het ureum plaats vindt.

Met een monster goede en oude, omgezette kalkstikstof namen wij in 1911 nog een bemestingsproef op mosterd in cilinders van gewapend beton, zooals deze meermalen door een onzer zijn beschreven. ⁶⁾

De bodem bestond uit een bovenlaag van 20 c.M. humeuzsand dat nog niet in cultuur geweest was, de ondergrond (80 c.M.) uit geel heidezand. De grondbemesting uit patentkali, thomasslakkenmeel en koolzure kalk naar resp. 400, 500 en 1000 K.G. per H.A. Vergeleken werd voorts met eene stikstofbemesting als chilisalpeter en zwavelzuren ammoniak naar 450 K.G. chilisalpeter per H.A. Alle cilinders waren in duplo aangelegd.

De grondbemesting, benevens de beide kalkstikstofmeststoffen, werden op 27 Maart uitgestrooid en licht ondergewerkt. De zwavelzure ammo-

¹⁾ De werking van Dicyaandiamidin (Guanylureum) werd o. a. ook nagegaan door STUTZER en REIS. Journal f. Landwirtschaft, Bd. 58, Heft 1. Zij kwamen tot de conclusie dat het amidin als plantenvoedingsstof niet in aanmerking komt en konden slechts eene zwakke werking constateeren bij ricinus en mais. Voorts constateerden zij dat het op de kiemkracht en het kiemvermogen een nadeeligen invloed uitoefent; dit laatste komt niet met onze waarnemingen overeen.

²⁾ PEROTTI (Chem. Ztg. No 41, p. 497, 1908) nam proeven met het zwavelzure en zoutzure zout van het dicyaandiamidine op tarwe, mais, klaver en mosterd. Hij constateerde dat kieming slechts mogelijk was, wanneer de hoeveelheid van het zout niet hooger is dan 1 pct. In een normalen grond werken matige hoeveelheden niet schadelijk.

De werking van het dicyaandiamidin is in zoover van belang omdat POLLACCI voorslaat kalkstikstof met zwavelzuur te behandelen (en daarop een patent nam) ten einde de bijtende en giftige werking te vernietigen. JONA, Zftf. f. angew. Chemie, blz. 1091, 1908, constateerde dat zich daarbij dicyaandiamidine vormt.

³⁾ Dr. SJOLLEMA en Dr. J. C. DE RUYTER DE WILDT, Proeven over omzettingen in en werking van stalmest, Verslagen van landbouwk. onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1907, No. 1, blz. 21.

⁴⁾ Zentralbl. f. Bact., Bd. 14, 1905.

⁵⁾ Idem Bd. 22, 1908.

⁶⁾ Waarschijnlijk moet hierbij niet aan eene koolzuur- maar aan eene kolloidale werking van den grond gedacht worden (d. R. d. W en B.)

⁷⁾ Zie o. a. de publicaties van SJOLLEMA en DE RUYTER DE WILDT, „Proeven over omzettingen in en werking van stalmest.” Het monster goede kalkstikstof was 1130 K van blz. 102; het monster omgezette kalkstikstof was M 992 van blz. 100.

niak tegelijk met den zaai op 19 April. De chilisalpeter werd in 3 maal in oplossing als overbemesting gegeven en wel op 13 Mei, 1 Juni en 10 Juni.

Per cilinder waren na dunning ten slotte 45 mosterdplanten aanwezig.

De opkomst van den mosterd op de cilinders met frissche kalkstikstof was duidelijk slechter dan die op de overige cilinders hoewel de kalkstikstof ruim drie weken voor den zaai was aangewend.

Op de cilinders welke met omgezette kalkstikstof waren bemest, waren gedurende het grootste deel van den groei de bekende vergiftigingsverschijnselen van het dicyaandiamide te constateeren (witte bladranden) Ook op de cilinders met zwavelzure ammoniak bemest, waren in den beginne de planten niet zeer fleurig.

Overigens valt te bemerken dat verreweg het grootste deel der groei-periode zich kenmerkte door een overal heerschende buitengewone droogte waaraan door besproeiing eenigszins tegemoet werd gekomen.

De mosterd werd den 1sten September geoogst, waarbij de volgende resultaten werden verkregen.

Tabel XXVIII.

Bemesting.	No.	Korrel.	Stroo.	Totaal.	Gemiddeld totaal.	Oogst vermeerdering	Verhouding.
geen stikstof .	55	18,5 gr.	44,6 gr.	63,1 gr.	56,35 gr.		
	59	14,9 ..	34,7 ..	49,6 ..			
chilisalpeter .	37	31,0 ..	70,3 ..	101,3 ..	109,55 ..	53,20 gr.	100
	58	34,5 ..	81,3 ..	117,8 ..			
zwav. ammo- niak	50	29,4 ..	75,6 ..	105,0 ..	88,10 ..	31,75 ..	60
	57	22,5 ..	48,7 ..	71,2 ..			
frissche kalk- stikstof . . .	39	22,2 ..	57,5 ..	79,7 ..	74,40 ..	18,05 ..	34
	47	20,9 ..	48,2 ..	69,1 ..			
omgezette kalkstikstof.	38	16,0 ..	43,3 ..	59,3 ..	59,55 ..	3,20 ..	6
	49	17,3 ..	42,5 ..	59,8 ..			

Hoewel de overeenstemming tusschen de parallelcilinders beter had kunnen zijn, volgt toch zeer duidelijk uit deze proefneming het groote verschil in werking tusschen de frissche en de omgezette kalkstikstof. ¹⁾ Bij deze laatste bedroeg de voedende kracht der kalkstikstof juist zooveel als het nadeel der giftwerking waardoor een

¹⁾ Een zelfde resultaat werd verkregen door GERLACH, Deutsche landw. Presse, blz. 885, 1911 en eveneens door BRIOUX, Ann. de la science agron. blz. 241, 1910.

oogst verkregen werd evengroot als bij de niet met stikstof bemeste planten. De verhoudingscijfers tusschen de frissche kalkstikstof, den zwavelzuren ammoniak en het chilisalpeter zijn overigens van beperkte nauwkeurigheid. Het komt ons voor dat zoowel cilinder 57 als 47 een te lage opbrengst heeft gegeven; dit verandert echter geenszins de conclusie betreffende het verschil in werking der beide kalkstikstofmesten.

In 1912 hebben wij (Dr. D. Mol en één onzer) deze proef wederom op dezelfde wijze genomen op boekweit. De grondbemesting bestond nu uit patentkali en thomasslakkenmeel naar resp. 300 en 500 K.G per H.A. De hoeveelheid stikstof kwam overeen met eene bemesting van 425 K.G. chilisalpeter per H.A. De nieuwe kalkstikstof bevatte 13,75 pct. stikstof met 13,3 pct. cyaanamidestikstof; de oude omgezette kalkstikstof bevatte 9,75 pct. stikstof terwijl geen cyaanamidestikstof meer aanwezig was. De grondsoort was dezelfde en had de proef in gelijksoortige moniercilinders plaats.

De meststoffen werden 8 à 10 dagen voor den zaai licht ondergebracht, alleen de chilisalpeter werd gedurende den groei in drie maal in oplossing als overbemesting gegeven. Gezaaid werd 23 Mei in gesloten stand zoowel op als om de cilinders. Per cilinder bleven ten slotte na dunning 41 boekweitplanten staan. Er werd 27 September geoogst waarbij de volgende opbrengsten aan luchtdroge massa werden verkregen.

Tabel XXIX.

Stikstofbemesting.	No. der cil.	Opbrengst in grammen.			Gemiddelde opbrengst in grammen.	Totale hoeveelheid opgenomen stikstof in grammen.	Zaad-opbrengst in pct. van het totaal.
		Zaad.	Stroo + kaf.	Totaal.			
geen stikstof	16	14,5	22,0	36,5	38,45	0,414	35,0
	30	14,7	25,7	40,4			
oude kalkstikstof	10	16,9	27,4	44,3	39,25	0,455	35,8
	15	11,2	23,0	34,2			
nieuwe kalkstikstof.	9	43,1	59,3	102,4	104,50	1,182	42,1
	14	44,9	61,7	106,6			
zwavelzure ammoniak.	18	60,5	95,3	155,8	155,50	1,602	39,1
	29	61,2	94,0	155,2			
chilisalpeter	19	65,0	85,7	150,7	142,35	1,644	43,0
	27	57,4	76,6	134,0			

De boekweit op de met oude kalkstikstof bemeste cilinders 10 en 15 toonde reeds op 5 Juni, toen de planten nog slechts de kiembladeren hadden, vergiftigingsverschijnselen in den vorm van witte en later afstervende bladranden. Dit verschijnsel is de geheele groei-periode zoo gebleven en toont het oogstresultaat dan ook dat door de oude kalkstikstof geen oogstvermeerdering is verkregen. De minder goede overeenstemming der parallellen is door de vergiftiging alleszins verklaarbaar. De nieuwe, frissche kalkstikstof daarentegen leverde een flink gezond gewas en hoewel de werking achter bleef bij die van zwavelzuren ammoniak en chilisalpeter werd toch tegenover de stikstofvrije bemesting een nagenoeg drievoudige opbrengst verkregen. De opbrengst van cilinder 27 is vermoedelijk, door overigens onbekende oorzaak, te laag.

Ook deze proefneming toont dus op fraaie wijze welk een enorm verschil er is in de werking tusschen frissche kalkstikstof die de stikstof als cyaanamide bevat en oude, gelagerde kalkstikstof waarvan het cyaanamide in dicyaandiamide is omgezet.

Voor eenige weerkundige waarnemingen tijdens de proefnemingen op circa 10 M. afstand ervan gedaan, zij wederom naar het aanhangsel verwezen.

Wij hebben dus gezien dat bij het bewaren van kalkstikstof onder bepaalde omstandigheden vorming van dicyaandiamide kan intreden; dat deze omstandigheden gemakkelijk zich in de praktijk kunnen voordoen en dat de ondervinding geleerd heeft dat ook werkelijk in de praktijk zich gevallen hebben voorgedaan, waarbij van dergelijke omgezette kalkstikstof sprake was.

Ofschoon deze gevallen geenszins een beeld kunnen geven aangaande het al of niet veelvuldig daarvan voorkomen, kwam het ons voor dat het bij aankoop van kalkstikstof gewenscht is, waarborgen te ontvangen dat de stikstof in deze meststof in den cyaanamidevorm aanwezig is. Dit is te bereiken door, naast eene garantie van het stikstofgehalte, een kwaliteitseisch te stellen betreffende den vorm, waarin de stikstof aanwezig moet zijn, om te voldoen aan eene levering onder den naam van kalkstikstof; een eisch dus in volkomen denzelfden zin als thans reeds gesteld wordt voor de oplosbaarheid van het phosphorzuur in thomasslakkenmeel.

Weliswaar blijkt uit de door ons aangehaalde literatuur dat sommige onderzoekers gunstige resultaten verkregen met betrekking tot de bemestingswaarde van het dicyaandiamide maar in elk geval is ook gebleken dat de werking dezer stof in het algemeen achter staat bij die der cyaanamidestikstof, hoewel het niet onmogelijk schijnt dat onder invloed van zeer bepaalde omstandigheden als aard van den bodem en soort van cultuurgewas, vochttoestand van den grond, weersomstandigheden enz. dicyaandiamide voor de plantenvoeding in aanmerking kan komen.

Toen dan ook door het College van Directeuren der Rijkslandbouwproefstations de eischen voor de kwaliteit der verschillende handelsmeststoffen moest worden vastgesteld, heeft een onzer zich in verbinding gesteld met de „Verkaufsvereinigung für Stickstoffdünger“ te Berlijn om te trachten het daarheen te leiden dat kalkstikstof in ons land verkocht worde met de stilzwijgende bepaling dat een bepaald percentage van de totaalstikstof als cyaanamidstikstof in deze meststof aanwezig zal zijn. Na schriftelijke en mondelinge uiteenzetting werd als resultaat verkregen dat de volgende bepalingen ten opzichte van de kalkstikstof zullen gelden :

1°. onder kalkstikstof en stikstofkalk is te verstaan ruw calciumcyaanamide ;

2°. het gehalte aan stikstof moet 12.0 pct. bedragen (tenzij een ander gehalte is gegarandeerd) ;

3°. van de totaal aanwezige stikstof moet minstens 70 pct. gebonden zijn als calciumcyaanamide (met eene speling van 5 pct).

Hoewel deze bepalingen onsiniens nog voor verbetering vatbaar zijn is reeds een stap in de goede richting gedaan. Het is n.l. onze overtuiging dat een kwaliteitseisch als sub. 3 omschreven nog niet voldoende een frissche koopwaar garandeert en deze eisch gevoegelijk hooger gesteld zoude kunnen worden, zonder maar eenigszins eene belemmering voor de fabricage mede te brengen. Immers dicyaandiamide komt in versche goede kalkstikstof niet voor (Caro) en zoude in de toekomst ook blijken dat in de praktijk de omzetting tot dicyaandiamide zoo snel verloopt dat eene hoogere eisch een beletsel is, dan zoude deze meststof dermate minder gewenschte eigenschappen bezitten, dat zij toch nooit in den tegenwoordigen vorm naar onze meening haar standpunt als aanbevelenswaardige stikstofmeststof zoude kunnen handhaven.

Er is ten slotte nog een punt waarop wij de aandacht willen vestigen en wel het mogelijk gehalte aan carbide.

Het schijnt zoo nu en dan voor te komen dat vermoedelijk door minder gewenschten gang in het bereidingsproces, de kalkstikstof een niet onbelangrijk gehalte aan calciumcarbide kan bevatten.

Wij ontvingen in 1908 van den Rijkslandbouwleeraar voor Zeeland een monster kalkstikstof met 14,2 pct. stikstof, waarvan circa 92 pct. aanwezig was als calciumcyaanamide. Het totaal gehalte aan kalk was 64,4 pct.; in verdund zoutzuur onoplosbaar (hoofdzakelijk kool) was 13,4 pct.

Bij bevochtiging met water en zachte verwarming ontwikkelde echter het monster in zoodanige hoeveelheid acetyleen dat het ontwijkende gas was aan te steken. Bij eene kwantitatieve bepaling van

het ontwikkelde acetyleen kon hieruit een carbidegehalte berekend worden van 2,7 pct. ¹⁾

Hoewel nu uit verschillende onderzoeken gebleken is dat een eenigszins hooger gehalte aan carbide van geen beteekenis is voor de bemestingswaarde dezer stof, mede met het oog op de reeds bestaande wenschelijkheid de kalkstikstof geruimen tijd vóór den zaai aan te wenden ²⁾, is hieraan een ander groot nadeel verbonden n.l. dat het bewaren en het transport eener dergelijke meststof een groot gevaar kan opleveren. Zeer duidelijk is dit gevaar onlangs aan den dag gekomen waar een schip, geladen met kalkstikstof, tenonder is gegaan, doordat bij het zoeken naar een muizengat, met gebruikmaking van licht, het zich uit de scheepslading ontwikkeld hebbende acetyleen tot eene ontploffing aanleiding heeft gegeven met het, alom in de nieuwsbladen opgenomen, treurige gevolg, dat verlies aan schip en menschenlevens te betreuren is geweest ³⁾. Wij willen er echter dadelijk op wijzen dat dergelijke abnormale gehalten aan calciumcarbide uitzonderingen schijnen te zijn, die bij goed geleide fabricage ook niet behoeven voor te komen.

De onderzoeken omtrent kalkstikstof en hare omzettingsproducten worden voortgezet.

1) AEBY onderzocht een monster kalkstikstof dat 3,4 pct. calciumcarbide bevatte, Chem. Ztg. blz. 145, 1909 en Bull. Soc. Chim. Belg. 24, blz. 7, 1910; VON FEILITZEN trof in een monster zelfs 5,4 pct. calciumcarbide aan, Chem. Ztg. blz. 264, 1909.

2) Zie o. a. SJOLLEMA en DE RUYTER DE WILDT, Versl. v. landb. onderzoeken der Rijkslandbouwproefstations, Deel II, 1907; HASELHOFF, Landw. Versuchsst. 68, blz. 189, 1908; VON FEILITZEN, Deutsche landw. Presse, 36 blz. 327, 1909.

3) VON FEILITZEN, Chem. Ztg. blz. 581, 1912.

A A N H A N G S E L.

Weerkundige waarnemingen gedurende de cultuurproeven in 1911 en 1912
vermeld op blz. 81, 112 en 113.

Dekaden.	Gemiddelde temperatuur in gr. C.			Gemid- delde max. temp. in gr. C.	Gemid- delde min. temp. in gr. C.	Gemid- delde relatieve vochtig- heid van de lucht in pct.	Gemid- delde bewol- king (0—10).	Totale hoeveel- heid neer- slag in mM.	Aantal etmalen, 8a—8a, waarop voorkwam	
	8 u.	2 u.	7 u.						$\geq 0,1$ mM.	$\geq 1,0$ mM.
1911.										
1—10 April	3,5	6,8	3,8	8,4	1,0	81	5,8	8,0	6	2
11—20 „	8,2	13,2	9,1	13,7	4,3	72	3,9	1,9	1	1
21—30 „	9,9	12,9	9,7	14,9	6,2	75	5,8	14,3	4	3
1—10 Mei	11,6	16,8	12,5	16,4	6,6	69	3,3	11,2	2	2
11—20 „	14,5	18,7	14,0	20,8	10,7	77	5,8	28,8	5	3
21—31 „	15,5	20,9	17,5	20,5	11,1	69	4,0	4,0	3	1
1—10 Juni	18,6	22,4	17,8	24,5	12,4	65	2,6	1,0	1	1
11—20 „	13,9	17,3	14,4	18,2	8,7	75	5,7	19,3	7	4
21—30 „	14,5	16,1	15,3	18,5	11,5	83	7,6	36,4	7	5
1—10 Juli	17,5	21,1	18,1	21,8	11,5	68	2,5	2,5	4	1
11—20 „	17,9	21,0	17,9	21,4	12,9	72	3,9	0,0	0	0
21—31 „	23,0	27,9	23,9	29,9	17,0	62	2,6	1,1	2	0
1—10 Aug.	21,8	27,2	22,4	27,4	15,5	62	1,7	4,8	1	1
11—20 „	20,8	25,7	21,2	27,2	16,0	58	2,9	1,7	1	1
21—31 „	18,1	23,3	18,6	24,3	13,9	74	3,7	8,3	3	1
1912.										
11—20 Mei	12,8	17,3	13,5	18,6	8,9	77	4,8	11,4	5	4
21—31 „	12,5	16,6	13,2	17,3	8,0	73	4,3	10,8	4	2
1—10 Juni	14,4	17,3	14,5	19,4	10,2	81	6,2	45,3	10	10
11—20 „	15,1	19,0	16,7	20,3	11,6	78	5,8	43,9	8	6
21—30 „	17,2	21,0	17,5	22,0	12,3	75	3,8	10,3	6	2
1—10 Juli	17,1	20,8	18,5	21,3	12,7	77	5,6	9,3	6	4
11—20 „	21,5	26,1	22,4	27,7	15,5	65	2,3	5,4	2	2
21—31 „	17,9	22,0	18,7	23,1	14,0	74	4,9	18,6	4	4
1—10 Aug.	15,4	19,0	15,6	19,9	12,1	75	4,1	12,6	5	1
11—20 „	13,8	16,2	14,5	17,9	10,9	84	6,6	41,8	7	7
21—31 „	14,2	16,6	14,1	17,7	11,4	88	8,0	98,7	10	9
1—10 Sept.	12,8	14,8	11,9	15,7	9,8	88	7,2	53,8	8	7
11—20 „	11,6	14,8	11,6	15,5	8,9	88	6,5	28,9	4	2
21—30 „	8,7	14,6	10,8	15,3	6,1	80	3,1	2,1	2	1

Cyanamid, Dicyandiamid und Kalkstickstoff.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen).

Mit diesen Versuchen, welche eine Fortsetzung bilden von früheren Untersuchungen die von Einem der Unsrigen ausgeführt wurden, beabsichtigten wir den Eigenschaften der genannten Körper näher zu treten, denn die verschiedenen Widersprüche welche sich in den vielen Verhandlungen über Wirkung und Umsetzung des Kalkstickstoffes vorfinden, zeigen deutlich dass noch mehrere unbekannte Faktoren ihren Einfluss gelten lassen.

Wir berührten nur die chemische Seite der Frage denn, obwohl einzelne Untersucher die Umsetzung des Kalkstickstoffes als eine rein Bacteriologische betrachten, sind wir der Meinung dass der Beweis dafür nicht geliefert ist und die Berücksichtigung der chemischen Umwandlungen mindestens gleich viel Interesse beanspruchen dürfte.

Wir arbeiteten mit reinem Cyanamid und Dicyandiamid aus Kalkstickstoff hergestellt.

Cyanamidherstellung. Aus einer wässrigen Kalkstickstofflösung wurde der Cyanamidstickstoff mit CuCl_2 und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und erst auf Porzellanteller, nachher im Trockenschrank bei $100\text{--}105^\circ \text{C}$. getrocknet. Das fein geriebene trockene Pulver wurde in Aether suspendiert und unter Wasserkühlung trockenes H_2S -gas durchgeleitet bis kein H_2S mehr aufgenommen wurde. Die aetherische Lösung wurde durch trockene Luft verdampft, und das schon sehr reine Cyanamid aus Aether umkristallisiert; die Ausbeute war circa 85 pct. vom in Kalkstickstoff anwesenden Gesamtstickstoff.

Quantitative Bestimmung des Cyanamids. In Lösungen von reinem Cyanamid oder wenigstens solche welche keine Stoffe enthalten die die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigen (wie z. B. freien Kalk und Chloriden), wurde mit Silbernitrat in Gegenwart von Ammoniak präzipitiert, der Niederschlag ausgewaschen mit Wasser, Alkohol und Aether, bei $105\text{--}110^\circ \text{C}$. getrocknet und gewogen. Der Einfluss von der Konzentration und Ammoniakmenge und Präzipitation in wässriger oder Alkohol-wässriger Lösung wurde nachgegangen. (Tabelle I).

Das Silbersalz hat eine konstante Zusammensetzung wie deutlich aus den vielen Zahlen hervorgeht. Die Uebereinstimmung mit der Perottischen Titriermethode ist ausgezeichnet. Auch stimmten die Resultate genau mit einer für reiner Cyanamid-Lösungen von uns ausgedachten Methode überein, die dadurch gekennzeichnet ist dass man bei der Reaktion



die frei gekommene Salpetersäure, ohne abfiltrieren, in der Lösung mittels Phenolphthaleine als Indikator titriert.

Bei der Kalkstickstoffuntersuchung ist die Perottische Methode nicht anwendbar; auch unsre Methode, bei der das Silbersalz gewogen wird, zeigt dann keine genauen Resultate; der Stickstoffgehalt ist etwas zu niedrig dadurch dass der freie Kalk störend wirkt. Auch wenn Chloriden anwesend sind ist immer etwas Chlorsilber im Niederschlag. Der Stickstoffgehalt entspricht aber mit sehr guter Uebereinstimmung dem Cyanamidgehalt.

Wir führten die Analyse folgenderweise aus:

4 gr. fein zerriebener Kalkstickstoff wurde während 1 Stunde im Rotierapparat mit Wasser geschüttelt, darnach liessen wir die Lösung 24 Stunden stehen, filtrierten nach kräftigem Schütteln ab und fügten zu 50 cc. (= 0.2 gr. Substanz) 2 cc. 10 pct. NH_3 und 25 oder 30 cc $\frac{\text{N}}{10}$ AgNO_3 . Wir liessen die Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, filtrierten den Niederschlag des Silbersalzes ab, wuschen gut aus und destruierten das noch feuchte Filter nach Zufügung von 10 cc. 50 pct. H_2SO_4 , 0,6 gr. Hg. und 20 cc. eines Gemisches von 1 L. Schwefelsäure vom S.G. 1.84 und 200 gr. P_2O_5 .

Wenn nicht zuerst verdünntere Schwefelsäure zu dem Silbersalz gegeben wurde, trat öfters heftige Zersetzung unter Feuererscheinung ein, wodurch das Resultat fehlerhaft beeinträchtigt wurde.

Die Fragen, welche wir uns vorlegten, waren diese:

Ist reiner Cyanamid, trocken aufgehoben, beständig?

Nach 2 jährigem Aufheben war der Gehalt von 98,1 pct. nur bis 94,1 pct zurückgegangen (Tabelle II).

Wie verhalten sich verdünnte, wässerige Cyanamidlösungen beim Abschluss und Zutritt des Sonnenlichtes?

Experimentiert wurde mit $\frac{1}{4}$ und 1 pct. Lösungen. Der Versuch dauerte $1\frac{1}{4}$ Jahr. Eine $\frac{1}{4}$ pct. Lösung war in beiden Fällen beständig. Eine 1 pct. Lösung zeigte in beiden Fällen einen geringen Rückgang, welche im Lichte etwas grösser aber immer noch unbedeutend war. Die Konzentration hatte demnach auch einen Einfluss auf die Umsetzung (Tabelle III).

Welchen Einfluss übt die Temperatur aus auf die Umsetzung von Cyanamid in wässriger Lösung?

Gebraucht wurde eine circa $\frac{1}{2}$ pct Lösung. Als Temperaturen wurden gewählt Zimmertemperatur, 40° C. und 60° C. Der Versuch dauerte ungefähr $1\frac{1}{2}$ Monate. Bei Zimmertemperatur trat fast keine Umsetzung ein, bei 40° C. wohl und bei 60° C. war die Umsetzung noch viel schneller (Tabellen IV und V).

Eine 2 pct. Lösung (5 cc) über Schwefelsäure eingeengt war nach 9 Tage trocken. Die Masse enthielt noch 90,4 pct. der ursprünglichen Cyanamidmenge.

Dieselbe Lösung (5 cc.) während 40 Min. am Rückflusskühler gekocht enthielt noch im Mittel 91,2 pct. des Cyanamids.

Dieselbe Lösung (5 cc.) auf dem Wasserbade gerade zur Trockne verdampft war ganz in Dicyandiamid umgesetzt.

Wie verhalten sich verdünnte, wässrige Cyanamidlösungen in verdünnten, neutralen Salzlösungen von gleicher Normalität?

Experimentiert wurde mit $\frac{1}{2}$ pct. Cyanamid in $\frac{N}{50}$ Salzlösungen von NaCl, NH_4Cl , CaCl_2 , 6Aq, KCl, NaNO_3 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und CaCO_3 (suspendiert).

Der Versuch dauerte fast 3 Jahre. Die Resultate sind in Tabelle VI niedergelegt. Die Umsetzungen waren im allgemeinen sehr unbedeutend, nur CaCO_3 und später auch CaCl_2 verursachten eine grössere Umsetzung. Das eine alkalische Reaktion die Ursache ist, ist nicht wahrscheinlich (vergleiche den Versuch mit geringen Mengen von Alkali). Es wurde Dicyandiamid gebildet. Bei den Analysen zeigte sich eine Herabdrückung des N-gehaltes des Silbersalzes durch die Anwesenheit der Chloriden.

Welchen Einfluss üben die Alkaliphosphate aus auf verdünnte Cyanamidlösungen?

Dieser Versuch wurde in gleicher Weise ausgeführt mit $\frac{1}{2}$ pct. Cyanamidlösung in $\frac{N}{50}$ Lösungen von KH_2PO_4 , K_2HPO_4 und K_3PO_4 und dauerte 7 Monate. Die Vergleichslösung und die mit KH_2PO_4 änderten sich nicht. Die Lösung mit K_2HPO_4 und noch mehr die mit K_3PO_4 bildeten Dicyandiamid. Die alkalische Reaktion der letzteren Lösung wird wohl die Umsetzung hervorgerufen haben (Tabelle VII).

Wie verhalten sich verdünnte Cyanamidlösungen gegenüber Säuren und Basen von gleicher Normalität?

Experimentiert wurde mit $\frac{1}{2}$ und 1 pct. Cyanamidlösungen in $\frac{N}{50}$ Lösungen von H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , NH_4OH , NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Der Versuch dauerte nur 2 Monate weil der Cyanamid sich schnell umsetzte. Die Resultate sind in den Tabellen VIII und IX niedergelegt. Die saure Umsetzung war bei den verschiedenen Säuren und in den beiden Konzentrationen ungefähr gleich; es wurde Harnstoff gebildet. In den alkalischen Lösungen war die Umsetzung durch NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stärker wie durch NH_4OH . Auch war die Umsetzung in der 1 pct. Lösung stärker wie in der $\frac{1}{2}$ pct. Lösung; es wurde Dicyandiamid gebildet. Auch weitere Versuche zeigten dass die Umsetzung durch Basen intensiver ist wie durch Säuren und dass Kalk schneller umsetzt wie Ammoniak. Weiter zeigten die Versuche dass mehr die Konzentration als die Menge der Basen und Säuren von Einfluss ist. Eine sehr schwache Säure (Kohlensäure) übte nach 1 Monat noch fast keinen Einfluss aus.

Kann Cyanamid polymerisiert werden durch Oberflächewirkung?

Da im Jahre 1908 gerade eine Verhandlung von KAPPEN über dieses Thema erschien, haben wir die schon geplanten Versuche nicht alle ausgeführt und ihm das Terrain überlassen. Wir wiederholten nur den Versuch mit Glassand weil uns die Resultate fremd vorkamen. Wir haben zeigen können dass die Umsetzung durch Alkali vom Glassand hergerührt haben muss; reiner Quarzsand rief keine Umsetzung hervor (Tabellen X und XI). Es wurde beim Glassand Dicyandiamid gebildet. Hätte Oberflächewirkung statt gefunden so würde sich, wie andere Forscher zeigten, Harnstoff gebildet haben müssen.

Wir machten einen Kulturversuch mit Buchweizen auf humosem Sandboden über die von SUTZER erwähnte fordernde Wirkung des Eisenoxyds (Raseneisenstein) auf die Umsetzung des Cyanamidstickstoffes. Bei unsrem Versuche blieb aber die Zufügung der Eisenerde ohne Resultat; keine Ernteerhöhung trat ein (Tabelle XII).

In Bezug auf Oberflächewirkung wäre es gewünscht, eventuelle enzymatische Umsetzungen zu studieren, den verschiedenartige Gift- und nicht-Giftäusserungen bei der Düngung mit Kalkstickstoff könnte so vielleicht auch näher getreten werden.

Quantitative Bestimmung des Dicyandiamids.

Es wurde eine Methode zur Bestimmung des Dicyandiamids ausgearbeitet, welche eine für die meisten Zwecke genügende Genauigkeit besitzt. Das Prinzip beruht auf die Umsetzung des Dicyandiamids in Guanylarnstoff unter Einfluss von Säuren, wobei sich zeigte dass Salpetersäure dafür ungeeignet ist. Die verschiedenen Versuche sind im Texte und weiter in Tabelle XIII niedergelegt. Der gebildete Guanylarnstoff wird mit einer alkoholischer Pikrinsäurelösung gefällt, abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der Schmelzpunkt des Pikrates liegt bei 255° C (uncorr.). Die Löslichkeit des Pikrates wurde bei 19° C in Wasser und in Alkohol von 96 pct. bestimmt. In 50 cc. Wasser lösen sich 0,0145 gr., in 50 cc. Alkohol 0,0240 gr. auf.

An der Hand dieser Methode wurde die Umsetzung des Dicyandiamids durch Säuren quantitativ nachgegangen. Da die anwesende Säure am gebildeten Guanylarnstoff gebunden wird, kann bei reinem Dicyandiamid die Umsetzung auch quantitativ verfolgt werden durch Titration der verbrauchten Säure.

Die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Schwefelsäure und eine organische Pflanzensäure, Citronensäure, verfolgt.

Die Resultate sind in Tabelle XIV angegeben. Der Versuch dauerte fast 2 Jahre. Ohne Zufügung von Säure blieb die wässrige Dicyandiamidlösung unverändert. Schwefelsäure und auch Citronensäure brachten eine Umsetzung zustande. Ein höherer Säuregrad beschleunigt die Umsetzung. Die Umsetzung verläuft bei einem Säureüberschuss quantitativ.

Nach diesen Versuchen wurden die Umsetzungen, welche in verdünnten und konzentrierten Kalkstickstofflösungen stattfinden, nachgegangen.

Experimentiert wurde zuerst mit Lösungen von Kalkstickstoff und Stickstoffkalk welche dargestellt waren durch Schütteln von 4 gr. des Stoffes in 1 L. Wasser. Der Kalkstickstoff enthielt 17,45 pct. Totalstickstoff und 16,93 pct. Cyanamidstickstoff; der Stickstoffkalk 16,45 pct. Gesamtstickstoff und 14,43 pct. Cyanamidstickstoff.

Der Versuch dauerte 188 Tage. Der Cyanamidstickstoffgehalt, beim Anfang auf 100 gestellt, zeigte an den verschiedenen Analysetagen die Resultate welche in Tabelle XV wiedergegeben sind. Die Alkalität der Lösungen (in 10 cc.) war beim Anfang des Versuches 6,2 c.c. und $5,5 \text{ cc. } \frac{\text{N}}{10}$. Der Gehalt an Ammoniakstickstoff war beim

Anfang (in 50 cc.) 0,7 cc. und $0,35 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{10}$. Der Ammoniakgehalt wurde durch Destillation mit MgO bestimmt; Cyanamid und Dicyandiamid bilden dabei keinen Ammoniak. Bei den Umsetzungsversuchen war reichlich Dicyandiamid gebildet worden.

In konzentrierteren Kalkstickstofflösungen verläuft die Umsetzung sehr viel schneller.

In den vielen Jahren in welchen wir mit Kalkstickstoff experimentiert haben, konnte nur einzelne Male constatirt werden dass bei Anwesenheit von wenig Wasser reichliche Ammoniakentwicklung eintrat: die Ursache dieser eigentümlichen Erscheinung konnte nicht festgestellt werden. Hohe Konzentration des Stickstoffes scheint aber jedenfalls dabei nötig zu sein. Auch die weiteren Versuche welche die Umstände der Ammoniakbildung nachgehen sollten, haben keine Erklärung für diese Erscheinung gegeben.

Wir haben uns für die Umsetzungen des Kalkstickstoffes den folgenden weiteren Fragen zugewandt.

Welche Umsetzungen treten in Kalkstickstoff (Stickstoffkalk) auf wenn die Proben in gut verschlossenen Flaschen aufgehoben werden?

Wir benutzten dazu 2 Proben Kalkstickstoff und 5 Proben Stickstoffkalk.

Der Gesamtstickstoffgehalt wurde durch Verbrennung mit Phosphorschwefelsäure und Quecksilber bestimmt; die Meinung MONNIER's, dass nur die Salicylsäuremethode gute Resultate liefert, wurde nicht bestätigt. (Tabelle XVI). Der Cyanamid- und Ammoniakgehalt wurde, wie von uns angegeben, bestimmt. Die Proben wurden ein ganzes Jahr aufgehoben; die Analyseresultate sind in Tabelle XVII und teilweise in Tabelle XVIII wiedergegeben. Nur bei 2 Proben (Stickstoffkalk) sind Umsetzungen von einiger Bedeutung eingetreten. Es waren gerade die Proben mit dem niedrigsten Stickstoffgehalte. Vermutlich hatten diese zwei Proben schon vor dem Versuche genügend Wasser aufgenommen um die Umsetzung fortschreiten zu lassen (alle Proben waren von Landwirten an die hiesige Versuchsstation eingesandt worden).

Jedenfalls zeigt dieser Versuch dass es Umstände giebt wobei auch Umsetzung eintritt obwohl in gut verschlossenen Flaschen aufgehoben wird.

Weiter haben wir 1 Probe Kalkstickstoff und 5 Proben Stickstoffkalk in feuchter Atmosphäre aufbewahrt zur Beantwortung der Frage:

Wie beeinflusst die Feuchtigkeit die Umsetzung?

Die Anordnung des Versuches ist auf Seite 92 angegeben, A und B sind Gefässe mit titrierter Schwefelsäure; die Glasbedeckung ermöglichte keinen, vollkommenen Abschluss, dadurch wurde in der Schwefelsäure nicht aller verlorengegangener Stickstoff zurückgefunden.

PRIANICHNIKOW fand bei einem dergleichen Versuche auch nicht allen Stickstoff in der Schwefelsäure wieder, was jedenfalls auch wohl auf mangelhafter Absperrung zurückzuführen ist.

Nach 16 Tagen waren die Proben Stickstoffkalk schon erhärtet, der Kalkstickstoff dagegen lose und stark aufgeschwollen; das blieb so bis am Ende des Versuches nach 266 Tagen. Die Gewichtszunahmen, Stickstoffverluste und der Feuchtigkeitsgrad sind in Tabelle XIX wiedergegeben. In der Schwefelsäure wurde circa $\frac{1}{5}$ Teil des verlorenen Stickstoffes zurückgefunden. In Tabelle XX ist angegeben wieviel löslicher Stickstoff, Cyanamid- und Ammoniakstickstoff nach diesen 266 Tagen in den Proben anwesend waren. Wo Anfangs fast aller Stickstoff als Cyanamid anwesend war, zeigt Tabelle XX dass bei allen Proben Stickstoffkalk nur noch sehr wenig Cyanamid vorhanden war, beim Kalkstickstoff dagegen noch circa 74 pct. des löslichen Stickstoffes was allerdings auch einen Rückgang von etwa 20 pct. bedeutet (diese Probe hatte auch am wenigsten Feuchtigkeit zu sich genommen). Bei allen Proben hatte sich hauptsächlich Dicyandiamid gebildet.

Welche Rolle spielt bei den Umsetzungen die Kohlensäure?

Zuerst wurden eine Probe Stickstoffkalk und eine Probe Kalkstickstoff während 222 Tagen in einem Exsiccator mit trockenem Kohlensäuregas (öfters erneuert) gestellt; daneben wurde von diesen Proben eine Menge ganz trocken, ohne Kohlensäure, hingestellt.

Die Proben blieben lose und von pulfriger Beschaffenheit.

Die Gewichtszunahme (auf 30 Gr.) war beim Kalkstickstoffe 1,88 Gr., beim Stickstoffkalk 1,55 Gr. Die Aenderungen in der Stickstoffzusammensetzung sind in Tabelle XXI wiedergegeben. Die Tabelle zeigt dass die Umsetzung bei beiden Proben *von keiner Bedeutung war* und, weil die Proben nicht vorher getrocknet waren, von einer geringen Menge Feuchtigkeit (eventuell aus vorhandenem Calciumhydroxyd), welche vom Anfang an vorhanden war, herrührte.

Aus diesen Versuchen ging schon hervor dass für die Umsetzung Feuchtigkeit und nicht die Kohlensäure verantwortlich gestellt werden muss.

Wir haben diese Sache weiter verfolgt und dafür eine Versuchsordnung gewählt wie das Schema auf Seite 96 angiebt. Weil hierbei eine fortwährende Luftzirkulation statt fand und dadurch grosse

Mengen Luft etc. mit dem Kalkstickstoff in Berührung kamen, wurden mehr praktische Verhältnisse geschaffen und konnte die Versuchsdauer kürzer gewählt werden.

a = unter Einfluss wasserhaltiger aber kohlenstofffreier Luft.

b = unter Einfluss wasser- und kohlenstoffhaltiger Luft.

c = in wasser- und kohlenstofffreier Luft.

Während 14 Tagen wurde ständig mit der Saugpumpe ein Luftstrom durchgesaugt. Darnach wurden die Proben in gut verschlossenen Flaschen während 7 Monaten aufgehoben. Hierdurch dachten wir uns eine intensive Wirkung der Atmosphäre während einem 14 täglichen Transport und einer Lagerung unter den günstigsten Verhältnissen nachzuahmen. Der angewandte Kalkstickstoff war frisch und hatte eine Zusammensetzung wie auf Seite 96 angegeben ist.

Die Gewichtszunahmen der Proben *a*, *b* und *c* sind in Tabelle XXII wiedergegeben (angewandt wurde jedesmal 10 gr.). Der Ammoniakverlust war nach den 14 Tagen gering; bei *a* betrug er 0,87 pct., bei *b* 0,66 pct. und bei *c* 0,105 pct. der angewandte Stickstoffmenge.

Die Zusammensetzung nach den 7 Monaten ist in Tabelle XXIII angegeben. Hieraus geht sehr deutlich hervor, dass, nur wo Feuchtigkeit zutreten konnte, Umsetzung statt gefunden hat. Wo Kohlensäure noch ausserdem zugegen war, war die Umsetzung *geringer*. Eine Erklärung hiervon ist nach unsrer Meinung zu finden im Herabdrücken der Alkalität und in der Bildung von dünnen Hüllen Kohlensäurerkalk, welche die Einwirkung der Feuchtigkeit erschweren.

Wir meinen mit allen diesen Versuchen deutlich gezeigt zu haben, dass nur die Feuchtigkeit und nicht direct die Kohlensäure der Luft für die Umsetzung verantwortlich ist

Bei einem weiteren Versuche wurde 25 gr. der selben Probe in einem Exsiccator über titrierter Schwefelsäure gesetzt. Nach 50 Tagen waren 75,74 m.gr., nach 150 Tagen 150,08 m.gr., nach 250 Tagen 178,9 m.gr. Stickstoff als Ammoniak entwichen (= 0,72 pct.). Die Gewichtszunahme war 108 pct.; Cyanamid war fast nicht mehr vorhanden. (Tabelle XXIV), Dicyandiamid hatte sich reichlich gebildet.

Aus dem Mitgeteilten geht deutlich hervor dass, einzelne unaufgeklärte Fälle ausgenommen, man beim Lagern des Kalkstickstoffes weniger einen Ammoniakverlust zu fürchten hat als wohl eine Umsetzung des Stickstoffes in Dicyandiamid.

In den Jahren 1910 und 1911 wurden uns drei Proben aus der Praxis eingesandt, welche kaum eine oder gar keine Reaction auf Cyanamid ergaben (Sie sollten für Düngungsversuche von einem Landwirtschaftslehrer dienen). Fast aller Stickstoff war als Dicyandiamid vorhanden; wir konnten den Versuchsansteller glücklicherweise zeitig benachrichtigen. Von zwei Proben konnte nachgegangen werden dass vom Lieferanten gelagerter Kalkstickstoff geliefert worden war.

Wir haben uns, was die Laboratoriumsversuche anbetrifft, weiter die Frage vorgelegt

Kann der Kalkstickstoff mit anderen Düngemittel gemischt werden und welche Verluste und Umsetzungen treten eventuell dabei auf?

Gemischt wurde mit Wasser, schwefelsaurem Kali-Magnesia, Kainiet und Superphosphat. Die gemischten Proben wurden in gut verschlossenen Glasflaschen, worin ein Röhrchen mit titrierter Schwefelsäure gestellt wurde, aufgehoben. Die Mischungsverhältnisse sind auf Seite 101 angegeben. Wir wählten diese Versuchsanordnung damit die weit günstigsten Bedingungen für Umsetzung und Ammoniakverlust geschaffen wurden. Der Versuch dauerte $1\frac{3}{4}$ Jahre mit einer Probe Kalkstickstoff und einer Probe Stickstoffkalk. Die Stickstoffzusammensetzung der Proben ist in Tabelle XXV angegeben. Die Temperaturerhöhung bei der Mischung wurde gemessen, sie war sehr gross bei der Mischung mit Superphosphat aber kein Ammoniakverlust wurde constatirt. Auf den in Tabelle XXVI angegebenen Daten wurden die von der Schwefelsäure aufgenommenen Mengen Stickstoff bestimmt. Für den ganzen Verlauf der Ammoniakverflüchtigung sehe man weiter die grafische Darstellung *Es zeigte sich dass bei den beiden Proben welche einfach mit Wasser gemischt waren der meiste Stickstoff verloren ging; das Mischen mit Superphosphat verhinderte längere Zeit das Entweichen von Stickstoff, nach 2 Monate war nur noch 0.14 mgr. Stickstoff entwichen, erst darnach trat stärkere Ammoniakverflüchtigung ein, sodass am Ende des Versuches (nach $1\frac{3}{4}$ Jahren) von allen Düngermischungen der meiste Stickstoff verloren gegangen war. Immerhin blieb der Verlust noch bei dem der einfachen Wassermischung zurück.*

Die Unterschiede zwischen Kalkstickstoff und Stickstoffkalk folgen aus den angegebenen Zahlen.

Die Proben welche mit Kainiet gemischt waren, waren nach 8 Monaten ziemlich feucht und nach 14 Monaten ganz durchweicht.

Die Versuche zeigen dass man ohne Befürchtung für Stickstoffverluste den Kalkstickstoff ruhig mit den genannten Düngernstoffen mischen kann um ein streufähiges Product zu bekommen und dass man die Mischung längere Zeit vor dem Gebrauch herstellen kann, denn selbst beim hygroscopischen Kainiet sind die Verluste noch kleiner wie beim Mischen mit Wasser. Allerdings wird beim Mischen mit Superphosphat ein Rückgang der Wasserlöslichkeit zu befürchten sein. Wo weiter der Kalkstickstoff einige Zeit vor der Saat ausgestreut werden muss, *meinen wir ein gemischtes Ausstreuen mit Kainiet empfehlen zu können.*

Am Ende des Versuches, nach $1\frac{3}{4}$ Jahren, war alle Stickstoff in Dicyandiamid übergegangen. Wir haben diese Umsetzung während der Dauer des Versuches nicht nachgegangen, aber die anderen Umsetzungsversuche durch Feuchtigkeit zeigen dass jedenfalls diese einem gemischten Ausstreuen mit Kainiet nicht widerstehen.

Anschliessend an unsre Laboratoriumsversuche haben wir einige

Keim- und Kulturversuche ausgeführt, speziell um den Unterschied zwischen frischem und umgesetztem Kalkstickstoff nachzugehen.

Die *Keimversuche* wurden in ähnlicher Weise ausgeführt wie Einer von uns schon in einer früheren Verhandlung angegeben hat. Wir nahmen alten, umgesetzten und frischen Kalkstickstoff und daneben Cyanamid und Dicyandiamid; weiter wurde Guanylharnstoff in den Versuchen eingeschaltet. Die Böden waren schwerer und sandiger Marschboden, Fehnkolonialboden, Niederungsmoor und sehr armer Heideboden; die 4 ersten Bodenarten waren dieselben vom vorigen Versuche. Wir breiteten den Versuch dadurch aus dass wir die Pflanzen (weissen Senf) auswachsen liessen um auch in weiteren Wachstumsstadien die Resultate verfolgen zu können. Die Resultate sind in Tabelle XXVII und in der grafischen Darstellung angegeben. Es zeigte sich, in Uebereinstimmung mit der Erwartung, dass der frische Kalkstickstoff sich wie Cyanamid, der alte sich wie Dicyandiamid verhielt. Ganz war die Uebereinstimmung der Letzteren nicht; wir schreiben das dem noch im umgesetzten Kalkstickstoff vorhandenen Cyanamid und nicht dem Kalke zu. Die Resultate stimmten im übrigen im allgemeinen mit unsren früheren Versuchen überein. Der Guanylharnstoff zeigte sich der Keimung gegenüber indifferent und kann ihm, wie das weitere Wachstum zeigte, keine Stickstoffnährkraft zugeschrieben werden.

Zu der Tabelle sei noch hier angegeben, dass die zwischen Klammern gestellten Zahlen (16 Juli) die Anzahl der eben gekeimten Samen bedeuten.

Zu der grafischen Darstellung sei bemerkt, dass wir die Zahl der gut entwickelten Pflänzchen an den genannten Daten feststellten, diese Zahl multiplizierten mit der mittlen Höhe der Pflanzen und die Produktzahl auf der verticalen Achse aussetzten und mittels Linien verbanden. Die horizontalen Punktlinien geben die Entwicklung auf den nicht mit Stickstoff gedüngten Böden an. Weiter sei mitgeteilt dass

O = kein Stickstoff.

C = Chilisalpeter.

fk = frischer Kalkstickstoff.

ok = alter, umgesetzter Kalkstickstoff.

D = Dicyandiamid

Cy = Cyanamid.

G = Guanylharnstoff.

Dem beschränkten Raum wegen sind die Figuren für die drei Tage in ungleichem Masstabe wiedergegeben.

Wir glauben dass hier weitere Erörterungen nicht nötig sind, sie sind aus der Tabelle und den Figuren deutlich zu lesen.

Harnstoff nahmen wir dieses Mal nicht auf. Die Keimungs- und

Düngungsresultate sind in früheren Verhandlungen von Einem von uns wiedergegeben und kann danach verwiesen werden.

In den Jahren 1911 und 1912 nahmen wir auch praktische *Düngungsversuche* vor mit frischem und altem, umgesetztem Kalkstickstoff. Die Resultate, welche u.a. in Tabelle XXVIII und XXIX wiedergegeben sind, zeigten, wie erwartet wurde, dass der umgesetzte, gelagerte Kalkstickstoff in der Düngewirkung *weit* bei dem frischen Produkte zurück blieb. Es äusserte sich eine grosse Giftwirkung des gelagerten, umgesetzten Kalkstickstoffes. Eine Düngewirkung kann ihm aber nicht ganz abgesprochen werden, denn die Ernte war schliesslich eben so gross wie bei den ohne Stickstoff gewachsenen Pflanzen; die Düngewirkung hatte demnach gerade die Giftwirkung ausgeglichen.

Die metereologische Beobachtungen während den Kulturversuchen in 1911 und 1912 aufgezeichnet (siehe auch den Versuch mit Eisenerde) sind in einem Anhang (Seite 117) wiedergegeben.

In Betracht unsrer ausgedehnten Untersuchungen über Kalkstickstoff ist Einer von uns vom Verband der holländischen Versuchstationen beauftragt worden die Qualitätsbedingungen für den Verkauf vom Kalkstickstoff mit der Verkaufsvereinigung für Stickstoffdünger in Berlin zu regeln. Nach mündlicher und schriftlicher Auseinandersetzung erklärte sich die Verkaufsvereinigung einverstanden für eine für Holland geltende Qualitätsbedingung dass im Kalkstickstoff mindestens 70 pct. vom Gesamtstickstoff vorhanden sein muss als Cyanamidstickstoff; ein Spielraum von 5 pct. ist dabei zugelassen. Obwohl nach unsrer Meinung diese Qualitätsgrenze sehr bequem höher sein könnte ohne der Fabrikation nur einigermassen zu schaden, ist es jedenfalls schon von grossem Werte dass der Kalkstickstoff dieser stillschweigender Garantie nachkommen muss; der Dicyandiamidstickstoff kann doch sicher nicht mit dem des Cyanamids gleich gestellt werden.

Schliesslich möchten wir noch erwähnen dass wir im Jahre 1908 eine Probe Kalkstickstoff zur Untersuchung erhielten welche 2,7 pct. Calciumcarbid enthielt. Mit Wasser angefeuchtet konnte das Acetylen angezündet werden. Auf die daraus entstehende Gefahr wurde hingewiesen.

Die Untersuchungen über Kalkstickstoff und seine Umsetzungsprodukte werden fortgesetzt.