

Analysen von Ferrisilicat-kolloiden an. Das Gel schied sich im Laufe von über 3 Jahren allmählich aus dem Sol aus, das durch Vermischen von 1 Mol.  $\text{FeCl}_3$  + 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , beide in 0,1 Mol. Lösung, entstanden war.

Sol : 0,34%  $\text{SiO}_2$ ; 0,23% Fe ; 0,83% Na ; 1,64% Cl  
Gel : 7,92%  $\text{SiO}_2$ ; 3,60% Fe; 1,12% Na; 1,88% Cl  
oder in Molen:

Sol : 1,0000  $\text{SiO}_2$ ; 0,7411 Fe; 0,6479 Na; 0,8280 Cl  
Gel : 1,0000  $\text{SiO}_2$ ; 0,4911 Fe; 0,3722 Na; 0,4041 Cl

Es bliebe noch viel zu sagen, doch begnüge ich mich mit dieser Auswahl. Ich glaube, Ihnen gezeigt zu haben, daß man bei diesen Systemen, die typische anorganische Kolloide sind, durch einfache präparative und analytische chemische Untersuchungen zu einer recht erfreulichen Klärung gelangt und Gesichtspunkte gewinnt, die ich wenigstens aus den physikalischen Hypothesen nicht habe entnehmen können, die aber aus der chemischen Experimentaluntersuchung von selbst erwachsen sind. Ich habe dabei fruchtbare Arbeitshypothesen gefunden, gerade da, wo sie die herrschenden Anschauungen nicht geben konnten.

Dies gilt in erster Linie von den untersuchten Fällen, und es fällt mir nicht ein, zu meinen, nun sei die Kolloidchemie erledigt! Im Gegenteil, sie fängt eben erst an! Aber immerhin glaube ich doch, den Analogieschluß ziehen zu können: Wenn bei diesen typischen anorganischen Kolloiden, die sich anerkanntermaßen in nichts Wesentlichem von den organischen Systemen unterscheiden, den Erscheinungen solche chemischen Umsetzungen zugrunde liegen, so ist es gestattet, sie auch bei den anderen zu vermuten.

Nunmehr darf meines Erachtens niemand mehr der Forderung ausweichen, wenn er bei irgendwelchen Kolloiden chemische Vorgänge leugnet, seine Meinung zu beweisen. Es genügt da aber nicht, eine oberflächliche qualitative Prüfung an ungenügenden Mengen, sondern es muß quantitative Arbeit verlangt werden. Ausscheiden müssen dabei allerdings alle die Fälle, bei denen eine solche Prüfung nach dem Stande unserer heutigen Kenntnisse und Experimentierkunst noch unmöglich ist, wie bei zahlreichen organischen, namentlich physiologischen Systemen.

Diese Notwendigkeit genauer Prüfung begrüße ich von meinem chemischen Standpunkt aus ganz besonders! Denn unleugbar steht die anorganisch-präparative und damit auch die analytische Chemie, die ja doch in der Hauptsache eine sehr feine präparative Tätigkeit erfordert, nicht mehr auf der Höhe, die sie vor einem Menschenalter einnahm. Die Vorliebe für physikalische Forschung hat die Pflege der präparativen Kunst zu sehr zurückgedrängt, und man muß aufs energischste eine neue Belebung derselben fordern. Die Kolloidchemie, so wie ich sie auffasse und Ihnen heute hier vorzuführen versuchte, gibt aber ganz sicher einen starken Anstoß nach der Richtung hin. Schon jetzt erfordert sie die ganze Kraft eines Forschers. Ihre Resultate werden, des bin ich sicher, zu auch theoretisch sehr wichtigen Schlußfolgerungen führen, weil es überhaupt keine anderen Reagenzien gibt, die auf kleine, scheinbar unbedeutende chemische Veränderungen so prompt und stark reagieren, als die kolloidischen. Daher sind sie so

geeignet, das zu studieren, was bisher eigentlich noch ganz unbekannt ist, den chemischen Wert jedes Stoffes oder die chemische Affinität. Damit eröffnen sich Ausblicke, deren Weite noch gar nicht ermessen werden kann. [A. 245.]

## Zur Kenntnis des Kalkstickstoffs.

VON DR. N. CARO (Berlin).

(Eingeg. 2./11. 1910.)

Die vorliegenden Mitteilungen beziehen sich auf einen Teil der in den letzten Jahren in meinem Laboratorium auf diesem Gebiete ausgeführten Arbeiten. Ich hatte beabsichtigt, sie im Zusammenhange in einem späteren Zeitpunkt zu veröffentlichen. Da aber inzwischen einige Resultate meiner Versuche, wie z. B. über die Analyse des Kalkstickstoffs, vielfach angewendet und auch publiziert wurden, so teile ich zunächst einen Auszug aus einer Reihe der vorgenommenen Untersuchungen mit.

### I. Die Silbersalze des Cyanamids und des Dicyandiamids.

(Unter Mitwirkung von Dr. B. Schück.)

Im Cyanamid  $\text{CN}_2\text{H}_2$  können beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden. Lösliche Silbersalze erzeugen in Cyanamidlösungen einen amorphen, hochgelben Niederschlag (Beilstein-Geuther, Liebigs Ann. 108, 99), welcher sehr leicht in Salpetersäure löslich, in verd. Ammoniak dagegen derart schwer löslich ist, daß er zur quantitativen Bestimmung des Cyanamids benutzt werden kann. Nach Beilstein-Geuther entspricht die erhaltene Verbindung der Formel  $\text{CN}_2\text{Ag}_2$ .

Allerdings hatten Beilstein-Geuther sowie nachher Mulder nur unreine Körper erhalten, deren Silbergehalt ca. 4% geringer war, als der theoretische Wert. Wir haben ein ganz reines Silbersalz durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von frisch dargestelltem Natriumcyanamid mit Silbernitratlösung bei großer Verdünnung der angewendeten Lösungen (1:150) erhalten, und zwar in Form eines körnigen, hochgelben Salzes.

Silber.	
gefunden	berechnet
84,18%	84,34%
84,24%	

(Die Silberbestimmung erfolgte durch Fällen des Sulfids mittels  $\text{H}_2\text{S}$  und Wägung des metallischen Silbers nach Glühen des Sulfids. Titration mit Rhodanammium ergibt zu niedrige Werte.)

Die Angabe von Beilstein-Geuther (l. c.), daß diese Verbindung in der Hitze teilweise in  $\text{NH}_3$  löslich ist und aus der Lösung auskristallisiert, trifft nicht zu.

Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen erhält man diese Verbindung selten in reinem Zustande.

Es entstehen vielmehr bei Fällung ammoniakalischer Cyanamidlösungen mit Silbernitrat bzw. schwer löslichen Silbersalzen öfter Verbindungen,

die bald mehr, bald weniger Silber enthalten, als dieser Formel entspricht, und die ich, nach Analogie mit den weiter unten beschriebenen Salzen des Dicyandiamids als Gemische des Silbercyanamids mit Doppelsalzen oder basischen Salzen ansehen muß, deren Reindarstellung uns jedoch bis jetzt nicht gelungen ist. Häufig tritt indes der Fall ein, daß bei Fällung einer Cyanamidlösung mit Silbersalzen in ammoniakalischer Lösung stets das gesamte Cyanamid gefällt wird, d. h. das gefällte Salz enthält den ganzen Stickstoff gebunden, der in Form von Cyanamid in der Lösung vorhanden war. — Das normale Cyanamidsilber ist in Cyankaliumlösungen leicht löslich, und zwar sind zur Lösung 4 Mol. Cyankalium (oder Cyannatrium) auf 1 Mol. Silbercyanamid nötig. Diese Doppelverbindungen können durch Eindunsten der Lösung im Vakuum kristallisiert werden.

Fügt man zu einer Cyanamidsilbercyanalkaliumlösung Silbernitrat im Überschuß hinzu, so fällt in weißen Schuppen ein krystallinisches Salz aus, das ein Doppelsalz von Cyansilber und Cyanamidzilver ist. Beim Kochen dieser Lösung mit einem Überschuß von Silbernitrat tritt eine Spaltung ein, indem neben gelbem Cyanamidsilber weißes Cyansilber ausfällt.

Die Silbersalze des Dicyandiamids  $C_2H_4N_4$  sind zuerst von Haag (Liebigs Ann. 122, 22) dargestellt worden. Er hat eine Verbindung beschrieben, der er die Formel  $AgH_3C_2N_4$  zuwies.

Engel (Bil. 24, 273) glaubt dagegen, dem erhaltenen Körper die Formel  $Ag_2H_2N_4$  zuschreiben zu müssen. Doch auch er konnte die Formel der erhaltenen Verbindung analytisch nicht exakt beweisen, da seine Silberbestimmung gegen den theoretischen Wert von 72,8% mindestens um 1,5% zu niedrig ausfiel.

Nach vielen Untersuchungen halte ich den Körper, den Engel untersucht hat, für unrein und nicht frei von anhaftendem Silbernitrat resp. Silberoxyd; unsere Analysen bestätigen die von Haag angegebene Formel  $AgH_3C_2N_4$ . Bei der Darstellung gingen wir aus von dem reinen Salz der Zusammensetzung  $AgNO_3 \cdot H_4C_2N_4$  (siehe unten), welches durch Analyse als rein identifiziert wurde (42,1% Silber), und setzten zu einer Lösung desselben reines Ätznatron hinzu (auf 1 Mol. Silbernitrat 2 Mol. Ätznatron). Das ausfallende, rein weiße Salz wurde bis zur völligen Entfernung des Ätznatrons gewaschen und auf Ton und über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Salz löst sich wenig in Wasser, gibt in der Hitze mit Salpetersäure eine klare Lösung und ist leicht löslich in Ammoniak. Es entspricht der Formel  $AgH_3C_2N_4$ .

Analysen:	gefunden	berechnet
Silber . . . . .	56,10%	56,48%
	56,31%	
	56,34%	
	56,22%	
Stickstoff . . . . .	29,28%	29,38%
	29,42%	

Auch das von Haag (l. c.) dargestellte Additionsprodukt  $C_2H_4N_4 \cdot AgNO_3$  haben wir in reinem Zustande dargestellt, und ferner haben wir gefunden, daß Dicyandiamid mit Silbernitrat noch weitere Doppelverbindungen gibt.

1. Bei Vermengen einer Lösung von 1 Mol. Dicyandiamid mit 1 Mol. Silbernitrat entsteht die Verbindung  $C_2H_4N_4 \cdot AgNO_3$ . Dieselbe besitzt die von Haag beschriebenen Eigenschaften: glänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und in Salpetersäure, leicht löslich in heißem Wasser.

Analyse	gefunden	berechnet
Ag . . . . .	42,32%	42,47%
	42,53%	
N . . . . .	27,62%	27,62%
	27,90%	
C . . . . .	9,40%	9,44%
H . . . . .	1,47%	1,87%

Bei der Einwirkung von Ätznatron gibt dieses Salz (wie oben beschrieben) die weiße Verbindung  $AgH_3C_2N_4$ .

2. Durch Vermengen einer Lösung von 1 Mol. Silbernitrat und 2 Mol. Dicyandiamid entsteht die Verbindung  $AgNO_3 \cdot 2C_2H_4N_4$ .

Diese kristallisiert aus verd. Lösung beim Abkühlen als krystallinischer Körper aus.

Analyse	gefunden	berechnet
Ag . . . . .	31,77%	31,99%
	31,73%	
	31,42%	
N . . . . .	37,33%	37,45%

Bei dem Versuche, ein Silbersalz aus dieser Verbindung durch Ätznatron herzustellen, wurde stets ein Gemisch des weißen Salzes  $AgH_3C_2N_4$  mit Silberoxyd erhalten, und zwar von ganz variabler Zusammensetzung.

3. Beim Vermengen einer Lösung von 1 mol Silbernitrat und 3 mol Dicyandiamid fällt ein schwammiger Körper aus, der, aus Wasser umkristallisiert, sofort in sternförmig angeordneten Nadeln ausfällt. Er ist in Wasser schwer löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $AgNO_3 \cdot 3C_2H_4N_4$ .

Analyse	gefunden	berechnet
Ag . . . . .	25,31%	25,59%
	25,57%	
N . . . . .	43,00%	43,19%
	42,87%	

Das weiße Dicyandiamidsilber geht bei anhaltendem Kochen mit Ätzkalilauge oder auch in wässriger Lösung in ein gelb gefärbtes Salz über, welches in Ammoniak unlöslich, dagegen in Salpetersäure löslich ist.

Diese Erscheinung ist genauer untersucht worden.

Bei starkem Kochen des Silberdicyandiamids  $AgH_3C_2N_4$  mit Wasser färbt sich das Salz allmählich gelb. Das Kochwasser enthält weder Ammoniak, Cyanid, noch Cyanamid; dagegen fällt aus der salpetersauren Lösung mit Ammoniak beim Erkalten in feinen Nadeln die Verbindung  $AgNO_3 \cdot C_2H_4N_4$  aus, und das eingedampfte Kochwasser zeigt ebenfalls die Reaktion des Dicyandiamids, indem es nach Kochen mit Schwefelsäure und Zufügen einer ammoniakalischen Lösung den charakteristischen Nickeldiamidniederschlag gibt (siehe Großmann u. Schück, Chem. Ztg. 1907 No. 42 u. 74).

Das gelbe Salz enthält 72,18; 72,16% Silber, stimmt demnach auf die Formel  $AgHCN_2$  (Silbercyanamid) (theoretisch 72,45% Ag). Es ist entstanden aus dem Silbersalz des Dicyandiamids

$\text{AgH}_3\text{C}_2\text{N}_4$  durch Abspaltung von Cyanamid, welches, da die Abspaltung in der Siedehitze vor sich geht, sich sofort zu Dicyandiamid polymerisierte.

Allerdings zeigte sich, daß das erhaltene Mono-silbersalz des Cyanamids  $\text{AgHCN}_2$  kein beständiger Körper ist, sondern nur ein bei entsprechenden Fortschritten der Zersetzung erhaltenes Zwischenprodukt; denn es spaltet bei weiterem Kochen wieder Cyanamid ab, welches sich wiederum als Dicyandiamid in Lösung vorfindet. Dabei steigt der Silbergehalt des Salzes von 75,5 und 75,3 auf 80,9 und 81,0%. Schließlich ist im Kochwasser kein Diamid mehr nachzuweisen, und das nach dem Trocknen hellgelbe Salz zeigte die Zusammensetzung des normalen Silbercyanamids der Formel  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$  (s. o.), es ist also anzunehmen, daß aus  $2\text{AgHCN}_2$  die Verbindung  $\text{Ag}_2\text{CN}_2 + \text{H}_2\text{CN}_2$  entsteht.

Dieser Versuch wurde mehrmals mit gleichem Resultate wiederholt, auch quantitativ und auch ohne Untersuchung der Zwischenprodukte.

Der schließlich erhaltene gelbe Körper zeigt die Eigenschaften des Silbercyanamides: er ist in Salpetersäure leicht löslich, bedeutend leichter als die Verbindung  $\text{AgH}_3\text{C}_2\text{N}_4$ , er verpufft beim Erhitzen und ist in Ammoniak praktisch unlöslich.

Das getrocknete Salz ergab folgende Analysen:

Analyse	gefunden	berechnet
Ag . . . . .	84,29% 84,51% 84,40%	84,34%
N . . . . .	10,74%	10,94%

Dieser Übergang des Silbersalzes des Dicyandiamids in das Silbersalz des Cyanamids durch Kochen mit Wasser ist sehr eigentümlich, da bekanntlicherweise beim Kochen der freien Verbindungen der umgekehrte Vorgang stattfindet: eine Lösung von Cyanamid geht zum größten Teile in Dicyandiamid über. —

## II. Quantitative Trennung und Bestimmung des Cyanamids und Dicyandiamids.

(Unter Mitwirkung von Dr. B. Schü ck.)

1. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche stützen sich auf die in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten von Großmann und Schü ck (Chem. Ztg. l. o. Z. f. angew. Ch. XX, 1907, 38, 1642), wonach Nickelsalze durch Dicyandiamidin quantitativ gefällt werden. Wir haben nun die quantitative Bestimmung von Dicyandiamid in der Weise durchzuführen versucht, daß zunächst das Dicyandiamid durch Einwirkung von Säuren bzw. Alkalien in Dicyandiamidin übergeführt und sodann das Diamidin mit Nickelsalzen gefällt wurde.

Diese Methode ergab kein günstiges Resultat. Immerhin erscheint es nicht ausgeschlossen, daß auch auf diesem Wege die Bestimmung möglich ist. Ich füge deshalb die ausgeführten Versuche hier an, damit bei zukünftigen Arbeiten gesehen wird, welche von diesen Versuchen kein günstiges Resultat ergeben haben.

Die Untersuchung wurde mit einem von der Cyanidgesellschaft erhaltenen technischen Dicyan-

diamid ausgeführt. Dasselbe wurde mehrfach umkrystallisiert und auf diese Weise gereinigt. Die Analyse ergab:

berechnet	gefunden
C: 28,50%	C: 28,40% 28,40%
H: 4,760%	H: 4,698% 4,801%

### a) Versuche mit Säuren.

1 g Dicyandiamid wurde in 10 ccm verd. Säure gelöst, und die weiter verd. Lösung wurde entweder auf dem Wasserbade eingedampft oder auf dem Rückflußkühler auf freier Flamme oder auf dem Wasserbade erhitzt. Die Bestimmung des sich bildenden Dicyandiamidins erfolgte durch das Nickelsalz, indem einige Kubikzentimeter Nickelsulfatlösung vor oder nach der Behandlung des Dicyandiamids mit Säuren zugesetzt wurden. Durch Zusatz von viel Ammoniak und Ätzkali fiel das Nickeldicyandiamidin krystallinisch aus, wurde filtriert, getrocknet und nach Abrauchen mit konz. Schwefelsäure als schwefelsaures Nickel gewogen. Bei verschiedenen Versuchen wurden im Nickelsalz Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ausgeführt, um die Nickelbestimmung zu kontrollieren; stets sind aber identische Resultate erhalten worden.

Aus umstehender Tabelle ist ersichtlich, daß es wohl einen Punkt gibt, bei welchem eine nahezu quantitative Umwandlung des Dicyandiamids in Dicyandiamidin erfolgt, daß aber bei Überschreiten dieses Punktes sofort eine Zerstörung des sich bildenden Dicyandiamidins stattfindet, so daß für Zwecke der quantitativen Umwandlung und Trennung diese Methode nicht brauchbar ist; es sei denn, daß noch eine besondere Maßnahme ergriffen wird, um die weiter gehende Zerstörung zu vermeiden. Arbeiten in dieser Hinsicht sind im Gange.

Ich bemerke ferner, daß es bei Ausführung dieser Versuche gleichgültig war, ob das Nickelsalz vor oder nachher zur Fällung des Dicyandiamidins zugefügt wurde. In einer besonderen Versuchsreihe wurde festgestellt, daß auch das Nickeldicyandiamidin durch Einwirkung von Säuren eine Zerstörung erleidet.

### b) Versuche mit Alkalien

führten, wie eigentlich vorauszusehen war, zu keinem Resultate. Durch Kochen mit Ätzkali tritt scheinbar völlige Zersetzung ein.

Dicyandiamid mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  erhitzt, gibt nur 2,5% Ausbeute an Dicyandiamidin.

2. Die quantitative Trennung des Cyanamids und Dicyandiamids ist einfach. Wie weiter oben beschrieben, sind die durch Fällung des Cyanamids mit löslichen Silbersalzen erhaltenen Verbindungen in verd. Ammoniak unlöslich, die Verbindungen des Dicyandiamids dagegen löslich. Fällt man deshalb eine Mischung von Cyanamid und Dicyandiamid in ammoniakalischer Lösung, z. B. mit Silbernitrat, so kann leicht eine Trennung der beiden bewirkt werden.

Viel mehr Schwierigkeiten bietet die Bestimmung der beiden Verbindungen. Das durch Fällung

Nr.	Säure	Art d. Einwirkung	Länge d. Einwirkung	bestimmt als:	Diamid
1.	Essigsäure	Rückflußkühler Wasserbad	3 Stunden	80,77%	
2.	Essigsäure	„	3½ „	65,5%	
3.	Essigsäure	„	4 „	62,1%	
4.	Essigsäure	eingedampft	—	87,3%	
5.	Schwefelsäure	„	—	70,2%	
6.	Schwefelsäure	„	wenig eingeeengt	81,7%	
7.	Schwefelsäure	Rückflußkühler freie Flamme	¼ Stunde	84,2%	
8.	Schwefelsäure	„	½ „	63,1%	
9.	Schwefelsäure	Rückflußkühler Wasserbad	¼ „	83,6%	86,7%
10.	Schwefelsäure	„	½ „	98,3% 95,2%	95,1%
11.	Schwefelsäure	„	¾ „	100,9%	93,1%
12.	Schwefelsäure	„	1 „	93,2%	95,0%
13.	Schwefelsäure	„	1¼ „	91,0%	
14.	Schwefelsäure	„	2 „	84,2%	
15.	Schwefelsäure	„	3 „	61,0%	
16.	Salzsäure	„	½ „	94,5%	

einer Cyanamidlösung erhaltene Silbercyanamid entspricht, wie ich bereits oben beschrieben habe, nicht immer der Formel  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$ , bildet vielmehr öfter basische bzw. Doppelverbindungen. Die Bestimmung des Silbergehaltes des ausgeschiedenen Niederschlages bzw. des überschüssigen Silbernitrat's kann deshalb nicht als eine in allen Fällen anwendbare Methode zur Bestimmung des Cyanamids angesehen werden. Eine auf der Bestimmung des überschüssigen Silbernitrat's beruhende Methode hat K a p p e n (Landwirtsch. Versuchsstationen 70, 445) beschrieben. Sie wird wie folgt ausgeführt: In einem 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  $\frac{1}{10}$ -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.

An sich ist gegen das Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrat's auch dann nichts einzuwenden, wenn die Lösung neben Cyanamid noch Dicyandiamid enthält, also nach Abfiltrieren des in schwach ammoniakalischer Lösung erhaltenen Niederschlages eine Lösung erhalten wird, die neben Silbernitrat noch Dicyandiamidsilber oder Silberdoppelsalze des Dicyandiamids enthält. Wir konnten nämlich feststellen, daß diese gelösten Silbersalze des Dicyandiamids gegenüber Rhodan sich genau so verhalten, wie Silbernitrat, also das gesamte dem Cyanamidverbrauch gegenüber überschüssige Silber austitriert werden kann. Wenn S t u t z e r (diese Z. 23, 1873) mit dieser Methode gute Vergleichsresultate erhalten hat, so ist dies wohl in erster Reihe darauf zurückzuführen, daß er, entsprechend der Vorschrift

K a p p e n's, in sehr verd. Lösung gearbeitet hat und aus solcher Lösung (s. o.) vorwiegend reines Cyanamidsilber erhalten wird. Immerhin halte ich es für sicherer, von der Silberbestimmung im abgeschiedenen Silbercyanamid abzusehen und den Gehalt an Cyanamid aus dem Stickstoffgehalt des Silberniederschlages zu berechnen, da wir gesehen haben, daß in diesem Niederschlage variable Silbermengen, dagegen stets der gesamte Cyanamidstickstoff enthalten ist. Auch S t u t z e r (l. c.) wendet jetzt die Stickstoffbestimmung zur Feststellung des Gehaltes an Cyanamid an.

Will man den Gehalt des Cyanamids aus dem Silbergehalte nach K a p p e n's Vorschrift bestimmen, so ist es notwendig, den Niederschlag von Cyanamidsilber sehr sorgfältig zu behandeln. Er muß, um vom Silbernitrat befreit zu werden, lange Zeit hindurch mit ammoniakhaltigem Wasser und nachher mit reinem Wasser gewaschen werden. Eine ebenso sorgfältige Behandlung ist notwendig, wenn man den Cyanamidgehalt aus dem Stickstoffgehalt des Niederschlages bestimmt, sobald als Fällungsmittel Silbernitrat angewendet wird. Wesentlich vereinfacht wird aber die Methode, wenn man die Fällung nicht mit Silbernitrat, sondern mit Silberacetat vornimmt. Der hierbei erhaltene Niederschlag von Silbercyanamid läßt sich in sehr kurzer Zeit auswaschen, da hierbei nur Ammoniaksalze und nicht Silbersalze entfernt zu werden brauchen. Er wird deshalb nach Fällung abfiltriert, kurze Zeit nur mit reinem Wasser gewaschen und nach Trocknung auf N-freiem Filter nach K j e l d a h l verbrannt. S t u t z e r (l. c.) hat mit dieser Methode ebenso wie ich ausgezeichnete Resultate erhalten.

Die Bestimmung des Dicyandiamids in der von dem Cyanamidsilber abfiltrierten Lösung kann durch Ausfällung des Silbersalzes  $\text{AgH}_3\text{C}_2\text{N}_4$  nicht ausgeführt werden, denn beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung fällt nicht dieses Salz aus, sondern stets variabel zusammengesetzte Silbersalze, die Mischungen dieses Salzes mit den oben

beschriebenen Doppelverbindungen darstellen. Dagegen kann die Bestimmung des Dicyandiamids aus der Silbersalzlösung durch ein Verfahren erfolgen, das auf folgenden Erscheinungen beruht.

Behandelt man eine mit Silbernitrat versetzte Lösung von Dicyandiamid mit Kalilauge oder setzt Silbernitrat zu alkalischer, d. h. Kalilauge enthaltender Lösung von Dicyandiamid hinzu, so fällt ein weißer, manchmal durch beigemengtes Silberoxyd grau gefärbter Niederschlag aus. Dieser Niederschlag ist eine Doppelverbindung von Silberdicyandiamid und Silberhydroxyd und enthält das letztere in variablen Mengen, enthält aber das gesamte in der Lösung vorhanden gewesene Dicyandiamid in unlöslicher Form. Das erhaltene Silbersalz ist in Ammoniak löslich und ebenso in verd. Salpetersäure, wobei beim Lösen in Salpetersäure zunächst als Zwischenstufe sich das lösliche Doppelsalz von Silbernitrat und Silberdicyandiamid bildet, bei größeren Mengen von Salpetersäure aber auch schwer lösliches Silberdicyandiamid wieder ausfällt.

In Wasser ist das basische Silbersalz unlöslich. Filtriert man es ab, wäscht es gut aus zur Entfernung beigemengten salpetersauren Kalis und verbrennt es nach Kjeldahl, so kann man aus dem Stickstoffgehalt den Gehalt an Dicyandiamid quantitativ bestimmen.

Wie schon oben erwähnt, ist das Salz in Ammoniak löslich. Ammoniaksalze dürfen deshalb bei der Fällung nicht vorhanden sein.

Fügt man zur ammoniakalischen Lösung des Dicyandiamids Silbernitrat hinzu, neutralisiert den Überschuß des Ammoniaks mit Salpetersäure (wobei das Doppelsalz des Silberdicyandiamins und Silbernitrats ausfällt, welches aber bei geringer Erwärmung in Lösung geht) und fügt dann Ätzkali hinzu, dann fällt das basische Silberdicyandiamid aus, es wird aber hierbei Ammoniak frei gemacht und hält einen Teil des Silbersalzes in Lösung, wie folgende Versuche beweisen:

1. 1,2697 g Dicyandiamid wurden wie oben behandelt, das erhaltene Silbersalz enthielt 0,6538 g Stickstoff, entsprechend 0,963 g Dicyandiamid, es wurden also auf diese Weise nur 75,8% Dicyandiamid gefällt.

2. 0,2148 g Dicyandiamid wurden wie oben behandelt. Das Silbersalz enthielt 0,0720 g Stickstoff entsprechend 0,108 g Dicyandiamid, d. h. es sind nur 50,2% Dicyandiamid gefällt worden.

Verfährt man aber in der Weise, daß man nach Zusatz von Ätzkali das frei gewordene Ammoniak durch Fortkochen entfernt, so bekommt man sämtliches Dicyandiamid im Niederschlag.

3. 0,6331 g Dicyandiamid wurden in ammoniakalischer Lösung mit einem Überschuß von Silbernitrat versetzt. Sodann wurde Kalilauge zugesetzt und bis zum vollständigen Verschwinden eines jeden Ammoniakgeruches eingedampft. Das ausgefällte Salz wurde sehr sorgfältig ausgewaschen und nach Kjeldahl verbrannt, es enthielt 0,420 g Stickstoff, entsprechend 0,6300 g Dicyandiamid, d. h. 99,5% der angewandten Substanz.

Die Trennung und Bestimmung des Cyanamids und Dicyandiamids nebeneinander wird nun derart ausgeführt. Die verd. Lösung wird mit Ammoniak versetzt, bis sie stark danach riecht, und mit Silberacetatlösung in Überschuß versetzt. Der Nieder-

schlag von Silbercyanamid wird auf ein N-freies Filter gebracht, mit Wasser gewaschen, bis keine Ammoniaksalze mehr ablaufen, getrocknet und nach Kjeldahl verbrannt. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird mit 10%iger Kalilauge im Überschuß versetzt und so lange gekocht bzw. auf ein kleines Volumen eingeeengt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Der gefällte Niederschlag wird auf ein N-freies Filter gebracht, mit Wasser etwas nachgewaschen und nach Kjeldahl verbrannt. Genaueste Titration ist hierbei erforderlich, da geringe Fehler das Resultat stark beeinträchtigen. Bei den folgenden Analysen wurde reines, wiederholt umkrystallisiertes Dicyandiamid und reine, aus Natriumcyanamid hergestellte, Cyanamidlösung verwendet.

N.	Angewandt			Gefunden			
	Lösung ccm	g N als Cyanamid	g Dicyan- diamid	g N als		%	
				Cyanamid	Dicyandiamid	Cyanamid	Dicyandiamid
1	50	0,8640	0,1951	0,0861	99,70	0,1294	99,5
2	50	0,6661	0,5879	0,0660	99,97	0,3934	100,3
3	25	0,0330	0,3000	0,0329	99,67	0,1980	99,5
4	100	0,1312	0,3900	0,1303	99,30	0,2576	99,0
5	25	0,7728	1,994	0,7812	101,0	1,344	101,1
6	50	1,5456	0,2265	1,519	98,6	0,1540	101,7
7	20	0,6182	0,4118	0,6132	99,3	0,2800	101,9

Diese Methode der Trennung und Bestimmung von Cyanamid und Dicyandiamid ist seit über zwei Jahren im Gebrauche meines Laboratoriums und der Laboratorien der Kalkstickstoffabriken. An Lösungen werden verwendet:

a) 100 g Silberacetat werden in einen Literkolben gebracht, mit 400 ccm 10%igem Ammoniak übergossen, gelöst und die Flüssigkeit mit Wasser zu 1 l aufgefüllt.

b) Eine 10%ige Kalilauge.

c) Cyanamid bzw. Dicyandiamidlösung mit 2 g N in 500 ccm Wasser (10 g Kalkstickstoff auf 500 ccm Wasser).

### III. Bestimmung von Harnstoff im Kalkstickstoff.

(Unter Mitwirkung von Dr. B. Schüick.)

Nach Angabe von Ulpiani enthält Kalkstickstoff stets auch gewisse Mengen von Harnstoff. Ulpiani behauptet, denselben durch Extraktion des Kalkstickstoffs mit Alkohol direkt nachgewiesen zu haben.

Wir haben Kalkstickstoff gleichfalls mit Alkohol extrahiert und erhielten ein alkoholisches Filtrat mit sehr geringem Stickstoffgehalt. Harnstoff konnte aber in demselben nicht nachgewiesen werden. Da Ulpiani nicht angibt, welche Mengen Substanz er angewandt hat, und in welcher Weise die Extraktion angewandt werden muß (wir extrahierten in der Kälte, weil in der Wärme Umsetzungen stattfinden), so weiß ich nicht, worauf der Unterschied in dem Befunde von Ulpiani und unserem Befunde besteht.

Wir haben aber die Gegenwart von Harnstoff auf andere Weise nachgewiesen. Fällt man eine Kalkstickstofflösung mit Silberacetat, filtriert, ver-

setzt das Filtrat mit Kalilauge, wobei Dicyandiamidsilber ausfällt, und filtriert nach Verjagung des Ammoniaks, so bekommt man ein Filtrat, das frei von Cyanamid und Dicyandiamid ist. Aus diesem Filtrat wurde das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff und letzterer durch Ansäuern mit Salpetersäure in der Kälte entfernt. Nach Filtration des Schwefelsilbers bzw. des abgeschiedenen Schwefels wurde das Filtrat eingedampft, wobei sich schöne Krystalle abschieden, die hauptsächlich aus Kaliumnitrat bestanden, aber auch organischen Stickstoff enthielten und nach Dumas bis 2,42% Stickstoff ergaben.

Diese Krystalle wurden mit alkoholischem Kali extrahiert, durch die Lösung Kohlensäure geleitet, die Lösung filtriert, und die ausgefallene Masse mit Äther gewaschen. Aus Äther krystallisierte sodann der Harnstoff in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 131° aus (Harnstoff schmilzt bei 132°), und das Auskrystallisierte zeigte die charakteristischen Harnstoffreaktionen.

Nachdem Harnstoff im Kalkstickstoff auf diese Weise festgestellt wurde, konnte auch eine analytische Methode zur Bestimmung von Cyanamid, Dicyandiamid und Harnstoff ausgearbeitet werden. Der Analysengang ist folgender: 7 g Kalkstickstoff werden mit 400 ccm Wasser 2½ Stunden bei 20° geschüttelt, die Lösung wird dann auf 500 ccm aufgefüllt. Ein aliquoter Teil derselben (250 ccm) wird sodann mit Ammoniak und Silber-

acetatlösung versetzt, auf 400 ccm aufgefüllt, das ausfallende Silbersalz abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf dem Filter getrocknet und nach Kjeldahl verbrannt (Cyanamidbestimmung). 300 ccm des Filtrates werden mit Kalilauge versetzt, gekocht und auf 400 ccm aufgefüllt, der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf dem Vakuumfilter getrocknet und nach Kjeldahl verbrannt (Dicyandiamidbestimmung).

Ein aliquoter Teil des Filtrates (300 ccm) wird eingedampft, etwa überschüssiges Silber wird mit Schwefelwasserstoff entfernt und der Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure bis zum vollständigen Verschwinden. Die Lösung wird dann auf 400 ccm aufgefüllt. 100 ccm werden eingedampft und darin der Stickstoff bestimmt, da es sich erwiesen hat, daß nunmehr in Lösung lediglich Harnstoff vorhanden ist. Es wurde nämlich ein Teil der Lösung zur Kontrolle nach Liebig titriert, und zwar bei den sehr geringen Harnstoffmengen unter Anwendung einer sehr verd. Quecksilbernitratlösung, welche 3,86 g Quecksilberoxyd enthielt, und von der 1 ccm 0,0005 g Harnstoff entsprachen. Hierbei wurde festgestellt, daß der Harnstoffgehalt dem Stickstoffgehalt entsprach.

Nach dieser Methode wurden einige Proben Kalkstickstoff, die von den Stickstoffwerken Spandau geliefert wurden, und welche 21,28% N enthielten, untersucht und hierbei folgende Resultate erhalten:

Nr.	Angewandt			Gefunden											
	g	% N	% N	g N	% N	g N	% N	g N	% N	g N	% N	g N	% N	g N	
	im Kalkstickstoff		löslich	als Cyanamid	als Dicyandiamid	Harnstoff nach Kjeldahl		Harnstoff nach Liebig		unlöslich		Gesamtdurchschn.			
1	7,139	21,282	20,51	1,4140	19,62	0,0087	0,12					0,0512	0,70	20,44	
2	7,340	21,28	20,55	1,4386	19,60	0,0080	0,11	0,0550	0,75	0,0584	0,79	0,0572	0,78	21,29	
				1,4445	19,68	0,0095	0,13			0,0525	0,72				
3	7,410	21,28	20,60	1,4597	19,7	0,0363	0,13	0,0593	0,80			0,0483	0,65	21,28	
4	7,346	21,28	20,55	1,4519	19,74	0,0088	0,12	0,0547	0,72	0,0526	0,70	0,0536	0,73	21,31	

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, daß der von den Spandauer Stickstoffwerken m. b. H. gelieferte Kalkstickstoff neben Cyanamid, Dicyandiamid und Harnstoff nur ca. 0,7% unlöslichen Stickstoff enthielt, dessen Natur noch nicht bekannt ist; daß in Lösung dagegen nur die drei oben erwähnten Stoffe gehen.

Stutzer (diese Z. 23, 1873 [1910]) fand in verschiedenen Sorten Kalkstickstoff 0,6—1,07% unlösl. Stickstoff und einen Gehalt an Dicyandiamid von 0,07—0,14%.

#### IV. Bestimmung von Cyaniden neben Cyanamid und Dicyandiamid.

(Unter Mitwirkung von Dr. B. Schück.)

Die Bestimmung von Cyanid in Lösungen neben Cyanamid nach der Methode von Liebig kann nur in Lösungen stattfinden, welche viel KCN neben wenig Cyanamid enthalten; in Lösungen dagegen, welche neben KCN viel Cyanamid enthalten, kann die Titration nach Liebig nicht durchgeführt werden, weil noch vor dem Endpunkte eine Trübung durch ausgeschiedene Silbersalze des Cyanids ein-

tritt. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der im I. Abschnitt mitgeteilten Beobachtung, daß normales Cyanamidsilber in KCN löslich, ist und daß zur Lösung von 1 Mol. Silbercyanamids 4 Mol. KCN nötig sind. Beleganalysen:

a) angewandt 1): eine Cyankaliumlösung, welche in 5 ccm 0,187 g Cyankalium enthielt, entsprechend einem Verbräuche von 14,2 ccm 1/10-n. Silbernitratlösung,

2): eine Cyanamidlösung, enthaltend in 50 ccm 0,059 g Stickstoff als Cyanamid.

3): Indicator Jodkalium.

angew. KCN-Lösung	angew. Cyanamidlösung	Verbraucht 1/10-n. AgNO <sub>3</sub>	Theoretischer Verbrauch
ccm	ccm	ccm	ccm
5	0	14,2	14,2
5	25	14,3	14,2
5	50	14,1	14,2
5	100	14,2	14,2
5	150	14,0	14,2
5	250	14,3	14,2
1	0	3,4	3,4
1	100	3,3	3,3
1	200	3,2	3,2

b) 1) angewandte Cyankaliumlösung mit einem Gehalte von 0,026 g Cyankalium in 5 ccm mit einem Verbrauch von 2,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung.

2) angewandte Cyanamidnatriumlösung, dargestellt durch Fällung einer Kalkstickstofflösung mit Soda, mit einem Gehalte von 2,484 g Cyanamidnatrium im Liter.

3) Indicator: Jodkalium.

angew. KCN- Lösung ccm	angew. Cyana- midlösung ccm	Verbraucht $\frac{1}{10}$ -n. AgNO <sub>3</sub> ccm	Theoretischer Verbrauch ccm
5	100	*)	2,0
5	250		2,0
5	500		2,0
5	7500	**)	2,0

\*) Nach Zusatz von 1,2 ccm trat schon eine Fällung von Cyanamidsilber ein. Ein Umschlag nach Zusatz von 22 ccm war deutlich.

\*\*\*) Schon nach Zugabe weniger Zehntel ccm Silbernitratlösung bildete sich Cyanamidsilber, welches die Lösung trübt und einen Umschlag nicht mehr erkennen läßt, so daß eine Titration unmöglich wird.

Auch durch Aufkochen und Absetzenlassen des Silbercyanamids konnte bei diesen Versuchen ein Umschlag nicht scharf erkannt werden. Bei wachsendem Cyanamidgehalte nimmt die Trübung natürlich zu, und der Umschlag wird immer weniger erkennbar.

Es ist auch festgestellt worden, ob die Anwesenheit von Dicyandiamid hindernd auf die Titration des Cyankaliums nach der Liebig'schen Methode einwirkt. Zu diesem Zwecke wurden zu einer Lösung von Cyankalium, welche im Liter 5,26 g Cyankalium enthält, verschiedene Mengen einer Dicyandiamidlösung, welche im Liter 20,07 g Dicyandiamid enthält, zugegeben. Es wurde festgestellt, daß eine Verschiebung des Titors bzw. Verdeckung des Umschlages nicht eintritt, und zwar auch noch in einem Mischungsverhältnis, wo neben 0,026 g Cyankalium 10,04 g Dicyandiamid vorhanden waren.

Dieser Umstand war natürlich zu erwarten, da das Dicyandiamidsilber nur in konz. Lösungen ausfällt oder nur auf Zusatz von Ätzkali.

Die Cyanbestimmung erfolgt in Gemischen mit Cyanamid, bzw. Dicyandiamid, am besten nach der Methode von Feld (Feld, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasservers. 1903. S. 564), indem 1—2 g Substanz mit Bleinitratlösung gekocht, das Destillat in Ätznatronlösung aufzufangen und diese Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung unter Zusatz von NaJ titriert wird. Erfolgt die Bestimmung in carbidhaltigem Kalkstickstoff, so muß die erhaltene cyanidhaltige Ätznatronlösung vor dem Titrieren mit Dampf zur Entfernung des Acetylens behandelt werden.

Die Cyanbestimmung im Kalkstickstoff wurde gelegentlich einer Untersuchung über die Cyanidbildung bei Einwirkung von Stickstoff auf Carbide bei verschiedenen Zusätzen angewandt, die ich unter Mitwirkung des Herrn Dr. L. Mathias ausführte. Diese Untersuchungen wurden im elektrisch geheizten Ofen bei 900° C. ausgeführt und gaben folgende Resultate:

Angewendetes Material	Cyangehalt des Produktes %	Cyangehalt, um- gerechnet auf Zu- satzfreie Masse %
1. Carbid. . . . .	0,0	0,0
2. Carbid. . . . .	0,0	0,0
3. „ +1% KOH. . . . .	Spuren	Spuren
4. „ +1% KOH. . . . .	Spuren	Spuren
5. „ +5% KOH. . . . .	0,089	0,094
6. „ +10% KOH. . . . .	0,091	0,100
7. „ +1% NaOH. . . . .	0,042	0,043
8. „ +10% NaOH. . . . .	0,023	0,026
9. „ +1 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0,095	0,096
10. „ +5% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0,144	0,152
11. „ +10% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0,083	0,092
12. „ +1 % CaCl <sub>2</sub> . . . . .	0,042	0,042
13. „ +5 % CaCl <sub>2</sub> . . . . .	0,034	0,036
14. „ +10% CaCl <sub>2</sub> . . . . .	0,039	0,043
15. „ +1 % CaF <sub>2</sub> . . . . .	0,037	0,037
16. „ +5 % CaF <sub>2</sub> . . . . .	0,030	0,032
17. „ +10% CaF <sub>2</sub> . . . . .	0,043	0,048
18. „ +5 % CaCl <sub>2</sub> . . . . .	0,033	0,035

V. Einwirkung von Cyaniden auf Carbide.

(Unter Mitwirkung von Dr. R. Jacoby und Dr. B. Schü ck.)

Gelegentlich der Untersuchung über eine von dritter Seite behauptete Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stickstoff und Carbiden durch Zusatz von Cyaniden wurde festgestellt, daß die Umwandlung der Cyanide in Cyanamidverbindungen durch Einwirkung von Carbiden erfolgt.

Calciumcarbid mit 10% Cyannatrium wurde bei 900° unter Luftabschluß im elektrischen Ofen 3 Stunden lang erhitzt. Die Masse enthielt vor der Behandlung 2,72% Stickstoff, davon 2,44% in Form von Cyanid und 0,31% in Form von Cyanamid. Nach der Behandlung enthielt die Masse insgesamt 2,76% Stickstoff, davon 0,055% in Form von Cyanid und 2,45 in Form von Cyanamid. Demnach ist hierbei durch die Einwirkung des Carbid fast das gesamte Cyanid in Cyanamid umgewandelt worden.

Es wurde ferner festgestellt, daß nicht nur Carbid, sondern auch Acetylen diese Umwandlung bewirkt. Zu diesem Zwecke wurde ein Gemenge von Bariumcyanid und Bariumcyanamid hergestellt, indem über Bariumcarbid bei 900° trockener Stickstoff geleitet wurde. Es wurde eine Masse mit 10,32% Gesamtstickstoff erhalten, wovon 5,52% in Form von Cyanid enthalten waren. Über diese Masse wurde sodann 2 Stunden lang ein Gemenge von 1 Teil Acetylen und 8 Teilen Wasserstoff bei 700—800° geleitet und hierauf eine Masse mit insgesamt 9,95% Stickstoff erhalten, von denen aber nur noch 3,81% in Form von Cyanid enthalten waren. Es ist also hierbei ein Teil des Cyanids in Cyanamid umgewandelt worden. Daß hierbei der Wasserstoff nur ein inertes Verdünnungsmittel war, wurde durch einen Versuch bestätigt.

Bariumcarbid mit einem Gehalte von 1,50% freiem Kohlenstoff und 0,45% Stickstoff wurde im Wasserstoffstrom in zwei Versuchen 3 Stunden lang einmal auf 900°, das andere Mal auf 1000° erhitzt. Nach erfolgter Einwirkung wurde der Kohlenstoff-  
gemengungsfälle zu 2,21%, im zweiten

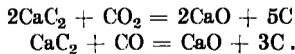
Falle zu 2,31% bestimmt, während der Stickstoffgehalt 0,61 bzw. 0,55% betrug, da der angewendete Wasserstoff Spuren Stickstoff enthielt. Nach erfolgter Einwirkung wurde das Carbide mit Wasser zersetzt, und das erhaltene Acetylen untersucht, wobei in 1000 ccm des erhaltenen Gases 0,5 ccm Wasserstoff festgestellt wurden. Hieraus folgt, daß das Endprodukt höchstens 0,05% Bariumhydrür enthielt.

Bekanntlich wird Cyankalium nach dem Verfahren von A. Frank und mir durch Umwandlung von Cyanamid in Cyanid durch Schmelzen von Kalkstickstoff (Cyanamid) unter Zusatz von Flußmitteln dargestellt. Die hier festgestellte Verwandlung von Cyanid in Cyanamid durch Einwirkung von Carbiden spielt in der Technik dieses Prozesses eine große Rolle, indem sie u. a. die Anwendung carbidhaltigen Kalkstickstoffs ausschließt.

VI. Einwirkung von Kohlensäure auf Kalkstickstoff.

(Unter Mitwirkung von Dr. B. Schück.)

Von Frank und mir (s. Handbuch für Acetylen von Caro-Ludwig-Vogel, 1904, H. 19) ist schon früher festgestellt worden, daß zwischen Carbide und Kohlensäure bzw. Kohlenoxyd eine lebhaft Reaktion stattfindet, die am einfachsten durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:



Der hierbei frei werdende Kohlenstoff scheidet sich in Form von Graphit ab.

Über die Einwirkung von Kohlensäure auf erhitzten Kalkstickstoff ist bisher nichts bekannt gewesen. Ich habe festgestellt, daß auch diese Einwirkung eine lebhaft ist und zu vollständiger Zerstörung des Kalkstickstoffs führt.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß über Kalkstickstoff Kohlensäure, die durch rauchende Schwefelsäure, konz. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlorcalcium getrocknet war, geleitet worden ist. Die Versuche wurden im elektrischen Ofen im Porzellanrohr ausgeführt; der Kalkstickstoff wurde in letzterem in zwei Nickelschiffchen so verteilt, daß die Temperaturdifferenz der Substanz +10° betrug. Der elektrische Ofen wurde möglichst schnell auf die gewünschte Temperatur gebracht, und 4 Stunden lang ein mäßig schneller Kohlensäurestrom durch das Rohr geleitet. Das entstehende Gasgemenge wurde in einen Gasometer über Öl geleitet und dann in der Buntbürette und dem Jägerschen Apparat untersucht.

	I angewand- ter Kalk- stickstoff %	II bei 660° mit CO <sub>2</sub> be- handelt %	III bei 800° mit CO <sub>2</sub> be- handelt %	IV bei 1000° mit CO <sub>2</sub> be- handelt %
Gesamtstickstoff . .	21,28	18,43	8,19	2,32
Davon: als Cyanamid	19,67	16,98	6,93	1,82
als Dicyandiamid . .	0,12	0,06	0,10	0,06
als Harnstoff nach Liebig . . . . .	0,73	0,34	n. bestimmbar	

	I angewand- ter Kalk- stickstoff %	II bei 660° mit CO <sub>2</sub> be- handelt %	III bei 800° mit CO <sub>2</sub> be- handelt %	IV bei 1000° mit CO <sub>2</sub> be- handelt %
als Harnstoff nach Kjeldahl . . . . .	0,76	0,36	0,08	0,05
Im Rückstand unlösl.	0,72	0,75	1,04	0,45
Schwefel i. Kalkstick- stoff . . . . .	0,81	0,80	0,81	0,80
Carbid im Kalkstick- stoff . . . . .	0,58	0,00	0,00	0,00
Freier Kohlenstoff . .	11,89	12,50	17,34	22,78

	I bei 600° mit CO <sub>2</sub> be- handelt %	II bei 800° mit CO <sub>2</sub> be- handelt %	III bei 1000° mit CO <sub>2</sub> be- handelt %
Analyse des Gases:			
Kohlensäure . . . . .	6,2	3,0	0,0
Im kohlenstofffreien Gas			
schwere Kohlenwasserstoffe .	0,2	0,3	0,0
Kohlenoxyd . . . . .	36,0	45,0	51,3
Methan und Wasserstoff . . .	5,0	5,3	6,6
Stickstoff . . . . .	58,8	49,4	42,1

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Kalkstickstoff wird das beigemengte Carbide vollkommen zersetzt. Es erfolgt aber eine Einwirkung von Kohlensäure auf Kalkstickstoff selbst, indem Kalkstickstoff, und zwar speziell Calciumcyanamid, unter Abscheidung von Kohle zerstört wird. Daneben tritt auch wie aus den Gasanalysen ersichtlich ist eine Einwirkung von Kohlensäure auf Kohlenstoff ein.

VII. Einwirkung von Stickstoff auf Carbide und Tonerde.

(Unter Mitwirkung von Dr. R. Jacoby und Dr. B. Schück.)

Von dritter Seite wurde gelegentlich einer Patentanmeldung, die inzwischen zurückgezogen worden ist, behauptet, daß bei Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Tonerde und Carbide nicht Calciumcyanamid, sondern andere ammoniakbildende Nitride gebildet werden. Ich habe feststellen können, daß bei Temperaturen zwischen 800—1200° diese Angabe nur zum Teil richtig ist. Es bildet sich dabei allerdings kein Cyanamid, aber auch die Bildung von Nitriden bleibt aus. Das erhaltene Produkt enthält höchstens 0,8% N, bei Temperaturen über 1000° gewöhnlich 0%. In demselben ist kein Carbide mehr enthalten. Dieses eigentümliche Verhalten veranlaßte mich, die Einwirkung von Tonerde auf Carbide bei höheren Temperaturen zu untersuchen. Es war hierbei Zerstörung des Carbids durch die beigemengte Tonerde erfolgt, und zwar bei Temperaturen unterhalb 1000° (von 700° anfangend), also bei Temperaturen, die unterhalb der Aufnahme von Stickstoff durch Carbide liegen.

Glüht man Tonerde mit Calciumcarbide bei diesen Temperaturen in einer inerten Atmosphäre,

so tritt eine vollständige Zersetzung des Carbid ein. Man erhält eine schwarze Masse, die weder Calciumcarbid noch Aluminiumcarbid enthält.

Würde sich hierbei, wie der Anmelder des betreffenden Patentes angenommen hat, Aluminiumcarbid bilden, was aber nicht der Fall ist, so würde dies gleichfalls noch keinen Anlaß zur Stickstoffbildung bei den in Frage kommenden Temperaturen ergeben, wie folgende Versuche zeigen:

Es wurden erhitzt bzw. mit Stickstoff behandelt:

- a) Aluminiumcarbid allein bei 1150°;
- b) Aluminium allein bei 1140°;
- c) Ein Gemisch von 80,3% Carbid bei 1190°;
- Ein Gemisch von 19,7% Aluminium bei 1190°;
- d) gereinigtes Carbid bei 1190°.

Das Carbid a) und b) enthielt noch metallisches Aluminium, da das Gas, welches durch Zersetzung desselben mit Wasser erhalten wurde, 21% Wasserstoff und 79% Methan enthielt. Das metallische Aluminium im Carbid war auch zum Teil direkt sichtbar. — Dasselbe wurde, soweit wie möglich, mechanisch entfernt, und die erhaltene Probe (d) besonders der N-Einwirkung unterworfen.

Die N-Einwirkung dauerte 1½—2 Stunden. Es wurden erhalten:

bei a	2,87% N
bei b	13,60% N
bei c	9,5 % N
bei d	0,68% N

Da aus der Gasuntersuchung ersichtlich ist, daß das in a) angewendete Carbid 4,4% metallisches Aluminium enthielt, und diese Menge ca. 2,4% Stickstoff aufnimmt, so folgt daraus, daß reines Aluminiumcarbid gar nicht oder nur minimal (infolge Dissoziation zu Aluminiummetall) N aufnimmt. Es folgt aber auch aus Versuch c), daß beigemengtes Aluminiummetall nicht etwa die N-Aufnahme im Carbid begünstigt, da die beigemengten 19,7% Aluminium 10,5% N aufnehmen können, während 9,5% aufgenommen wurden.

## VIII. Die Darstellung von reinem Cyanamid aus Salzen.

(Unter Mitwirkung von Dr. B. Schü ck.)

Die Darstellung von reinem Cyanamid aus dessen Metallsalzen ist infolge der leichten Zersetzlichkeit des Cyanamids bzw. seiner Neigung zur Polymerisation eine recht schwierige. Die nachstehenden Methoden geben die Möglichkeit der Reindarstellung des Cyanamids in größeren Mengen.

### 1. Darstellung aus technischem Natriumcyanamid.

In 37 g konz. HCl (1,19) wurden unter starker Kühlung langsam 25 g technisches Natriumcyanamid eingetragen und aus der trüben gelben Flüssigkeit das Wasser im Vakuum abdestilliert, wobei die Lösung anfangs klar braungelb wird und sich erst gegen Schluß wieder trübt. Nach Entfernung des Wassers wird der Kolbeninhalt beim Abkühlen fest, und die Trennung des Cyanamids vom NaCl geschieht durch Auslösen des ersteren mit Äther.

Der Äther wird abdestilliert, und die dickflüssige Cyanamidlösung durch Abkühlen unter der Wasserleitung zum plötzlichen Krystallisieren

gebracht. Das Cyanamid krystallisiert in farblosen Krystallen, die auf Ton im Vakuumexsiccator über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Ätznatron getrocknet werden. Das Produkt enthält noch Spuren NaCl und wird durch Auslösen mit Äther nochmals gereinigt. Die Identität des Cyanamids wird durch Prüfung auf unten angeführten Eigenschaften desselben festgestellt.

Ausbeute: 5,2 g Cyanamid, d. h. 31,7% vom Cyanamid des Natriumcyanamids.

### 2. Darstellung aus Kalkstickstoff.

Verschiedene Mengen Kalkstickstoff mit bestimmtem Stickstoffgehalt werden mit wechselnden Mengen Wasser von Zimmertemperatur ca. 2 Stdn. gerührt und der nicht lösliche Rückstand — dessen N-Gehalt ebenfalls festgestellt wird — von der Calciumcyanamidlösung abgesaugt. Diese Lösung mit bestimmtem Gesamt- und Cyanamidstickstoff wurde auf zwei verschiedene Arten vom Calcium befreit.

1. Durch Oxalsäure; diese wird zugesetzt bis zur neutralen Reaktion. Das Calciumoxalat wird nach Stellen über Nacht abgesaugt und das Wasser der Lösung im Vakuum abdestilliert, wobei gegen Ende der Destillation abgeschiedenes Oxalat nochmals filtriert wird. Im Rückstande krystallisiert das Cyanamid beim Abkühlen und wird von dem restierenden Calciumoxalat durch Ausschütteln mit wenig Äther getrennt. Der Äther wird abdestilliert und das Cyanamid nach dem Erstarren im Vakuumexsiccator (s. oben) getrocknet.

2. Durch Aluminiumsulfat, welches in konz. Lösung in der Kälte bis zur neutralen Reaktion zugesetzt wird. Der Niederschlag von CaSO<sub>4</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird sofort abgesaugt, das Wasser durch Destillation im Vakuum abgeschieden und das Cyanamid, das neben Resten CaSO<sub>4</sub> krystallisiert, von dieser durch Äther getrennt; aus der Ätherlösung wird Cyanamid in angeführter Weise gewonnen. Bei Anwesenheit von Spuren CaSO<sub>4</sub> wird es nochmals mit Äther gereinigt. (Siehe Tabelle.)

Dies Verfahren ist das einfachere und liefert, wie ersichtlich, die besten Ausbeuten. Aus der Tabelle auf Seite 2414 sind die Versuchsergebnisse und die Abhängigkeit der Menge des ausgelaugten Cyanamids von der Wassermenge, die zum Auslaugen verwandt wurde, ersichtlich.

Das Cyanamid bildet farblose Krystalle, die bei 41—42° schmelzen. Es ist ohne Rückstand leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; zerfließlich und mit Wasserdämpfen flüchtig; krystallisiert beim Abkühlen unter der Wasserleitung, desgl. beim Berühren mit spitzem Gegenstände, desgl. beim Impfen. Beim Erhitzen geht es sofort in Dicyandiamid über (Schmelzp. 204°), das weiter unter NH<sub>3</sub>-Entwicklung zerfällt. Der Übergang in Dicyandiamid findet auch beim Liegen an der Luft statt; so waren nach 4 Tagen 66% des Cyanamids in Dicyandiamid übergegangen.

Das Cyanamid ruft auf der Haut dieselbe Empfindung hervor wie kaustische Alkalien; es ist aber ein völlig neutraler Körper, wie auch die Prüfung nach Grobmann (Chem. Ztg. 1907, Nr. 96) durch Polarisation einer Weinsäurelösung mit wechselnden Zusätzen einer Cyanamidlösung zeigt. Ich bemerke, daß ich schon früher gemeinsam mit Grobmann (Chem.-Ztg. 1909, Nr. 81) nach

Versuch	Kalkstickstoff		ausgelaut m. dem Wasser	Zeit i. Stunden	im Rückstand N	Verarbeitete Lösung enthält:				Ca gefällt mit	Es resultiert		Ausbeute vom verarbeiteten Cyanamidstickst.	Bemerkungen
	R	%				Gesamtstickstoff		Cyanamidstickstoff			Cyanamid g	enthalten N g		
						g	auf Subst. %	g	auf Subst. %					
1	100	18,40	450	2	5,10	12,80	6,44	7,02	Oxalsäure	3,97	2,65	41,2	Cyanamid zweimal gereinigt	
2	50	18,41	450	2	1,27	7,556	16,79	4,59	10,22	Alum.-Sulfat	6,19	4,13	90,0	Cyanamid Al·Ca·SO <sub>4</sub> frei
3	100	18,41	450	2	2,93	13,78	15,32	11,29	12,55	Alum.-Sulfat	13,51	9,02	80,0	
4	300	18,30	900	2½	10,00	22,81	7,89	12,667	4,37	Alum.-Sulfat	18,0	12,0	94,7	

dieser Methode nachgewiesen habe, daß Dicyandiamid vollkommen neutral ist; interessant ist nun, daß sich auch Cyanamid ebenso neutral zeigt, was ja für seine Natur als Diimid in freiem Zustande spricht.

Im 20 cm-Rohr zeigt die 10%ige Weinsäurelösung im Polarimeter einen Winkel von 0,53', was einem spez. Drehungsvermögen von

$$\alpha = \frac{100 \cdot a}{l \cdot c} = 13,2 \text{ (theor. 14)}$$

entspricht. Dieses Drehungsvermögen wird durch wechselnde Zusätze einer 2,5%igen Cyanamidlösung nicht verändert.

Während das Cyanamid und Dicyandiamid als neutrale Körper angesehen werden müssen, erwies sich ein in der Sprengstoffindustrie verwendetes Derivat, das Nitrodicyandiamidin als schwache Säure



Das von den Stickstoffwerken Spandau, G. m. b. H., erhaltene technische Präparat war unrein. Die Analyse ergab:

C. . . . .	19,8%	berechnet	16,2%
H. . . . .	5,3%		3,4%
N. . . . .	49,4%	49,9%	47,6%

Zur Reinigung wurde das erhaltene Produkt in Kalilauge gelöst und durch Kohlensäure ausgefällt. Die Analyse des ausgefallten und ausgewaschenen Produktes ergab annähernd die theoretischen Werte, nämlich:

C. . . . .	15,8%
H. . . . .	3,1%
N. . . . .	47,2%

Die zu hohen Analysenwerte des technischen Produktes lassen auf Anwesenheit von geringen Mengen Dicyandiamidniträt schließen, die bei der Nitrierung entstanden. Daher zeigte auch das Präparat sehr schwach die eigentlichen Diamidinreaktion nach G r o ß m a n n und S c h ü c k (l. c.), indem es mit Nickelsalzen, Ammoniak und Kalilauge einen Farbumschlag in Gelb zeigte. Bei der Reinigung mit Kohlensäure wird das Niträt natürlich nicht mitgefällt, das erhaltene Produkt zeigt keine Reaktion mehr mit Nickel. Ich bemerke, daß auf diese Weise auch in der Technik die Reinheit des Produktes bzw. seine Freiheit an Dicyandiamidniträt geprüft werden kann. Die Untersuchung

über die Natur des Nitrodicyandiamidins ergab eindeutig, daß dasselbe s c h w a c h s a u e r reagiert.

Rein theoretisch läßt sich das dadurch erklären, daß die stark negative saure Nitrogruppe den basischen Charakter der Amidogruppe ausgleicht, und die Amidogruppe sowohl sauer als alkalisch reagieren kann (wenn man die Richtigkeit der von Thiele, Uhlfelder, Liebig's Ann. 303, 108 klar erwiesenen Formeln annimmt).

Ein Beweis für den sauren Charakter ist die Löslichkeit in Ätzkali, wodurch aus der NO<sub>2</sub>-Gruppe eine NOOH-Gruppe unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms wird. Nitrodicyandiamidin ist also eine schwache Pseudosäure (siehe über ähnliche Pseudosäuren die Arbeiten von H a n t z s c h). Ein weiterer Beweis ist die Löslichkeit in Alkalicarbonat in der Wärme und das Wiederausfällen in der Kälte. Jedenfalls ist Nitrodicyandiamidin eine schwächere Säure als Kohlensäure, durch die es ausgefällt wird.

Bei Verbindungen, die neben Nitro- noch Amidogruppen enthalten, ist es aber bekannt, daß sie trotz ihres sauren Charakters salzbildend auch insofern sein können, als daß sie mit Säuren Verbindungen bilden. Dies ist hier nicht der Fall. Zwar löst sich das Nitrodicyandiamidin in starken Mineralsäuren im großen Überschub derselben in der Hitze auf, doch fällt beim Erkalten ein Teil wieder aus, während der größte Teil Zersetzung erleidet, und zwar gilt dies, wie vorgenommene Versuche erwiesen haben, sowohl für die Einwirkung von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, als auch von Pikrinsäure.

Das Nitrodicyandiamidin ist in Wasser nur in Spuren löslich; aus der Lösung fällt trockenes Salzsäuregas kein Salz aus; die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid oder Goldchlorid keine Doppelsalze.

In allen Äthern und Alkohol, sowie in einem Gemenge beider ist Nitrodicyandiamidin praktisch unlöslich.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch über die Überführung von Dicyandiamid in Guanidin-niträt eine Angabe machen. Nach den italienischen Patenten von Ulpiani Nr. 85 093 ist es bekannt, daß diese Umwandlung durch Königswasser erfolgt. Ich habe nun unter Mitwirkung von Dr. Bönnemann gefunden, daß man sehr gute Resultate bei Anwendung eines Säuregemisches von 25% Salzsäure (1,19) und 35% Salpetersäure (40° Bé.) erreicht. Wir erhielten eine Ausbeute von 90,22

reinen Guanidinnitrats, dessen F. 214° war. Seine Chlorfreiheit und Reinheit wurde durch Analyse festgestellt.

	gefunden		berechnet
C . . . . .	10,02%	9,82%	9,78%
H . . . . .	4,88%	4,91%	4,75%
N . . . . .	45,70%	45,97%	45,81%

### IX. Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Baryt und Kalk und Einfluß von Zusätzen auf carbidbildende Gemische.

(Unter Mitwirkung von Dr. R. Jacoby.)

Kühling hat nachgewiesen (Kühling, Ber. 40, 310), daß der Zusatz von Chloriden einen beschleunigenden Einfluß bei der Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Kalk und Kohle ausübt.

Trotzdem es bekannt ist, daß bei der Einwirkung von Stickstoff auf Carbide unter gewissen Bedingungen Fluoride einen beschleunigenden Einfluß ausüben, war es doch nicht von vorn herein anzunehmen, daß auch Fluoride bei der Einwirkung von Stickstoff auf Kalk und Kohle bzw. Baryt und Kohle gleichfalls beschleunigend wirken werden.

Bei der Einwirkung der reaktionsbefördernden Mittel bei Carbiden erfolgt nämlich die Reaktionsbeschleunigung dadurch, daß Chloride z. B. die die Carbidpartikelchen umhüllenden Oxydschichten durch intermediäre Bildung von Oxychloriden sprengen; demgemäß können auch Fluoride, Sulfate, Carbonate usw. reaktionsbeschleunigend wirken.

Bei der Einwirkung von Stickstoff auf Carbidbildungsgemische dagegen ist die Aufgabe der reaktionsbeschleunigenden Mittel diejenige, die Carbidbildungstemperatur herabzusetzen, da Rudolphi (Z. f. anorg. Chemie, 1907, S. 170) nachgewiesen hat, daß der Stickstoffaufnahme bei Carbidbildungsgemischen zuerst die Carbidbildung als solche vorangehen muß.

Nun war es bekannt, daß die niedrig schmelzenden Chloride, speziell das bei 780° schmelzende Chlorcalcium, die Carbidbildungstemperatur herabsetzen, worauf u. a. der Carbidprozeß von Landin sich gründet. Deshalb ist es auch verständlich, weshalb Kühling eine Temperaturherabsetzung bei der Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Kalk und Kohle mit Chlorcalcium erhalten hat.

Es war aber nicht vorauszusetzen, daß diese Wirkung bei den Carbidbildungsgemischen auch durch Fluoride eintritt, da diese sehr hoch schmelzen, z. B. Fluorcalcium bei 1330°, Fluorbarium bei 1280° usw. Es war deshalb auch nicht anzunehmen, daß bei dem Zusatz von Fluoriden zu einem Gemisch von Baryt und Kohle eine Reaktionsbeschleunigung stattfindet.

Dies ist aber in sehr erheblichem Maße der Fall. Durch Zusatz von Fluoriden wird die Temperatur bei der Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Baryt und Kohle herabgesetzt, und zwar findet die Einwirkung unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Fluoride statt. Hierdurch unterscheidet sich der Zusatz von Fluoriden wesentlich von demjenigen von Chloriden.

Vergleichend ausgeführte Versuche haben ergeben, daß eine nennenswerte Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Baryt und Kohle

bei Temperaturen von nicht unter 1320—1350° stattfindet. Bei diesen Temperaturen erfolgt dann die Aufnahme von Stickstoff in einem solchen Maße, daß etwa 20—25% des in der Masse vorhandenen Bariums in Stickstoffverbindungen, zum größten Teil Cyanide, zum geringeren Cyanamide, umgewandelt werden.

Über die Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Baryt und Kohle unter Zusatz von Fluoriden habe ich unter Mitwirkung des Herrn Dr. R. Jacoby eine große Reihe von Versuchen ausgeführt, von denen ich die Resultate der vier letzten Reihen mitteile.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß in einem elektrisch beleizten Rohr 4 Schiffchen hintereinander gestellt wurden, welche mit verschiedenen Mischungen beschickt waren. Über je zwei Schiffchen befand sich die Lötstelle je eines Pyrometers, so daß die Temperaturmessungen sehr exakt waren.

Der Stickstoff wurde von der einen Seite zugeleitet, gelangte also nur zum 1. Schiffchen in reinem Zustande; beim Passieren über das 2., 3. und 4. Schiffchen dagegen war er schon mit Kohlenoxyd gemengt, da die Schiffchen mit einem Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle beschickt waren und sich deshalb bei der hohen Reaktionstemperatur Kohlenoxyd entwickelt.

Die Versuche ergaben, daß bei der Einwirkung von reinem Stickstoff (1. Schiffchen) die besten Resultate erhalten worden sind, daß dagegen die Einwirkung eines Gemisches von Kohlenoxyd und Stickstoff schlechte Resultate ergibt, sei es dadurch, daß der Partialdruck des Stickstoffs vermindert wird, sei es durch direkte sekundäre Einwirkung des Kohlenoxyds auf die gebildeten Cyanide oder Cyanamide.

Um diesen Fehler auszugleichen, wurde in den Produkten als am schnellsten auszuführende Bestimmung die Bariumbestimmung gemacht und damit auch die Bestimmung des freien, nicht in Reaktion getretenen Kohlenstoffs verbunden.

Die übrigen Werte ergaben sich aus diesen Zahlen durch Rechnung. Sie gaben im ganzen die vollständigen Analysen der Reaktionsprodukte, in denen die Differenzen wohl hauptsächlich nicht ausgetriebene Kohlensäure ist.

Zum Schluß der Tabelle (S. 2416) ist angegeben, welcher Teil des ursprünglich in der Masse enthaltenen Bariums in stickstoffhaltige Produkte (hauptsächlich Cyanid) umgewandelt worden ist, und es ist ersichtlich, daß diese Werte bis zu 50% der theoretischen sind, d. h., daß das Endprodukt bis über 50% Cyanid in Form von Bariumcyanid enthielt.

Noch bessere Resultate sind erhalten worden, als anstatt eines Gemisches von Bariumcarbonat und Kohle Baryt und Kohle angewandt wurde. Hier sind die Ausbeuten bei Temperaturen bis 1100° bis auf 85% gestiegen.

Die Feststellung der Herabsetzung der Temperatur bei Stickstoffaufnahme durch Gemische von Kalk, Kohle bzw. Baryt und Kohle durch Zusatz von Chloriden bzw. Fluoriden, wie solche von Kühling für Chloride und von mir für Fluoride bestimmt wurde, führte mich zu der Frage, ob auch für solche Gemische die von Rudolphi (l. c.) festgestellte Regel Geltung hat, wonach bei der

No. des Versuches.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
Zusatz, berechnet auf das Gemisch von BaCO <sub>3</sub> und Holzkohle in %:	5	20	5	20	5	25	5	25	5	20	5	20	5	20	5	25
Gasart, bzw. Angabe, ob dasselbe rein oder über mit Masse gefüllte Schiffchen gegangen ist, also CO-haltig war:	rein	über 1 Sch.	über 2 Sch.	über 3 Sch.	rein	über 1 Sch.	über 3 Sch.	über 3 Sch.	rein	über 1 Sch.	über 2 Sch.	über 3 Sch.	rein	über 1 Sch.	über 2 Sch.	über 3 Sch.
Temperatur °	1080	1100	1130	1030 u. darunter	1080	1110	1130	1030	1160	1190	1210	1050— 1160	1170	1200	1220	1060— 1120
Gesamt-N im Reaktionsprodukt	7,1	4,2	6,4	1,7	5,9	5,9	4,6	0,6	7,4	4,6	7,1	2,1	4,9	5,2	4,7	1,7
Cyanamid-N im	0,77	0,35	0,61	0,09	0,39	0,49	0,36	Spuren	0,58	0,45	0,53	—	0,21	0,74	0,77	—
Cyanid-N im	6,3	3,64	5,8	1,6	5,5	4,54	4,2	0,6	6,8	4,1	6,6	—	4,5	4,5	3,9	—
Cyanamid-N % { des Cyanid-N des Gesamt-N	12,0 11,0	10,0 9,5	10,5 9,5	0,0 5,5	7,5 6,5	11,0 10,0	8,5 8,0	—	8,5 8,0	11,0 10,0	8,0 7,5	—	5,0 4,54	16,0 14,0	19,5 16,0	—
Ba-Gehalt im Reaktionsprod. %	71,7	61,7	71,9	60,5	77,0	74,5	76,8	68,0	71,9	61,7	71,8	61,0	78,8	76,3	78,1	74,8
C, gebunden als (CN) oder CN <sub>2</sub> berechnet aus den gefundenen Werten %	6,1	3,3	5,2	1,45	4,9	4,0	3,8	0,5	6,4	3,7	6,2	—	4,1	4,1	3,7	1,4
Gehalt des Reaktionsproduktes an CaF <sub>2</sub> bzw. F (bei BaF <sub>2</sub> -Zusatz) berechnet aus den angegebenen Mengen im Verhältnis zum Ba-Gehalt des Reaktionsproduktes %	CaF <sub>2</sub> 6,4	CaF <sub>2</sub> 22,2	CaF <sub>2</sub> 6,5	CaF <sub>2</sub> 21,8	F 1,33	F 5,15	F 1,3	F 4,7	CaF <sub>2</sub> 6,5	CaF <sub>2</sub> 22,2	CaF <sub>2</sub> 6,5	—	F 1,33	F 5,3	F 1,4	F 5,2
O gebunden an Ba, soweit dieses nicht an (CN), CN <sub>2</sub> oder F gebunden ist, %	4,3	4,8	4,7	6,1	5,05	3,66	5,8	6,8	4,2	4,6	4,3	—	5,8	3,7	5,9	5,6
Freier C im Reaktionsprodukte nach Analyse %	4,4	3,3	5,0	6,7	5,8	6,5	7,4	13,3	3,6	3,3	4,3	—	50	2,8	1,8	9,6
Rest CO <sub>2</sub> (Analyseendifferenz) %	—	0,5	0,3	1,75	—	1,2	0,6	6,1	—	-0,1	-0,2	—	—	2,6	4,4	3,7
Nach Abrechnung des an F gebundenen Ba sind in dem Endprodukte von dem angewendeten Ba an N (als CN oder CN <sub>2</sub> ) gebunden, vorhanden	48,0	33,0	44,0	14,0	40,0	44,0	31,0	30,0	50,0	37,0	48,0	—	33,0	44,0	31,0	15,0

Aufnahme von N durch carbidbildende Gemische zunächst Carbidbildung und dann die Stickstoffaufnahme erfolgt.

Aus den Arbeiten von Bullier und Landin war es bekannt, daß ein Zusatz von Chlorcalcium die Carbidbildungstemperatur herabsetzt. Ich habe nun Gemische von Kalk und Kohle im Verhältnis des Carbidbildungsgemisches mit einem Zuschlag von 5, von 10 und von 20% Chlorcalcium erhitzt und gefunden, daß eine Carbidbildung bei Temperaturen von 1340 bzw. 1290 und bzw. 1240° stattfand.

Vergleicht man hiermit die Resultate, die Kühling erhalten hat und die unsichere Methode der Temperaturmessung, die von ihm angewendet wurde, so ist daraus ersichtlich, daß auch bei Anwendung von Chlorcalciumzusatz die Carbidbildung stets der Stickstoffaufnahme vorangeht.

Eine entsprechende Versuchsreihe habe ich mit den in der oben mitgeteilten Arbeit verwendeten Mischungen von Bariumcarbonat, Kohle und Fluorcalcium bzw. Fluorbarium durchgeführt. Ich habe gefunden, daß auch hier bei Temperaturen, wie sie für die Stickstoffaufnahme angewendet wurden, wenn man die Masse ohne Stickstoff erhitzte, Carbidbildung eintrat; ohne Zusatz von Fluoriden dagegen bei diesen Temperaturen die Carbidbildung nicht erfolgte. Dies ist insofern merkwürdig, als die angewandten Fluoride einen höheren Schmelzpunkt zeigen, als die Reaktionstemperatur betrug. Es erweist sich aber aus diesen Versuchen, daß auch bei Anwendung von Fluoriden der Rudolphische Befund Geltung hat, und außerdem, daß eine Temperaturherabsetzung der Carbidbildung erfolgt, trotzdem die Fluoride höher schmelzen, als die Reaktionstemperatur beträgt.

[A. 237.]

## Gerichtliche und patentamtliche Entscheidungen, Statistiken, Gesetze, Verordnungen, Verträge usw. auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes im I. Halbjahr 1910.

Zusammengestellt von HANS TH. BUCHERER.

### A. Reichsgericht.

1. Entscheidung des III. Strafsenats vom 24./5. 1909. Es handelt sich um die Frage: „Wann ist ein Erzeugnis unmittelbar durch ein patentiertes Verfahren hergestellt. In der Urteilsbegründung wird darauf hingewiesen, daß der einschränkende Zusatz „unmittelbar“ erst nachträglich von der Reichstagskommission eingefügt wurde, um eine zu weit gehende Ausdehnung des Schutzes zu verhüten. Die Auslegung, die das R.-G. im Anschluß an obige Frage dem § 4 in der angedeuteten Hinsicht gibt, muß im Original nachgelesen werden. Einzelne Sätze, insbesondere soweit es sich um unselbständige Bestandteile einer zusammengesetzten Sache handelt, erscheinen anfechtbar. Denn es gibt viele Erzeugnisse, die bestimmungsgemäß unselbständige Bestandteile einer zusammengesetzten Sache sind, und die doch als

solche des Patentschutzes teilhaftig werden können, auf die also auch § 4 im positiven Sinne Anwendung finden muß (8)<sup>1)</sup>.

2. Entscheidung des I. Zivilsenats vom 25./9. 1909: „In welchem Umfang ist eine Änderung der Klagegründe im Nichtigkeitsverfahren statthaft“? Man unterscheidet im Nichtigkeitsverfahren mehrere sog. selbständige Nichtigkeitsgründe mit der Maßgabe, daß eine Änderung des Klagegrundes im Berufungsverfahren gemäß den Vorschriften der Zivilprozeßordnung unzulässig ist. Im vorliegenden Falle hatte der Kläger die Nichtigkeitsklage auf zwei selbständige Nichtigkeitsgründe gestützt: 1. auf Patentidentität (§ 10 Abs. 1 Nr. 2) und 2. auf widerrechtliche Entnahme (§ 10 Abs. 1 Nr. 3). Im Berufungsverfahren vor dem Reichsgericht versuchte der Kläger, die Klage auf einen dritten selbständigen Nichtigkeitsgrund, nämlich auf die Nicht-Neuheit der Erfindung (§ 10 Abs. 1 Nr. 1) zu stützen, indem er gegenüber dem Einwand der unzulässigen Klageänderung geltend machte, daß er bereits in der ersten Instanz auf die die Neuheit zerstörende Tatsache der Vorveröffentlichung in einer Zeitschrift hingewiesen habe. Dieser Hinweis wurde aber vom Reichsgericht nicht als zutreffend anerkannt, indem es erklärte, die ebengenannte öffentliche Druckschrift sei vom Kläger nur angeführt worden, um die widerrechtliche Entnahme seitens des Beklagten, nicht aber um die Nicht-Neuheit der Erfindung zu beweisen (8 f.).

3. Entscheidung des I. Zivilsenats vom 20./11. 1909. „Kraft des deutsch-amerikanischen Staatsvertrages vom 23. Febr. 1909 darf der im deutschen Patentgesetz vorgesehene Ausführungszwang nicht zur Anwendung gebracht werden, wenn das Patent einem Bürger der Vereinigten Staaten oder einer dort domizilierenden rechtsfähigen Gesellschaft zusteht. Der Besitz eines entsprechenden amerikanischen Patents ist nicht die Voraussetzung für diese Befreiung von der Ausführungspflicht. Die Befreiung der Amerikaner greift für die schon vor dem Inkrafttreten des genannten Abkommens erteilten und auch für diejenigen Patente Platz, die damals schon über die in § 11 des Patentgesetzes bestimmte Frist hinaus bestanden hatten, ohne ausgeübt worden zu sein; sie gilt auch für die damals schon anhängigen Zurücknahmeprozesse.“ Im vorliegenden Falle kam noch hinzu, daß die mit der Zurücknahmeklage beschwerten Patente erst im Lauf des Prozesses in das Eigentum einer amerikanischen Gesellschaft übergegangen waren. Die Klägerin wollte aus diesem Umstande folgern, daß gemäß § 265 der Zivilprozeßordnung die Rechtsnachfolgerin nicht berechtigt sei, ohne ihre (der Klägerin) Zustimmung den Prozeß zu übernehmen. Entgegen

<sup>1)</sup> Die Seitenzahlen beziehen sich auf den 16. Jahrgang der Zeitschrift: „Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen.“