

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 40.

7. Oktober 1910.

Die Bestimmung des Stickstoffs, der im Kalkstickstoff in Form von Cyanamid und Dicyandiamid enthalten ist.

Von A. STÜTZER und J. SÖLL.

(Mitteilung aus dem agrikulturchemischen Institut der Universität Königsberg.)

(Eingeg. 6.7. 1910.)

Für die Wertschätzung des Kalkstickstoffs (Calciumcyanamid) ist es von Wichtigkeit, den etwaigen Gehalt an Stickstoff, der in Form von Dicyandiamid vorhanden ist, festzustellen, da letzteres bei der technischen Verwendung der Ware eine andere Wirkung als das Cyanamid hat.

Bald nachdem der Kalkstickstoff in den Handel gekommen war, also schon vor einer Reihe von Jahren, wurden in unserem Institute Versuche zur Auffindung einer geeigneten Untersuchungsmethode gemacht, und wir haben eine von Dr. N. Caro ausgearbeitete Methode, die leider bisher von ihm noch nicht veröffentlicht wurde, als die beste erkannt. Sie beruht darauf, daß man zunächst das Cyanamid in ammoniakalischer Flüssigkeit als Silberverbindung ausscheidet und im Filtrat hier von, durch Zugabe von Kalilauge, das Dicyandiamid als Silbersalz fällt und den Stickstoffgehalt in dem Niederschlage bestimmt.

Man vereinigt in vielen Fällen die Ermittlung des Stickstoffgehaltes im Cyanamid mit derjenigen des Dicyandiamids, kann aber auch, wie nachstehend angegeben wird, das letztere allein bestimmen.

Zunächst sei das Verfahren angegeben, nach dem hintereinander der Stickstoff in Form von Cyanamid und Dicyandiamid ermittelt wird.

1. Die Bereitung eines wässerigen Auszuges von Kalkstickstoff.

10 g Kalkstickstoff werden in einen Halbliterkolben gebracht, mit 400—450 ccm Wasser übergossen und geschüttelt. Dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und filtriert.

Hierbei ist es selbstverständlich nicht gleichgültig, wie lange man schüttelt bzw. das Gefäß im Rotierapparat bewegen soll. Im Kalkstickstoff ist ein geringer Teil des Calciumcyanamids außerordentlich schwer in Lösung zu bringen. Bei einer Ware, die 19,69% Gesamtstickstoff enthielt (es war eine norwegische Ware, nicht mit Teerölen versetzt), blieben nach halbstündigem Schütteln 3,50% des Stickstoffs unlöslich. Bei Benutzung von 2,5 g Kalkstickstoff zu 500 ccm Wasser waren 1,71% des Stickstoffs ungelöst.

Bei anderen Versuchen wurden 5 g Kalkstickstoff mit 500 ccm Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, im anderen Falle 2,5 g Kalkstickstoff mit Wasser gekocht. Es blieben 1,07% und 0,60%

Stickstoff unlöslich. Sogar durch Kochen mit verd. Essigsäure waren 0,14% Stickstoff nicht in Lösung zu bringen.

Wir lassen dahin gestellt, ob vielleicht die im Kalkstickstoff enthaltene Kohle auf einen Teil des Cyanamids absorbierend wirkt, und dadurch der Stickstoff so fest gehalten wird. Zweifellos enthält aber auch die verwendete Steinkohle schon vor der Herstellung des Kalkstickstoffs einen geringen Teil des Stickstoffs im festgebundenen Zustande. Solange als über die Berücksichtigung des durch Wasser ungelöst gebliebenen Stickstoffs keine Vereinbarung getroffen ist, dürfte es sich empfehlen, diesen als mit Cyanamidstickstoff gleichwertig zu betrachten. Weitere Versuche führen dazu, daß die Zeitdauer des Schüttelns verlängert werden muß. Wir lassen die Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ Stunde im Rotierapparat. Die Umdrehungsgeschwindigkeit ist die gleiche wie die bei der Untersuchung von Superphosphat oder Thomasmehl übliche. Auch dann bleibt noch ein Teil des Stickstoffs ungelöst, es kommen aber bei Kontrolluntersuchungen keine erheblichen Schwankungen bei dieser Zeitdauer vor.

In der wässerigen Lösung wird der Gehalt an Gesamtstickstoff ermittelt, indem 50 (oder 25) ccm mit 20 ccm konz. Schwefelsäure im Kjeldahlkolben eine Stunde lang gekocht und in üblicher Weise weiter untersucht werden.

2. Die Fällung von Cyanamid silber.

Vor mehreren Jahren wendeten wir das Titrierverfahren mit Silberlösung an, wir sind aber schon seit längerer Zeit dazu übergegangen, in dem Silberniederschlage den Stickstoff zu bestimmen, vorzugsweise aus dem Grunde, weil uns dies weniger Mühe macht, indem wir analytisch für Massenbestimmungen von Stickstoff gut eingerichtet sind.

Ein Titrierverfahren wurde von H. Kappenberg Jena im Bd. 70, S. 445 der „Landw. Versuchsstationen“ veröffentlicht; wir haben kürzlich Anlaß genommen, dieses Titrierverfahren mit den Ergebnissen unserer Stickstoffbestimmungen zu vergleichen. Wir haben eine vollständige Übereinstimmung gefunden. Das Titrierverfahren ist, ganz kurz angegedeutet, folgendes. In einen 200 ccm fassenden, geeichten Kolben wird so viel Kalkstickstofflösung gegossen, als 0,20 g Kalkstickstoff entspricht, die Lösung wird mit verd. Salpetersäure schwach sauer und dann durch 5 ccm einer 2,5%igen Ammoniaklösung schwach alkalisch gemacht. Dazu kommen 50 ccm $1/10$ -n. Silberlösung. Mit Wasser wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, filtriert und in 100 ccm des Filtrates das im Überschuß vorhandene Silber zurücktitriert. Enthält der Kalkstickstoff Chlorverbindungen, so muß außerdem in salpetersaurer Lösung der Gehalt an Chlor durch Titrieren bestimmt und vom Cyanamidstickstoff in Abzug gebracht werden.

Wie schon bemerkt, ziehen wir es vor, im gefäll-

ten Cyanamidsilber den Stickstoffgehalt zu bestimmen und verwenden, nach Vorschlag von N. C a r o , nicht Silbernitrat, sondern Silberacetat zur Fällung. 100 g Silberacetat werden in einen Literkolben gebracht, mit 400 ccm eines 10%igen Ammoniaks übergossen, gelöst und die Flüssigkeit mit Wasser bis zur Gesamtmenge eines Liters verdünnt.

Von der bereiteten Lösung des Kalkstickstoffes (10 g : 500 ccm) werden 25 ccm (= 0,5 g Substanz) in einem Becherglas mit 10 ccm der Silberacetatlösung vermischt, das Cyanamidsilber auf einem stickstofffreien Filter gesammelt und die Flüssigkeit abtropfen gelassen. Bevor der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen wird, wird das Becherglas zur Aufnahme des Filtrates gewechselt und das Cyanamidsilber genügend ausgewaschen, dieses mit dem Filter in einen Kjeldahlkolben gebracht, und der Stickstoffgehalt darin bestimmt.

3. Die Bestimmung des in Form von Dicyandiamid vorhandenen Stickstoffs.

Diese geschieht entweder in direktem Anschluß an die Ausscheidung des Cyanamidsilbers oder ohne Berücksichtigung des letzteren.

Bei der Bestimmung des Cyanamids hatten wir ein Filtrat erhalten, das noch kein Waschwasser enthielt, nachdem die Flüssigkeit von dem Cyanamidsilber vollkommen abgetropft war. Hiervon werden 25 ccm (= 0,357 g ursprünglicher Substanz) mit 10 ccm einer 10%igen Kalilauge versetzt.

Es scheidet sich Dicyandiamidsilber aus, falls Dicyandiamid vorhanden ist. Nun wird auch das Waschwasser mit 10 ccm der Kalilauge versetzt. Hier haben wir niemals eine Ausscheidung beobachtet, auch nicht nach vorheriger Zugabe einiger Kubikzentimeter Silberlösung. In allen Fällen ist aber auch in der ersten Flüssigkeit die Ausscheidung eine geringe. Sie wird abfiltriert und die Niederschläge von zwei Kontrollbestimmungen (also 1 g ursprünglicher Substanz entsprechend) nach Kjeldahl gemeinsam aufgeschlossen und der Stickstoff darin bestimmt.

Der Gehalt an Stickstoff in Form von Dicyandiamid war in Proben aus

1. Odda ((Norwegen) 0,11%, Mansbo (Schweden) 0,07%.

2. Odda (Norwegen) 0,14%, Mühlthal bei Bromberg 0,13%.

3. Odda (Norwegen) 0,12%, Knapsack bei Brühl 0,11%.

In den meisten Fällen kommt es darauf an, den Gehalt an Stickstoff in Form von Dicyandiamid zu wissen, der Gehalt an Cyanamid ist Nebensache, da die Ware nach dem Gesamtstickstoff gehandelt wird, und nur ein etwaiger höherer Gehalt an Dicyandiamid den Wert der Ware beeinträchtigen würde.

Um dieses direkt zu finden, nehmen wir als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern starken (ungefähr 94%igen) Alkohol. 10 g Kalkstickstoff werden in einen Halbliterkolben gebracht, mit 250 ccm Alkohol übergossen, und der Kolben eine Stunde lang rotiert. Die Flüssigkeit gießen wir durch ein Faltenfilter und nehmen 100 ccm des Filtrates (= 4 g Substanz) zur weiteren Untersuchung. Die 100 ccm werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand

mit warmem Wasser aufgenommen. In deutschen, mit Petroleumrückständen versetzten Waren scheidet sich auf dem Wasser ein wenig Mineralöl ab. Viel ist es nicht. Dicyandiamid ist in Petroleum erheblich schwerer als in Wasser löslich; es ist daher nicht anzunehmen, daß die wenigen Öltropfen Dicyandiamid zurückhalten. Wir versetzen mit 10 ccm der Silberacetatlösung. Sehr wenig Cyanamidsilber scheidet sich aus, dieses wird mit dem Öl abfiltriert und nicht weiter berücksichtigt. Kalkstickstoff, der im Auslande hergestellt wurde, enthält kein Mineralöl, gibt aber auch eine schwache Ausscheidung von Cyanamidsilber.

Das mit Wasser ausgewaschene Filtrat wird mit 10 ccm der 10%igen Kalilauge vermischt, das Dicyandiamidsilber sofort abfiltriert, und nach Kjeldahl der Stickstoff darin bestimmt. Die Löslichkeit des Dicyandiamids bei 13° ist in Wasser 22,6 g im Liter, in Alkohol (absolut) 12,6 g im Liter. Das zuletzt beschriebene Verf. hat den Vorzug, daß man 4 g Substanz nehmen kann, während bei dem oben angegebenen, das für qualitative Nachweise gute Dienste leistet, nur ungefähr der zehnte Teil der Substanz zur Untersuchung gelangt.

[A. 164.]

Quarzgut und Quarzglas aus weißem Sande, deren Eigenschaften und Verwendungsarten.

Dr. AUGUST VOELKER, Bonn-Beuel.

(Schluß von Seite 1861.)

Nach dem Verfahren der „Deutschen Quarzgesellschaft“ zu Beuel bei Bonn a. Rhein, welches ebenfalls in einer Anzahl deutscher Patente beschrieben ist, so z. B. in den D. R. P. Nr. 204 537, 204 853, 204 854, 206 545 u. a., wird auch mit elektrischen Widerstandsöfen nach Borchers gearbeitet, die aber nach der Art des herzustellenden Widerstandes verschieden sind²⁴⁾. Es wird hierbei von der Idee ausgegangen, daß für manche Zwecke ein weniger gut durchgeschmolzenes Material vollständig genügt, während in sehr vielen Fällen das Ziel, ein durchsichtiges Quarzglas zu besitzen, verfolgt werden muß, um den fabrizierten Gegenständen auch wirklich eine Überlegenheit gegenüber den bestehenden Materialien zu schaffen. In letzterem Falle erfolgt die Schmelzung in der Weise, daß Glassmachersand in einen als Tiegel dienenden Kohlenzylinder eingeführt wird, in dessen Zentrum sich ein Kohlestab befindet, welcher ebenso wie der tiegelartige Kohlenzylinder gleichzeitig durch den elektrischen Strom erhitzt wird. Es wird also nach dem Verfahren der „Deutschen Quarzgesellschaft“ der Quarzbarren gleichzeitig von der Peripherie, wie von dem Zentrum aus erhitzt und geschmolzen, so daß sich bei Verwendung von reinem Glasmachersand oder ge-

²⁴⁾ Vgl. diese Z. 23, 1377 (1910) u. 22, 1964 bis 1965 (1909). Bei den jetzt von der Quarzschmelze Beuel verwendeten „Borchers'schen Öfen“ dient der äußere Kohlenzylinder gleichzeitig als Heizkörper und als Regulierwiderstand für den im Zentrum angeordneten Kohlenheizstab.