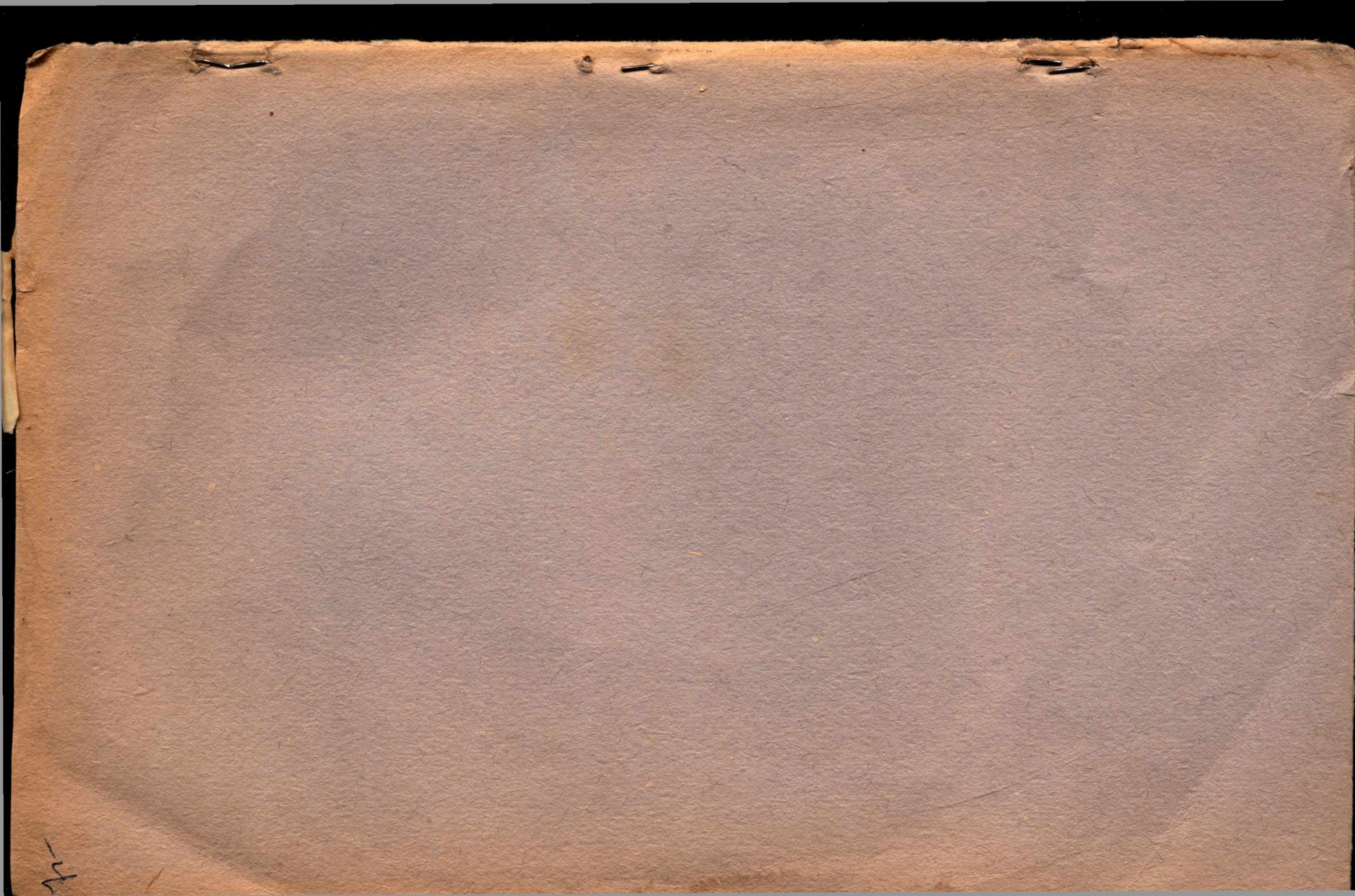




БЕЛОРУССКАЯ
БИБЛИОТЕКА

Отд. 631.82
Шифр Т.859 у-а.
Инд. № 402509

К 05.04.12

XII. Цианъ-амидъ кальція.

Ueber d. Calciumcyanamid.

Сост. Д. Н. Прянишниковымъ.

1. Общая характеристика.

Последнее пятилѣтіе характеризуется реализаціей новыхъ путей использования азота воздуха въ цѣляхъ сельскохозяйственныхъ, путей интенсивныхъ, дающихъ концентрированный и транспортабельный продуктъ, въ отличіе отъ общераспространеннаго экстензивнаго біологическаго способа, (культура бобовыхъ, съ ними и клубеньковыхъ бактерій); этотъ послѣдній конечно сохраняетъ все свое значеніе, оставаясь основнымъ и самымъ дешевымъ, но относительно медленнымъ приѣмомъ обогащенія почвы азотомъ; новые приѣмы развиваются не въ замѣну этого способа, но наряду съ нимъ, для быстрого обогащенія почвы растворимой азотистой пищей,—для тѣхъ цѣлей, которымъ удовлетворяло до сихъ поръ примѣненіе главнымъ образомъ чилийской селитры.

Намѣчено два пути использования электрической энергіи для связыванія азота воздуха, это съ одной стороны прямое окисленіе азота въ вольтовой дугѣ (норвежская селитра), а съ другой—приготовленіе карбида (преимущественно кальція), способнаго при высокой температурѣ связывать азотъ и давать цианистыя, амидныя, а при дальнѣйшихъ превращеніяхъ—амміачныя соединенія.

Остановимся здѣсь на методахъ втораго рода.

Еще въ 40-хъ годахъ XIX столѣтія Бунзенъ показалъ, что если пропускать азотъ черезъ раскаленную смѣсь щелочей съ углемъ, то образуются цианистыя соединенія; въ 1869 г. Бертелло получилъ цианистый водородъ, пропуская электрическую искру черезъ смѣсь ацетилена съ азотомъ; онъ же высказалъ тогда мысль, что слѣдуетъ произвести опыты съ карбидами, въ цѣляхъ полученія цианистыхъ соединеній, путемъ присоединенія азота при высокихъ температурахъ; имѣются и другія указанія (изъ разныхъ періодовъ) на возможность связыванія азота съ углеродомъ, но только послѣ того какъ появи-

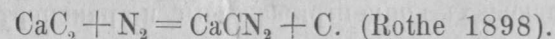
лась и была усовершенствована динамомашин (Сименс), послѣ того, какъ работами Moissan'a (1894) были указаны пути для технического приготовленія карбидовъ съ помощью электрической энергіи— только тогда оказалось возможнымъ поставить въ большихъ размѣрахъ опыты полученія цианистыхъ соединений насчетъ азота воздуха.

Въ 1895 г. Frank и Caro наблюдали, что при пропускании азота черезъ раскаленный карбидъ барія образуется цианистый барій: $BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$; такимъ образомъ происходитъ фиксація азота.

Однако оказалось (Rothe 1897), что реакція не цѣликомъ протекаетъ согласно приведенному уравненію, а одновременно образуется и цианамидъ барія, съ выдѣленіемъ части углерода:



Когда въ цѣляхъ удешевленія производства замѣнили барій кальціемъ (при меньшемъ атомномъ вѣсѣ кальція получается еще и болѣе высокопроцентный продуктъ), то обнаружилось для кальція сильное преобладаніе второго типа реакціи, т. е.:



Если даже взять нечистый карбидъ, съ 75% CaC_2 , то фиксируется около 85—90% отъ теоретическаго количества азота и получается продуктъ съ 20% N (вмѣсто 35%, по формулѣ $CaCN_2$), содержащій примѣсь угля и извести; отсюда видно, что продажный цианамидъ содержитъ больше азота, чѣмъ чилийская селитра.

Въ видахъ экономіи топлива было предложено не расплавлять вторично готовый карбидъ, а пропускать азотъ при самомъ его приготовленіи черезъ накалившую въ электрической печи смѣсь угля и извести; схематично процессъ этотъ выражаютъ такимъ уравненіемъ:



Но этимъ путемъ въ технику пока получаютъ все же не столь благоприятные результаты (въ смыслѣ богатства продукта азотомъ), какъ если исходить изъ карбида.

Другой путь экономіи топлива былъ указанъ Polzenius'омъ; онъ показалъ, что фиксація азота легче происходитъ въ присутствіи хлористаго кальція, именно въ этомъ случаѣ достаточно нагрѣванія до 800—900° вмѣсто (1100—1200°¹⁾). Въ связи съ этимъ продуктъ нѣкоторыхъ

¹⁾ Интересно, что Moissan въ 1894 г. дѣлая опыты съ чистымъ карбидомъ кальція не наблюдалъ фиксаціи азота при 1200°, а Frank и Caro позднѣе получили цианамидъ кальція при 1200°, исходя изъ продукта, содержавшаго примѣсь CaO . Вѣроятно отрицательный результатъ, полученный Moissan'омъ для чистаго карбида кальція, и заставилъ послѣдующихъ экспериментаторовъ сначала обратить больше вниманіе на карбидъ барія, а лишь послѣ полученія съ нимъ положительныхъ результатовъ, перейти и къ кальцію.

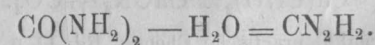
фабрикъ можетъ содержать кромѣ извести и угля (а также S и P, вводимыхъ вмѣстѣ углемъ) еще и примѣсь хлористаго кальція.

Для полученія азота Frank пользовался сначала атмосфернымъ воздухомъ, который освобождался отъ кислорода при прохожденіи черезъ накалиныя мѣдныя стружки. Но послѣ того какъ Линде сдѣлалъ доступнымъ полученіе жидкаго воздуха, болѣе выгоднымъ оказалось пользоваться для полученія азота тѣмъ обстоятельствомъ, что его точка кипѣнія лежитъ ниже, чѣмъ для кислорода, поэтому онъ отгоняется (испаряется) раньше, оставляя жидкость болѣе богатую кислородомъ; при этомъ способѣ азотъ можетъ являться побочнымъ продуктомъ при полученіи жидкаго кислорода. Если для очищенія азота отъ примѣси кислорода его все таки и приходится при этомъ проводить черезъ мѣдныя стружки, то все же этотъ путь требуетъ меньше топлива и вытѣсняетъ собой первоначальный.

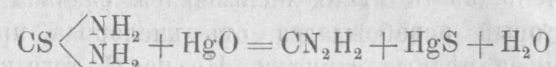
Основное вещество интересующаго насъ продукта $CaCN_2$ представляетъ кальціевое производное цианамиды, т. е. CN_2H_2 ; въ виду того, что примѣненіе цианамиды въ цѣляхъ удобренія основано на его послѣдующихъ превращеніяхъ (до амміака и углекислоты включительно), для лучшаго пониманія этихъ превращеній полезно познакомиться съ свойствами, съ способами полученія и съ продуктами превращенія тѣла CN_2H_2 .

Этой элементарной формулѣ съ одинаковымъ правомъ можно придать два рода строенія, имено $C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ или $C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix}$; первый изомеръ правильнѣе было бы назвать карбимидомъ (или карбо-ди-имидомъ), а второй цианъ-амидомъ; но такъ какъ на самомъ дѣлѣ известно только одно вещество формулы CN_2H_2 , а изомерія имѣетъ мѣсто лишь для его производныхъ, то приходится признать здѣсь случай такъ называемой *таутомеріи*, т. е. допустить (по крайней мѣрѣ согласно одной изъ предложенныхъ гипотезъ) подвижность атомовъ въ частицѣ, такъ что обѣ формулы съ одинаковой степенью приближенія отражаютъ въ себѣ дѣйствительныя свойства вещества (достаточно только по перемѣнному перемѣщенію одного атома водорода для перехода отъ карбимида къ цианъамиду и обратно).

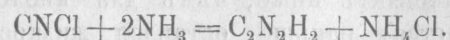
Въ этомъ случаѣ, если пытались синтетически приготовить одними методами вещество отвѣчающее формулѣ $C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$, а другими— $C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, то тѣмъ не менѣе приходили къ одному и тому же продукту; рядъ реакцій устанавливаетъ связь CN_2H_2 съ мочевиной (это для насъ важно и для пониманія послѣдующихъ превращеній, напр. въ почвѣ); такъ, при нагрѣваніи мочевины получается наряду съ другими продуктами также и это вещество:



Точно также при нагревании тиомочевины с окисью ртути получаем аналогичный результат:



С другой стороны хлористый и бромистый циан дает под влиянием аммиака тот же самый продукт:



Этот путь является примером реакций, говорящих за несимметричную формулу CN.NH_2 (циантамид в собственном смысле слова).

Нужно заметить, что происхождение из мочевины не является доводом, за симметричное строение продукта отнятия воды, так как выделение воды из мочевины можно представить происходящим двумя путями: по одному водороду из каждой группы NH_2 или оба водорода из одной группы; в первом случае получится карбо-ди-имид, во втором — циантамид. Кроме того, сама мочевина обнаруживает склонность к переходу в несимметричные группировки, как напр. в циановокислый аммоний (и обратно):



Повидимому приходится признать, что в то время как вышеупомянутый способ синтеза с хлористым цианом дает определенное указание на несимметричность циантамид, нельзя ему противопоставить столь же определенных способов, говорящих за другую формулу; поэтому возможно, что симметричная форма неустойчива и переходит тотчас в устойчивую несимметричную; при таком толковании название „циантамид“ является единственным правильным, а „карбо-ди-амид“ — относящимся к несуществующему на деле изомеру (по крайней мере — в незамещенном виде).

Кроме приведенных случаев синтеза упомянем еще о следующем: если действовать цианово-кислым натрием на амид натрия, то образуется натриево производное циантамид:



При взаимодействии углекислоты с нагретым амидом натрия получается также цианамид:



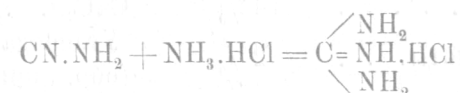
Кроме того, циановокислые соли при нагревании распадаются на соответственное производное циантамид и углекислоту; напр.:



¹⁾ Cp. Drechsel, Journal f. praktische Chemie, Bd. 11 и 16 (N. F.).

Незамещенный циантамид CN.NH_2 представляет безцветную кристаллическую массу, плавящуюся при 40° , легко растворимую в воде, спирте и эфире; водород циантамид способен замещаться металлами; так с солями серебра в аммиачном растворе выпадает желтый аморфный осадок CN_2Ag_2 ¹⁾; с медными солями почти черный осадок CN_2Cu (т.е. же вещества получаются и при нагревании циановокислых солей этих металлов согласно сказанному ранее). Но, в отличие от тяжелых, щелочно-земельные металлы (напр. Ca) склонны замещать в водном растворе лишь половину водорода в циантамиде (см. ниже об отношении CN_2Ca к воде).

При действии разведенных кислот циантамид легко принимает воду и дает мочевину (соответственно с сфродородом тиомочевину); при нагревании с солями аммиака дает гуанидин:



Кроме CN_2Ca и непрореагировавших исходных веществ, в продажном продукте содержатся другие вещества, частью внесенные с сырыми материалами, частью (в меньшей степени) полученные вследствие побочных реакций ²⁾.

Так, может находиться сбра, происходящая или от восстановления сульфатов, содержащихся во взятой извести, или от сфринистых соединений нечистого угля; тоже относится к фосфору (а также железу, глинозему, кремнию). Поэтому не трудно бывает показать выделение сфродорода, если подыствовать на продажный продукт соляной кислотой; точно также уже при простом смачивании выделяется ацетилен, как продукт разложения непрореагировавшего карбида кальция с водой.

Хотя количества выделяемого при этом ацетилена, сфродорода и фосфористого водорода сами по себе не велики (гораздо ниже чем для аммиака), но в виду чувствительности растений к этим веществам приходится с ними считаться, чтобы различать влияния самого циантамид и продуктов его распада от влияний сопутствующих примесей ³⁾.

¹⁾ Это соединение при действии йодистого этила дает ди-этилциантамид, имевший строение $\text{CN.N(C}_2\text{H}_5)_2$; в этом можно видеть также довод за несимметричное строение циантамид.

²⁾ См. об этом статью Haselhof'a (Vers. Stat., Bd. XVIII, стр. 189), а также Pozzoli (Atti de VI Congresso Int. di chimica applicata).

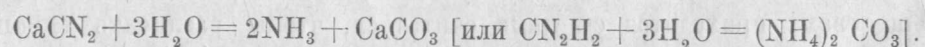
³⁾ Сюда относится возможность образования азотистого кальция, Ca_3N_2 , который также получается из CaO путем восстановления в присутствии угля и присоединения N. Малые количества добавленных азотистых веществ объясняют наблюдавшееся некоторыми авторами появление аммиачного запаха тотчас после смешения циантамид с влажной почвой или водой: $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$.

Далѣе, въ то время какъ ціанъамидъ по первоначальнымъ указаніямъ Frank'a готовился безъ намѣреннаго введенія побочныхъ примѣсей, позднѣе въ видоизмѣненіи предложенномъ Polzenius'омъ стали вводить хлористый кальцій, для ускоренія реакціи просоединенія азота; поэтому приходится различать по крайней мѣрѣ два типа продажнаго ціанъамида, безъ CaCN_2 и съ CaCl_2 .

Вотъ примѣры анализовъ продуктовъ перваго рода (Piano d'Orta) и второго (Westeregelu):

	Piano d'Orta.	Westeregelu.
CaCN_2	57 %	CaCN_2 . . . 55,1 %
CaO	21 %	Извести и угля въ } 15,5 % карбидѣ. }
Угля	14 %	CaC_2 2,4 %
Кремнекислоты . . .	2 %	Углерода } 8,3 % (обр. при реакціи). }
Желѣза	4 %	CaCl_2 18,7 %

Если продажный ціанъамидъ обработать водой, то около 80—85 % всего азота переходятъ въ растворъ; но мы здѣсь имѣемъ дѣло не съ простымъ раствореніемъ тѣла CN_2Ca , а съ постепеннымъ разложеніемъ его, сопровождающимся выпаденіемъ болѣе богатыхъ кальціемъ осадковъ, часть же остающаяся въ растворѣ постепенно приближается по составу къ CN_2H_2 , при чемъ однако, смотря по условіямъ реакціи, проявляется большая или меньшая склонность къ полимеризаціи (образованію диціандиамида), или къ распаду съ образованіемъ амміака и углекислоты. О томъ, что ціанъамидъ, воспринимая элементы воды можетъ при нагреваніи съ кислотами, давать мочевины, говорилось уже ранѣе. Если же нагрѣть CaCN_2 съ водой подъ давленіемъ, то происходитъ окончательный и быстрый распадъ по слѣдующему уравненію:



Тоже самое происходитъ болѣе замедленнымъ темпомъ при простомъ кипяченіи съ водой (Wagner, Landw. Vs. St. Bd. 66, стр. 295); въ почвѣ тотъ же конечный результатъ достигается втеченіе нѣсколькихъ дней (или немногихъ недѣль) при обыкновенной температурѣ, благодаря содѣйствію микроорганизмовъ¹⁾; въ отсутствіи же микроорганизмовъ распадъ на холоду идетъ медленно²⁾.

¹⁾ Впрочемъ, въ этомъ отношеніи (какъ и во многихъ другихъ) показанія разныхъ авторовъ не вполне согласны; такъ по Вагнеру аммонизація ціанъамида въ почвѣ идетъ гораздо медленнѣе, чѣмъ въ случаѣ внесенія мочевины; это разногласіе можетъ зависѣть отъ разныхъ концентрацій раствора и другихъ различій въ условіяхъ опыта.

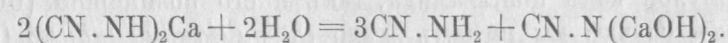
²⁾ Эта способность ціанъамида давать амміакъ, столь важная для примѣненія

Въ лабораторіи можно ускорить распадъ и образованіе амміака, прибавляя при кипяченіи къ водѣ ѣдкаго натра; также дѣйствуютъ Ca(OH)_2 и Ba(OH)_2 , хотя въ ихъ присутствіи разложеніе идетъ медленнѣе, еще медленнѣе оно идетъ съ магнезіей (Pozzoli).

Остановимся нѣсколько ближе на тѣхъ промежуточныхъ продуктахъ которые получаются подъ вліяніемъ воды при обыкновенной температурѣ.

Въ водной вытяжкѣ изъ продажнаго ціанъамида¹⁾ отношеніе кальція къ азоту совершенно не отвѣчаетъ формулѣ CaCN_2 , именно, кальція въ растворѣ гораздо меньше; повидимому, первымъ шагомъ распада является образованіе однозамѣщенного кальціеваго производнаго формулы $(\text{CN} \cdot \text{NH})_2\text{Ca}$ согласно схемѣ: $2\text{CN}_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + (\text{CN} \cdot \text{NH})_2\text{Ca}$. При этомъ большая часть Ca(OH)_2 остается въ нерастворенномъ остаткѣ.

Но соединеніе $(\text{CN} \cdot \text{NH})_2\text{Ca}$ не отличается стойкостью (его можно получить въ твердомъ видѣ лишь осторожной концентраціей раствора на холоду, напр. надъ сѣрной кислотой); въ водномъ растворѣ оно склонно распадаться съ образованіемъ свободнаго ціанъамида съ одной стороны, и соединенія, болѣе богатаго известью съ другой стороны; послѣднее обладаетъ малой растворимостью и легко выпадаетъ въ видѣ длинныхъ (до сантиметра) призматическихъ прозрачныхъ кристалловъ. Схема образованія этого вещества изображается такимъ уравненіемъ:



На самомъ дѣлѣ кристаллы этого вещества содержатъ еще воду: $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{CaOH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; при прокаливаніи они теряютъ прозрачность, но сохраняютъ форму²⁾.

За выдѣленіемъ этого вещества въ растворѣ остается ціанъамидъ, склонный отчасти переходить въ диціанъ-ди-амидъ; этотъ переходъ становится правиломъ, если растворъ подвергается концентраціи нагреваніемъ.

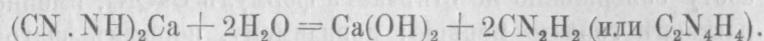
Если до выдѣленія вышеописанныхъ игольчатыхъ кристалловъ

его въ качествѣ удобрения, можетъ однако вызывать потери азота, если держать продажный ціанъамидъ кальція во влажной атмосферѣ при большой поверхности соприкосновенія (тонкій слой); о размѣрахъ потерь въ этомъ случаѣ см. ниже въ работѣ И. В. Якушкина.

¹⁾ По Pozzoli, эта вытяжка даетъ характерные желтые осадки съ серебромъ въ амміачномъ растворѣ; также съ мѣдными солями получается темнотурный осадокъ CN_2Cu , соотвѣтственные осадки съ ртутью, свинцомъ, словомъ ведетъ себя также, какъ ранѣе изученные растворы ціанамида, полученнаго другими приемами синтеза представителями органической химіи (Beilstein, Engel и др.).

²⁾ Означенное вещество способно поглощать углекислоту и давать трудно растворимую кальціеву соль ціанъамидоугольной кислоты; проще получить эту соль, пропуская углекислый газъ черезъ водную вытяжку изъ продажнаго ціанъамида; тогда выпадаютъ мелкія иголки состава $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, подъ вліяніемъ кислотъ вскипающія съ выдѣленіемъ углекислоты (Pozzoli, l. c.).

названного богатаго кальціемъ производнаго ціанъ-амида приготовленную на холоду вытяжку изъ продажнаго продукта нагрѣть на водяной банѣ до 40—50°C, то наступаетъ помутнѣніе первоначально прозрачнаго раствора, затѣмъ выдѣляется хлопьевидный осадокъ, понемногу садящийся на дно въ видѣ тонкаго кристаллическаго порошка; осадокъ этотъ оказывается кристаллическимъ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ¹⁾. При продолженіи нагрѣванія изъ раствора удаляется большая часть извести, благодаря такому процессу:

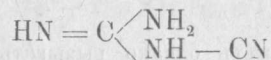


Образуется ли при этомъ отщепленіи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ціанъамидъ и затѣмъ происходитъ полимеризація или сразу образуется диціанъ-диамидъ, остается неустановленнымъ. Имѣются указанія, что присутствіе въ растворѣ амміака способствуетъ полимеризаціи.

Если вытяжку изъ продажнаго ціанъ-амида кальція приготовить при нагрѣваніи и концентрировать послѣдующимъ выпариваньемъ, то получаютъ кристаллы, не содержащія извести, поэтому не дающія остатка послѣ прокаливанья; они плавятся при 205°, выше этого даютъ желтую аморфную массу.

Послѣ второй кристаллизаціи изъ спирта вещество это содержитъ 66,3% азота, т. е. близко къ теоретическому числу, требуемому формулой какъ ціанъ-амида, такъ и его полимеровъ (66,66%); въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ *диціандиамидомъ* $(\text{CN}_2\text{H}_2)_2$, который отличается отъ ціанъ-амида (помимо внѣшняго вида и точки плавленія кристалловъ) еще и своими реакціями, напр. способностью давать бѣлый осадокъ съ AgNO_3 въ присутствіи азотной кислоты (и не давать желтаго осадка въ присутствіи амміака). Способность ціанъ-амида замѣщать свой водородъ металлами ослабѣваетъ при переходѣ въ диціанъамидъ.

Наиболѣе вѣроятной формулой строенія для диціанъ-ди-амида считается слѣдующая (Bamberger).

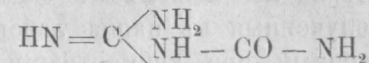


Согласно съ этимъ диціанъдиамидъ носитъ еще названіе *ціанъ-гуанидина* [гуанидинъ = $\text{HN}:\text{C}(\text{NH}_2)_2$].

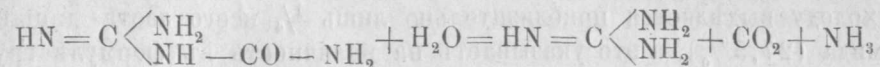
Это вещество по Pozzoli, не столь легко переходитъ въ мочевины и далѣе въ амміакъ и углекислоту, какъ то способенъ дѣлать ціанъамидъ (съ этимъ обстоятельствомъ приходится считаться при сужденіи условій превращенія въ почвѣ). При кипяченіи съ разведенными кислотами (также и съ уксусной к.) происходитъ гидратація

¹⁾ См. Karpen, Landw. Vers. Stat., Bd. LXVIII, 305.

съ образованіемъ вещества основнаго характера (диціанъ-ди-амидинъ или guanyl-urea):



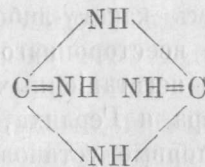
Это соединеніе при кипяченіи съ водой способно распадаться на гуанидинъ, амміакъ и углекислоту:



Гуанидинъ въ свою очередь при дѣйствіи кислотъ и щелочей въ водномъ растворѣ даетъ мочевины и амміакъ, такимъ образомъ, дополняя этотъ рядъ образованіемъ изъ мочевины углекислаго аммонія, мы получили рядъ переходовъ отъ диціанъ-ди-амида до амміака и углекислоты. Но насколько полно эти схемы, составленныя изъ отдѣльныхъ, наблюденныхъ въ лабораторіи реакцій, изображаютъ ходъ превращеній диціанъ-ди-амида въ почвѣ и какія стадіи распада являются болѣе существенными для опредѣленія значенія этого соединенія, какъ источника азота для растений, является еще далеко не выясненнымъ.

Извѣстно, что продажный ціанъ-амидъ кальція при непосредственномъ внесеніи особенно на почвахъ съ малой поглотительной способностью и бѣдныхъ бактеріальнымъ населеніемъ можетъ вредить растеніямъ; но большей частью достаточно внести его за нѣсколько дней до посѣва, чтобы избѣжать вредныхъ вліяній какъ самаго ціанъ-амида, такъ и продуктовъ его превращенія.

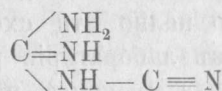
Особенно вреднымъ считается (по крайней мѣрѣ Вагнеромъ и другими нѣмецкими авторами) какъ разъ диціанъдиамидъ; но Perotti пришелъ къ другимъ выводамъ, онъ считаетъ, что полимеръ менѣе вреденъ, чѣмъ самый ціанъамидъ ¹⁾, что 2%-ные растворы диамида вовсе не вредятъ высшимъ растеніямъ, а болѣе крѣпкіе—менѣе вредятъ, чѣмъ растворы ціанъамида; мало того, Perotti утверждаетъ, что въ слабыхъ растворахъ ди-амидъ является хорошимъ непосредственнымъ источникомъ азота для высшихъ растеній. Эти противорѣчія Löhns и Сабашниковъ ²⁾ пытаются объяснить тѣмъ, что итальянскіе авторы имѣли дѣло съ изомеромъ диціанъ-диамида, ди-карбимидомъ:



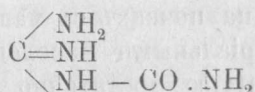
¹⁾ Centralblatt für Bacteriologie, XXI, 7, 8.

²⁾ Fühlings Landw. Zeitung, 1908, H. 1.

Выяснение этих вопросов требует конечно цѣлаго ряда дальнейшихъ изслѣдованій, но мы можемъ къ сказанному добавить, что нѣкоторыя данныя, полученные въ нашей лабораторіи, показываютъ, диціанъдиамидъ, полученный при концентраціи выпариваньемъ водныхъ вытяжекъ изъ продажнаго ціанъамида кальція, не отвѣчаетъ дикарбимиду, но ведетъ себя какъ ціанъ-гуанидинъ Bamberger'a. Такъ по опредѣленіямъ И. В. Якушкина подъ вліяніемъ азотистой кислоты на холоду выдѣляется приблизительно лишь $\frac{1}{4}$ всего азота диціанъдиамида (27,5%), а это указываетъ на наличность въ формулѣ группы NH_2 ; однако при нагрѣваніи (которое ведется въ кислотѣ растворѣ) выдѣляется еще нѣкоторое количество азота, въ суммѣ же это составляетъ половину всего азота взятой навѣски (49,5%); эти факты хорошо объясняются именно формулой Bamberger'a:



такъ какъ въ ней есть одна готовая амидная группа, а другая образуется при омыленіи нитрила подъ вліяніемъ нагрѣванія съ кислотой образование диціанъ-диамида или guanilurea):



Если ходъ превращенія ціанъамида въ почвѣ не вполне еще изученъ, если не выяснено до сихъ поръ, является ли диціанъдиамидъ постояннымъ звеномъ этой цѣпи превращеній или образуется лишь при особыхъ условіяхъ и образование его отзывается особенно вредно на растеніяхъ, то эмпирически все же уже установлено, что на нормальныхъ почвахъ ціанъамидъ внесенный за недѣлю до посѣва является энергично дѣйствующимъ источникомъ азота, по результату немного лишь уступающимъ (а иногда и равняющимся) селитрѣ.

2. Вегетаціонные опыты съ ціанъ-амидомъ.

Сост. А. Г. Дояренко.

Ціанъ-амиду болѣе чѣмъ какому-либо другому азотистому туку посчастливилось въ смыслѣ всесторонняго изученія его какъ лабораторнымъ путемъ такъ и въ вегетаціонныхъ и полевыхъ опытахъ.— Начиная съ опытовъ Вагнера и Герлиха, результаты которыхъ были сообщены въ 1904 г. и впервые установили для ціанъ-амида почти равнозначущее значеніе съ селитрой, громадный рядъ опытовъ произведенныхъ въ различныхъ опытныхъ учрежденіяхъ даютъ согласную оцѣнку ціанъ-амида, подтверждающую въ общемъ коэффициентъ использования ціанъ-амида, установленный Вагнеромъ, въ 90%.

Не приводя здѣсь результатовъ этихъ многочисленныхъ опытовъ, сведенныхъ полностью въ работѣ (Immendorff и Kempfski, — „Calciumcyanamid als Düngemittel“ (1907 г.) приведемъ лишь тѣ положенія, которыя авторы устанавливаютъ на основаніи обработки полученныхъ опытныхъ данныхъ и которыми слѣдуетъ руководствоваться при пользованіи ціанъ-амидомъ въ качествѣ удобрения.

1. Ціанъ-амидъ не можетъ примѣняться въ качествѣ удобрения на кислыхъ перегнойныхъ почвахъ гдѣ эффектъ отъ него является сомнительнымъ и нерѣдко можетъ вызывать отравленіе растеній.

2. Слѣдуетъ избѣгать примѣненіе ціанъ-амида на легкихъ малодѣятельныхъ песчаныхъ почвахъ.

3. На почвахъ глинистыхъ обладающихъ значительной поглотительной способностью, богатыхъ известью, удобрявшихся навозомъ, примѣненіе ціанъ-амида даетъ тотъ же эффектъ что и сѣрно-кислый аммоній если придерживаться слѣдующихъ основаній:

а) Ціанъ-амидъ вносится въ количествѣ 150—300 kg. на гектаръ что соответствуетъ 30—60 kg. азота.

б) При томъ распыленномъ состояніи, въ которомъ получался продуктъ до сихъ поръ, ціанъ-амидъ при разсѣвѣ руками долженъ быть смѣшиваемъ съ двойнымъ количествомъ земли или высѣваемъ сѣлками съ соответствующими приспособленіями для предотвращенія распыленія. Болѣе удобнымъ въ этомъ смыслѣ является продуктъ изготовляемый въ послѣднее время, свободный отъ мелкой пыли.

в) Срокъ указанный Франкомъ (8—14 дней до посѣва) для большинства почвъ можетъ быть значительно сокращенъ, такъ какъ согласно многочисленнымъ опытамъ 2—8 дней въ зависимости отъ рода почвы оказывается совершенно достаточнымъ для полного обезвреживанія ціанъ-амида какъ для всходовъ такъ и по отношенію къ дальнѣйшему развитію растеній.

г) Весьма важнымъ моментомъ является немедленная послѣ разсѣва удобрения задѣлка его (бороной, плугомъ и пр.); слѣдуетъ остерегаться разсѣвать ціанъ-амидъ на влажную и сильно нагрѣтую поверхность почвы, такъ какъ при этомъ создаются условія образованія вредного диціанъ-амида.

е) Въ качествѣ поверхностнаго удобрения ціанъ-амидъ не можетъ быть примѣняемъ весной и лѣтомъ, когда молодыя растенія могутъ отъ этого страдать. Что же касается по поверхностнаго удобрения озимей и луга осенью или зимой то на основаніи опытовъ Вагнера, таковое можетъ быть примѣняемо безъ вреда для растенія и дать положительный эффектъ.

ф) Ціанъ-амидъ не долженъ быть смѣшиваемъ съ суперфосфатомъ. Смѣшиваніе ціанъ-амида съ калийными солями и томасъ-шлакомъ можетъ быть допустимо безъ вредныхъ послѣдствій.

г) Храненіе ціанъ-амида должно производиться въ возможно сухомъ помѣщеніи.

Опыты съ ціанъ-амидомъ въ лабораторіи частнаго земледѣлія М. С. П. были начаты въ 1906 году, когда была получена первая проба ціанъ-амида въ количествѣ достаточномъ для постановки вегетаціонныхъ опытовъ. Задачей первыхъ опытовъ было выясненіе удобрительнаго значенія ціанъ-амида на разныхъ почвахъ и для разныхъ растеній сравнительно съ селитрой и нѣкоторыми другими источниками азота, (клевцевинный жмыхъ, зеленое удобрение, костяной суперфосфатъ, біологическіе отбросы и пр.).

Когда на всходах выяснилось что примененный срок внесения *ціанъ-амида* въ сосуды—за 7 дней до посѣва—для большей части почвъ и растений является въ большинствѣ случаевъ достаточнымъ для полного обезвреживанія *ціанъ-амида*, представилось желательнымъ дополнить указанный рядъ опытовъ повтореніемъ нѣкоторыхъ изъ нихъ при укороченномъ срокѣ внесения *ціанъ-амида*, что и было выполнено въ двухъ опытахъ, поставленныхъ значительно позже (во второй половинѣ іюня). Почти по той же программѣ были повторены опыты въ 1907 г., причемъ въ этихъ опытахъ включено было изслѣдованіе вопроса о вліяніи времени внесения *ціанъ-амида*, не исключая возможности внесения его при самомъ посѣвѣ растений, кромѣ того въ опытахъ 1907 года было вставлено новое азотистое удобреніе—мажорочная пыль и была сдѣлана попытка учесть вліяніе *ціанъ-амида* въ *песчаныхъ культурахъ* на развитіе растений при разныхъ срокахъ внесения *ціанъ-амида*.

Въ виду однородности опытовъ и аналогичности темъ мы рассмотримъ опыты обоихъ годовъ въ ихъ совокупности.

Почвами для опытовъ служили: 1) Подзолъ съ выгона фермы, 2) Суглинокъ съ XII поля фермы, 3) Песчаная лѣсная почва 2-го квартала Институтскаго лѣса, 4) Черноземъ Харьковской губ. (им. Харитоненко, Пархомовка).

Такое разнообразіе почвъ было желательно въ цѣляхъ изученія условій, при которыхъ разложеніе *ціанъ-амида* идетъ болѣе или менѣе энергично, при чемъ возможно вредное дѣйствіе промежуточныхъ продуктовъ разложенія—дицианъ-діамидъ и др. Въ этомъ смыслѣ особенный интересъ представляли почвы песчаная и черноземы, какъ двѣ крайнія по своей влагоемкости и поглотительной способности; суглинокъ же и подзолъ являлись промежуточными по указаннымъ свойствамъ.

Въ качествѣ испытываемыхъ растений были взяты: пшеница, овесъ, просо, ленъ, гречиха, ячмень, сафлоръ; а въ 1907 году была прибавлена и горчица, какъ растение, по опытамъ Wagner'a наиболѣе чувствительно относящееся къ отрицательному воздѣйствію продуктовъ разложенія *ціанъ-амида*.

Общая схема для всѣхъ опытовъ была слѣдующая 1. Безъ азотистаго удобрения, 2. Селитра, 3. *Ціанъ-амидъ*; кромѣ этихъ комбинацій въ различныхъ опытахъ включались для сравненія различныя азотистыя удобрения или, какъ въ опытахъ 1907 года варіировалось время внесения *ціанъ-амида* въ сосуды.

Чтобы обезпечить полный эффектъ азотистаго удобрения и въ тѣхъ случаяхъ, когда почва оказалась бы бѣдной относительно К или Р, во всѣ сосуды вносилось нѣкоторое количество KN_2PO_4 .

Что касается времени постановки опытовъ то въ 1906 г. большинство опытовъ было поставлено во второй половинѣ апрѣля, т. е. примѣрно во время сѣва яровыхъ растений, часть же опытовъ было

перенесена на начало іюня; въ 1907 г. почти всѣ опыты были поставлены въ срединѣ мая. Такимъ образомъ температурныя и свѣтотвыя условія варіировались въ весьма широкихъ предѣлахъ и такимъ образомъ исключаютъ возможность приписывать полученные результаты тѣмъ или инымъ внѣшнимъ условіямъ.

Уже въ первыхъ стадіяхъ развитія опытовъ 1906 года стало ясно, что *ціанъ-амидъ* на всѣхъ почвахъ и подъ всѣ взятыя для опыта растения не только не оказываетъ какого либо вреднаго вліянія (при внесении его за недѣлю), но является весьма доступнымъ для растений источникомъ N, далеко превосходящимъ всѣ остальные азотистыя туки. Такого рода впечатлѣніе по мѣрѣ развитія растений еще болѣе усиливалось и растения въ сосудахъ съ *ціанъ-амидомъ* выделялись своимъ мощнымъ развитіемъ и высотой урожая, особенно въ опытахъ съ гречихой. Тутъ же обнаружился во многихъ опытахъ существенный дефектъ въ томъ, что развитіе растений на селитрѣ оказалось явно угнетеннымъ, причины чего остаются пока невыясненными, но несомнѣнно зависящее отъ патологическихъ явленій, на что указываетъ въ нѣкоторыхъ сосудахъ съ селитрой появленіе на поверхности сосудовъ (покрываемого обычно бѣлымъ пескомъ) сѣроватаго налета,—повидимому выпота солей изъ почвы, вѣроятно обусловленнаго повышенной концентраціей почвеннаго раствора.

Такого рода явленіе, повторившееся и въ слѣдующ. 1907 году, было причиной того, что въ большинствѣ опытовъ урожай на *ціанъ-амидѣ* былъ выше, чѣмъ на селитрѣ, что лишаетъ возможности въ этихъ опытахъ опредѣлять коэффициентъ использованія N *ціанъ-амида* и другихъ туковъ.

Результаты учета урожая въ 21 опыта (1906 и 1907), сведенные въ таблицѣ (см. табл. слѣд. на стр.), вполне подтверждаютъ высокую усвояемость азота *ціанъ-амида* для всѣхъ растений, превосходящую остальные азотистыя туки и приближающуюся къ селитрѣ (въ опытахъ гдѣ не наблюдалось угнетенія растений на селитрѣ).

Для разсмотрѣнія результатовъ опытовъ мы пока оставимъ въ сторонѣ остальные азотистыя туки и обратимъ вниманіе на результаты удобрения почвъ *ціанъ-амидомъ*, распредѣливъ опыты по однороднымъ группамъ.

Въ первой группѣ опытовъ 1906 г., въ которыхъ *ціанъ-амидъ* вносился за недѣлю до посѣва, какъ указано было выше, мы видимъ чрезвычайно высокіе урожаи на *ціанъ-амидѣ* для большинства растений. Къ этой группѣ относимъ опыты:

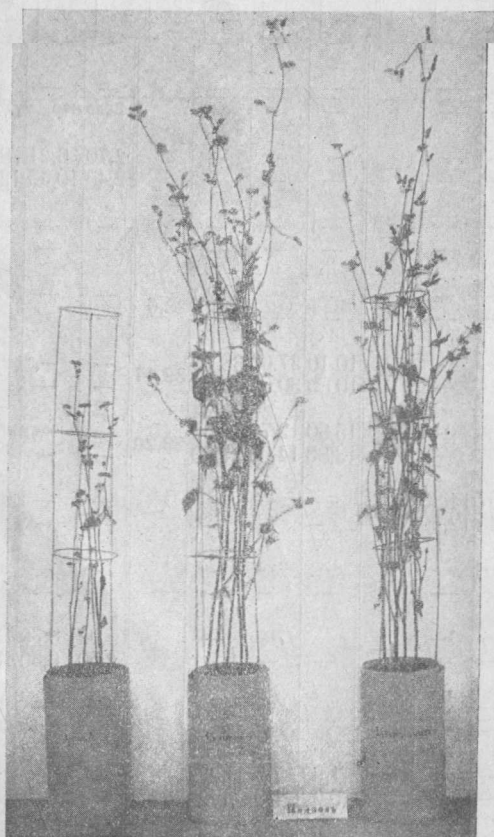
На подзолѣ,—съ гречихой (Н. Н. Волкова), пшеницей (В. А. Ерошечина), и льномъ (В. П. Баліева); на суглинкѣ,—съ пшеницей (П. А. Себрякова), гречихой (М. К. Шестерикова), ячменемъ (Чугрѣва) и льномъ (М. К. Рубцова); на песчаной почвѣ,—съ гречихой (А. В. Савостьяновъ), пшеницей (П. С. Севастьяновъ) льномъ (Волохинъ) и сафлоромъ (О. А. Комаровъ).

Средніе урожай по этой группѣ выражаются слѣд. цифрами:

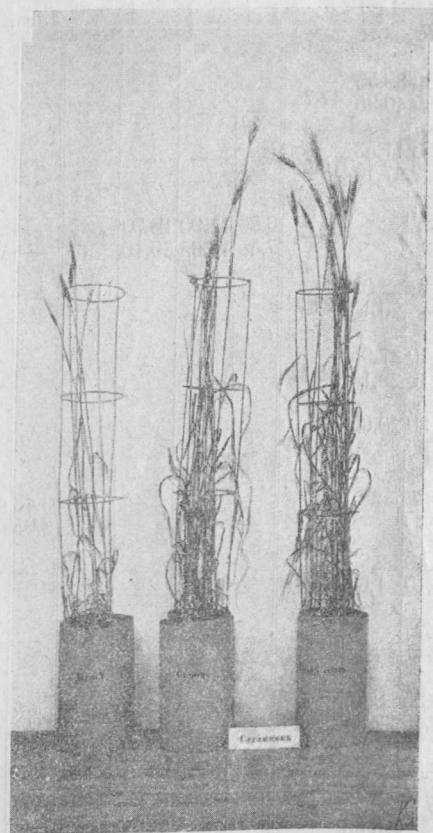
		Безъ N.	Селитра.	Ціанъ-амидъ.
Подзолъ.	Гречиха (Н. Н. Волковъ)	5,50	33,52	33,55
	(См. рис. 58)			
	Пшеница (В. А. Ерошевичъ)	3,65	6,22	12,50
Суглинокъ.	Ленъ (В. П. Баліевъ)	3,80	2,60	12,95
	Гречиха (М. К. Шестериковъ)	8,55	44,80	42,65
	Пшеница (П. А. Себряковъ)	9,80	30,25	34,85
	Ячмень (Чугрѣвъ)	8,10	24,50	23,80
Песчаная.	Ленъ (М. К. Рубцовъ)	5,87	10,71	9,93
	(См. рис. 59)			
	Гречиха (А. В. Савостьяновъ)	14,96	48,55	40,05
	Пшеница (П. С. Савостьяновъ)	12,22	11,60	30,65
	Ленъ (Волохинъ)	6,67	2,27	17,75
	Сафлоръ (Ө. А. Комаровъ)	5,57	4,30	18,53
	(См. рис. 60)			

Рис. 58. Ціанъ-амидъ и селитра на подзолѣ подъ гречиху оп. Н. Волкова.

Рис. 59. Селитра и ціанъ-амидъ на суглинкѣ подъ пшеницу оп. П. А. Себрякова.



Безъ N Селитра Ціанъ-амидъ
5 90 33.52 33.55



Безъ N Селитра Ціанъ-амидъ
9.80 30.75 34.85

Если мы исключимъ опыты студ. Ерошевича, Баліева, Савостьянова, Волохина и Комарова, въ которыхъ обнаружено было указанное выше угнетеніе растений въ сосудахъ съ селитрой, то въ остальныхъ 6 опытахъ мы обнаружимъ весьма согласное приближеніе урожаевъ на ціанъ-амидѣ къ селитрѣ согласно съ определяемымъ Wagner'омъ коэффициентомъ использованія азота ціанъ-амида въ 90%.

Слѣдуетъ отмѣтить, что тогда, какъ на песчаной почвѣ и на подзолѣ вышеупомянутое угнетеніе растений отъ предполагаемой концентрации солей сказалось рѣзче, чѣмъ на суглинкѣ, ціанъ-амидъ далъ одинаково благопріятные результаты на всѣхъ трехъ почвахъ.

Когда уже по всходамъ можно было констатировать отсутствіе вреда отъ внесенія ціанъ-амида въ почву за недѣлю до посѣва, въ томъ же году были поставлены два опыта съ просомъ (С. Ф. Фрейтагъ) и гречихой (С. А. Спасскій) на подзолѣ съ болѣе позднимъ внесеніемъ ціанъ-амида—передъ самымъ посѣвомъ,—съ цѣлью получить картину вреднаго вліянія на всходы ціанъ-амида и установить предѣльные сроки его внесенія передъ посѣвомъ.

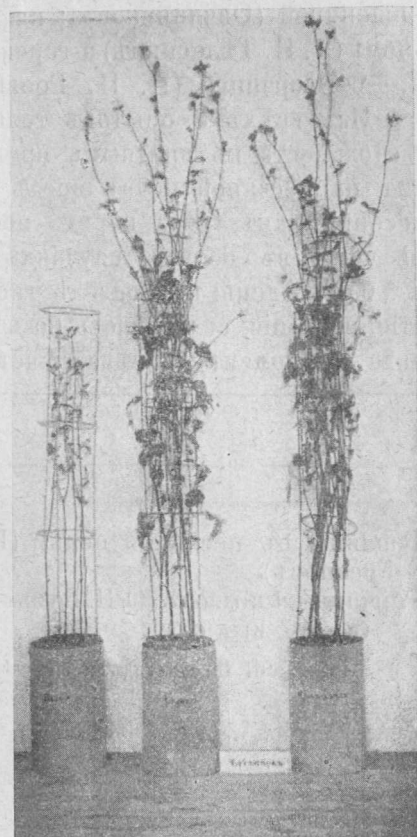
Несмотря на позднюю постановку этихъ опытовъ (въ срединѣ іюня) замѣтнаго угнетенія урожаевъ на сосудахъ съ ціанъ-амидомъ не было и только просо дало на ціанъ-амидѣ нѣсколько пониженный урожай, какъ видно изъ данныхъ учета урожая:

Безъ N	Селитра	Ціанъ-амидъ
14.96	48.55	40.05

	Безъ N.	Селитра.	Ціанъ-амидъ передъ посѣвомъ.
Гречиха (С. А. Спасскій)	2,15	13,02	27,25
Просо (С. Ф. Фрейтагъ)	4,52	18,40	14,30

БИБЛИОТЕКА
БЕЛОРУССКАЯ
Отд. _____
Шифр _____
Инв. № 402509

Рис. 60. Селитра и ціанъ-амидъ на песчаной почвѣ подъ гречиху оп. А. В. Савостьяновъ



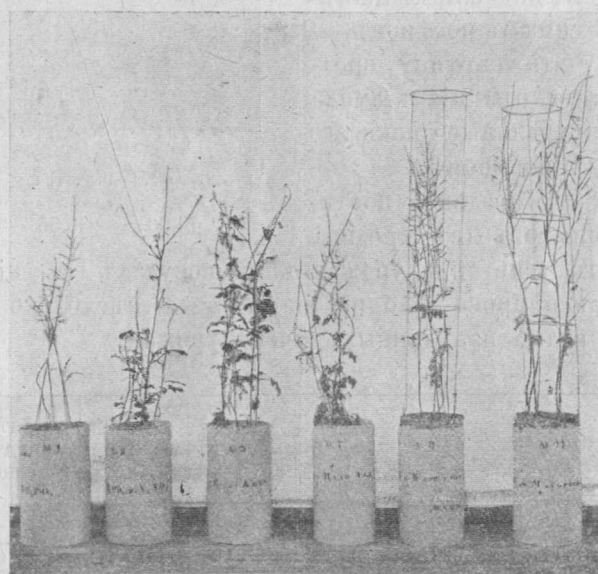
Въ 1907 г. опыты съ ціанъ-амидомъ были продолжены съ включеніемъ въ схему двухъ сроковъ внесенія ціанъ-амида: за недѣлю до посѣва и непосредственно передъ посѣвомъ. По такой схемѣ были поставлены опыты: на суглинкѣ,—съ овсомъ (И. В. Якушкинъ) и гречихой (Б. А. Фидлеръ); на черноземѣ,—съ просомъ (Черемисиновъ) и пшеницей (Овчинниковъ); на подзолѣ,—съ овсомъ (И. А. Синягинъ), льномъ (В. Н. Тѣлеснинъ) и горчицей (С. И. Кузьминъ); на песчаной почвѣ,—съ горчицей (И. И. Гревцевъ).

Изъ всѣхъ 8 опытовъ только горчица обнаружила замѣтную чувствительность къ вреднымъ продуктамъ разложенія ціанъ-амида, при чемъ на песчаной почвѣ вредъ сказался, какъ при непосредственномъ внесеніи ціанъ-амида передъ посѣвомъ, такъ и за недѣлю до посѣва, при чемъ въ обоихъ случаяхъ результатомъ была гибель всходовъ на 10—15 день; на подзолѣ гибели растений не наблюдалось но развитіе растений ослаблялось по мѣрѣ приближенія срока внесенія ціанъ-амида къ моменту посѣва. Учетъ урожая далъ слѣд. цифры:

	Безъ Н.	Селитра.	Ціанъ-амидъ.	
			За недѣлю.	Передъ посѣвомъ.
Горчица въ песчаной почвѣ (И. И. Гревцовъ).	3,65	6,53	0,05	0,03
Горчица на подзолѣ (С. И. Кузьминъ).	2,50	4,50	5,10	3,84

См. рис. 61 и 62.

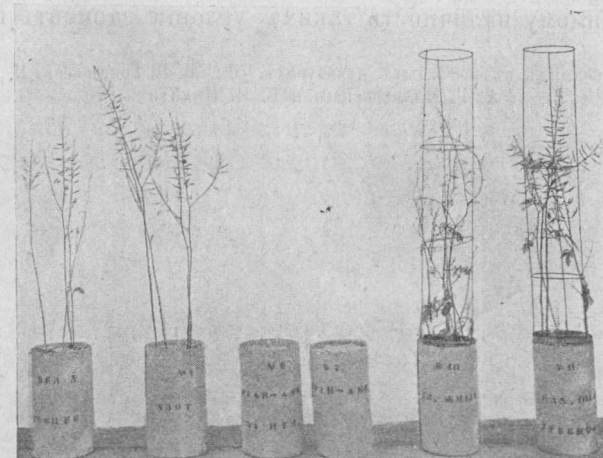
Рис. 61. Ціанъ-амидъ на подзолѣ подъ горчицу. (Оп. С. И. Кузьмина).



Безъ Н.	Селитра.	Ціанъ-амидъ.		Клещев. жмыхъ.	Махороч. ная пыль.
		За недѣлю.	Передъ посѣвомъ.		
2.5	4.50	5.10	3.84		

Изъ всѣхъ остальныхъ 6 опытовъ ни въ одномъ не наблюдалось хотя бы небольшого пониженія урожая отъ внесенія ціанъ-амида передъ самымъ посѣвомъ не смотря на то что урожаи по ціанъ-амиду и въ этомъ году были чрезвычайно высокими, приближаясь до предѣльной высоты урожая въ вегетационныхъ опытахъ, и развитіе растений было необычайнымъ по своей мощности.

Рис. 62. Ціанъ-амидъ на песчаной почвѣ подъ горчицу. (Оп. И. И. Гревцева).



Безъ Н.	Селитра.	Ціанъ-амидъ.		Клещев. жмыхъ.	Махороч. ная пыль.
		За недѣлю.	Передъ посѣвомъ.		
6.53	3.65				

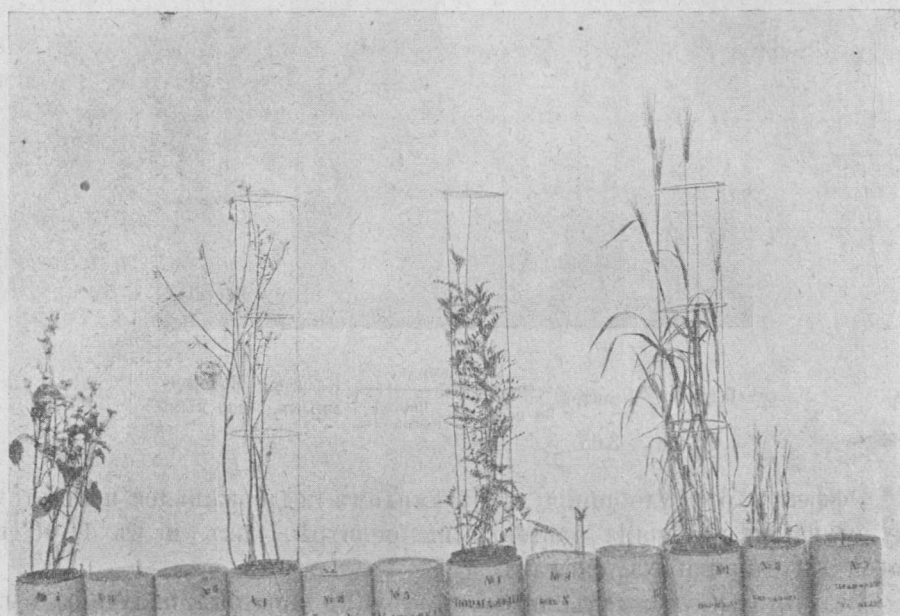
Эффектъ отъ удобрения ціанъ-амидомъ поддерживался и въ этомъ году случаями угнетенія растений на селитрѣ, какъ и въ 1906 г., хотя и въ единичныхъ опытахъ.

Результаты урожая въ по этой группѣ опытовъ получены были слѣдующіе:

		Безъ Н.	Селитра.	Ціанъ-амидъ.	
				За недѣлю до посѣва.	Передъ посѣвомъ.
Черноземъ.	{ Пшеница (Н. О. Овчинниковъ).	22,27	41,80	32,60	34,00
	{ Просо (Черемисиновъ).	15,24	23,60	34,80	35,60
Суглинокъ.	{ Овесъ (И. Е. Якушкинъ).	21,80	43,65	41,90	47,95
	{ Гречиха (Б. А. Фидлеръ).	12,90	19,40	30,50	32,10
Подзолъ.	{ Овесъ (И. А. Синягинъ).	3,27	17,35	24,40	25,80
	{ Ленъ (В. Н. Тѣлесвинъ).	3,11	3,86	10,29	5,93

Результаты этого года, подтверждая данные 1906 года о высокомъ использовании N цианъ-амида, обнаруживаютъ весьма малую чувствительность большинства растений ко времени внесения цианъ-амида въ почву, что говоритъ за быстрое разложение цианъ-амида въ почвѣ до простѣйшихъ продуктовъ безъ накопленія въ сколько нибудь замѣтныхъ количествахъ вредныхъ промежуточныхъ продуктовъ. Однако выше приведенные опыты съ горчицей въ песчаной почвѣ и подзолѣ указываютъ на возможность такихъ условий когда цианъ-амидъ можетъ оказать вредное вліяніе даже будучи внесенъ въ почву заблаговременно. Повидимому наличность такихъ условий зависитъ не только отъ

Рис. 63. Цианъ-амидъ въ песчаныхъ культурахъ. (Оп. М. П. Григорьева, П. Д. Вережкина, А. Г. Мильковского и В. П. Никитина).



Норм. Безъ N Цианъ-амидъ. Норм. Безъ N Цианъ-амидъ. Норм. Безъ N Цианъ-амидъ. Норм. Безъ N Цианъ-амидъ. Норм. Безъ N Цианъ-амидъ.

физическихъ свойствъ почвы, но и отъ біологическихъ причинъ въ чемъ убѣждаетъ насъ серія опытовъ съ цианъ-амидомъ въ песчаныхъ культурахъ произведенныхъ въ 1907 г. г.г. М. П. Григорьевымъ, А. Г. Мильковскимъ, П. Д. Вережкинымъ и В. П. Никитинымъ. Въ этихъ опытахъ цианъ-амидъ вносился въ нормальную культуру въ разные сроки (3 дня, 7, 14, 20 дней до посѣва). Не смотря на тщательное поддержаніе оптимальной влажности, аэрацію песка *всѣ растенія во всѣхъ сосудахъ съ цианъ-амидомъ* гибли тотчасъ послѣ всходовъ не зависимо отъ срока внесения цианъ-амида (см. рис. 63). Въ двухъ опытахъ въ сосуды съ цианъ-амидомъ растенія періодически подсаживались и такимъ образомъ удлинялся промежутокъ времени между внесеніемъ цианъ-амида

и посадкой растенія и не смотря на это даже при посадкѣ сѣмянъ черезъ 1½ мѣсяца послѣ внесенія цианъ-амида всходы погибли на 3-мъ листѣ. Такимъ образомъ отсутствіе въ песчаной культурѣ біологическихъ процессовъ, происходящихъ въ почвѣ, совершенно мѣняетъ ходъ разложения цианъ-амида, способствуя по всей вѣроятности накопленію дицианъ-діамида и другихъ продуктовъ распада цианъ-амида, даже при наличности всѣхъ остальныхъ факторовъ роста въ оптимальныхъ отношеніяхъ.

На основаніи опытовъ 1906 и 1907 съ цианъ-амидомъ можно сдѣлать слѣд. выводы:

1. При благопріятныхъ условіяхъ разложения цианъ-амида въ почвѣ послѣдній является высоко используемымъ источникомъ азота, приближающимся по усвояемости къ селитрѣ.
2. Родъ почвы для большинства растений не вліяетъ на усвоеніе N цианъ-амида при заблаговременномъ внесеніи.
3. Большинство растений на связныхъ и дѣятельныхъ почвахъ являются мало чувствительными къ сроку внесения цианъ-амида въ почву.
4. Горчица повидимому выдѣляется по своей чувствительности къ времени внесения цианъ-амида въ почву.
5. Въ песчаныхъ культурахъ цианъ-амидъ вызываетъ гибель всходовъ независимо отъ срока внесения его въ песокъ, что можетъ указывать на преобладающую роль біологическихъ процессовъ при разложеніи цианъ-амида въ почвѣ.

Resumé.

Calciumcyanamid hat im meisten Fällen sehr gute Wirkung ausgeübt, welche der Wirkung der Salpeters nähert; für die meisten Pflanzen auf thätigen Bodenarten es hat sogar die Zeit des Untebringens keine besondere Bedeutung gehabt; aber weisser Senf war mehr empfindlich in dieser Hinsicht als die Gramineen.

In Sandculturen war Calciumcyanamid giftig für alle Pflanzen, ungeachtet dessen, wann es gegeben war. Dieser Umstand scheint mit wichtiger Rolle der biologischen Prozesse bei der Verwertung von Cyanamid in Boden verbunden zu sein.

