

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 321—328

Aufsatzteil

9. Juni 1914

27. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker Bonn, 3.—6. Juni 1914.

Allgemeiner Bericht.

Wenn die Pfingstsonne am heiteren Himmel lacht und lockt, dann regt sich die Wanderlust, die den Deutschen von altersher im Blute steckt. Die Begründer unseres Vereins haben sich diese Erscheinung wohlbedacht zunutze gemacht, als sie es zur lieben Gepflogenheit werden ließen, alljährlich die Hauptversammlung auf die schöne Pfingstzeit festzusetzen.

Und bildet nun gar der stolze Rhein das Wanderziel, so bedarf es gar keiner weiteren Erklärung für die Tatsache, daß in diesem Jahre die deutschen Chemiker in Scharen gekommen waren wie noch nie in all den 27 Jahren seit Gründung des Vereins. Wir glauben, sie wären gekommen, auch wenn der Festausschuß nicht so treffliche Arbeit getan hätte mit der Ausgestaltung des sorgfältig und gastfrei erwogenen Arbeits- und Festplanes, der durch Darbietung zahlreicher hochinteressanter Besichtigungen und erlesener Genüsse Belehrung und Unterhaltung versprach. Selbstverständlich waren mit ihnen auch ihre Damen erschienen in einer Anzahl, wie sie nach der Erinnerung der bekannten ältesten Leute noch nie bei dieser Gelegenheit beisammen gesehen worden sind.

So stand denn Bonn, die schöne Universitätsstadt am Rhein, die dieses Jahr ihre gastlichen Tore für unsere Hauptversammlung geöffnet hatte, schon während des ganzen Mittwochnachmittag unter dem Zeichen dieser Veranstaltung, und die Begrüßungsfeier, die an diesem Abend in den Räumen der Lese stattfand, bot dank dem reichen Damenflor ein festfrohes Bild.

Den feierlichen Begrüßungsakt, der, wie zuerst in Breslau auf den Abend verlegt war, eröffnete der Vorsitzende, Dir. Dr. Krey, mit einer Ansprache. Noch einmal dankt er der vorjährigen Versammlungstadt und den Breslauer Freunden und hofft von der jetzigen Hauptversammlung in der blühenden Gartenstadt am Rheinstrome besonders gut gelungenen Verlauf. Im kommenden Jahre vollendet sich ein Halbjahrhundert, daß hier in Bonn die Benzoltheorie ins Leben trat. Ihre große Bedeutung in verschiedener Beziehung wird dargetan und deshalb gilt des Chemikers erster Gruß, wenn er in Bonn einzieht, den Manen August Kekulé. Mit herzlichem Danke an die Stadt Bonn, Ehren- und Ortsausschuß und mit der Begrüßung der vertretenen Behörden und befreundeten Vereine und der Bekanntgabe der eingelaufenen Begrüßungstelegramme schließt die Ansprache.

Dann sprach im Namen der Regierung und der Stadt Oberbürgermeister Spiritus, für die Universität Se. Magnifizienz Geheimrat Schulte; die Grüße des Kurators der Universität Geheimrats v. Ebbinghaus überbrachte Geheimrat Anschütz, Bonn; für die Bergbehörden sprach Oberbergat Körper, für die Handelskammer Dr. Uhlitzsch, für die Landwirtschaftskammer Landrat v. Groote, Landesökonomierat Fühling für den Landwirtschaftlichen Verein für Rheinpreußen. Für die Gesamtheit der Vereine sprach Geheimrat v. Böttlinger, Geheimrat Anschütz im Namen der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, schließlich für den rheinischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker und als Vorsitzender des Ortsausschusses Dr. Dressel.

Bei gutem Essen und vortrefflicher Bowle, beides vom

Bezirksverein Rheinland dargeboten, schlug bald der vielgerühmte rheinische Humor alle in seinen Bann.

Es sei noch nachgetragen, daß schon im Laufe des Mittwochs eine Sitzung des Vorstandes, sowie eine solche des Vorstandsrates stattgefunden hatte, in denen die Tagesordnung und sonstige geschäftliche Dinge durchberaten worden waren.

Für die an diesen Sitzungen nicht beteiligten Herren war während dieser Zeit eine große Reihe von Besichtigungen angesetzt.

Folgende Firmen hatten die Tore ihrer Fabriken freundlichst geöffnet:

1. Fabrik von F. Soennecken (Schreibmöbel), Bonn.
2. Fabrik von F. Soennecken (Schreibfedern-, Schreibwaren- und Kopiermaschinenfabrik), Bonn—Poppelsdorf.
3. Wessels Wandplattenfabrik (Fabrikationsgang glasierter Steingutwandplatten), Bonn.
4. Versuchsstation des landwirtschaftlichen Vereins für Rheinpreußen, Bonn, Weberstraße 61.
5. Deutsche Photogravüre A.-Ges. (Kupfertiefdruck), Siegburg.
6. Braunkohlen- und Brikettwerk Berggeist (Braunkohlentagebau, Braunkohlenbrikettfabrikation und Elektrizitätswerk), Brühl.
7. Braunkohlen- und Brikettwerke Roddergrube (maschinelle Gewinnung der Kohle in der Grube und Briketherstellung), Brühl.
8. Westdeutsche Steinzeug-, Schamotte- und Dinaswerke, G. m. b. H. (Herstellung von Gefäßen und Apparaten für die chemische Industrie, von Kanalisationsartikeln und feuerfesten Produkten), Euskirchen.
9. Gasmotorenfabrik Deutz (Modellschreinerei, Gießerei, Werkzentralen, mechanische Werkstätten und Probierstände), Köln-Deutz.
10. Rheinische Glasfabrik G. m. b. H. (Herstellung von Mineralwasserflaschen mittels der Owenschen Flaschenblasmaschine), Sinzig a. Rh.
11. Rheinische Elektrostahlwerke G. m. b. H. (Stahlgießerei mit elektrischen Stahlföfen und Werkzeugfabrik), Bonn.

Am Donnerstag, den 4./6. vorm. 9 Uhr wurde in der Beethovenhalle die

Erste Allgemeine Sitzung

vom Vorsitzenden mit kurzer Ansprache eröffnet. Alsdann schritt er zur Bekanntgabe der Ehrungen, die nach Beschluß des Vorstandes in diesem Jahre zur Verleihung kommen sollen. Es erhielten Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Fritz Haber die Liebig-Denkmünze „wegen seiner hervorragenden Leistungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, insbesondere seiner Arbeiten über Gasreaktionen und die Synthese des Ammoniaks“ und Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Richard Willstätter die Adolf Baeyer-Denkmünze „wegen seiner hervorragenden Forschungen auf dem Gebiete der Pflanzenfarbstoffe insbesondere des Chlorophylls“.

Geheimrat Willstätter, der nicht anwesend war, wurde von der Ehrung brieflich Mitteilung gemacht.

Darauf erhielt das Wort Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Fritz Haber, Direktor des Kaiser Wilhelm-Institutes für phy-

sikalische Chemie: „Über die synthetische Gewinnung des Ammoniaks.“ Dem Chemiker, der vor Fachgenossen über die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen spricht, liegt es nahe, eine bestimmte Anordnung des Stoffes zu wählen. Er wird gern von den Ursachen und dem Umfange des Bedarfes an Stickstoff in der organisierten Welt ausgehen und im Anschluß daran schildern, wie man diesen Stickstoffbedarf bisher durch Ausbeutung der chilenischen Salpeterlager und durch Gewinnung der Nebenprodukte bei der Verarbeitung der Kohle zu decken vermochte. Ein Überblick der Produktionsbedingungen in dieser Industrie wird ihn dann weiter zu der Darlegung führen, wie zweifelhaft angesichts des jährlich stark zunehmenden Bedarfes die Hoffnung auf eine dauernde Befriedigung des Marktes aus diesen beiden Quellen ist. Damit wird die Bedeutung der Aufgabe klar, auf dem Wege der chemischen Synthese, also auf dem Wege des künstlichen Aufbaues aus den Elementen, neue Quellen des gebundenen Stickstoffes zu erschließen. An Hand des Vergleiches der ökonomischen Wertlosigkeit elementaren Stickstoffes, der uns in der Luft überall in unbegrenzter Menge zu Gebote steht, mit dem Marktpreise des gebundenen Stickstoffes, der in der Form von Salpeter und Ammoniak mehr als 1 M pro Kilo beträgt, läßt sich dann dartun, daß die bedeutsame Aufgabe wirtschaftlich brauchbare Lösungen gestattet. Jeder Fortschritt auf dem Gebiete der Stickstoffverbindung stellt also nicht nur eine Bereicherung unserer gelehrten Kenntnisse dar, sondern er greift auch in das volkswirtschaftliche Leben in einem Maße ein, welches einzelnen Ergebnissen auf dem Gebiete der chemischen Synthese nur selten beschieden ist. Wenn man das Stickstoffproblem in seiner vollen Breite aufrollt, so führt der Gang der Betrachtung von der Schilderung des Stickstoffbedarfes in natürlicher Folge zuerst zur Schilderung der Bestrebungen, die synthetische Aufgabe auf den Wegen der Luftsalpetererzeugung zu lösen. Die im Vordergrund der Luftsalpetererzeugung stehende Schwierigkeit des großen Kraftverbrauches leitet dann hinüber zu der Besprechung der Entwicklung auf dem Gebiete des Kalkstickstoffes und zu den Hoffnungen, die auf das Aluminiumnitrid gesetzt werden, denn die beiden letzten Verfahren haben schon einen geringeren Kraftbedarf als die Luftsalpeterindustrie, wenn sie auch immer noch der großen und billigen Wasserkräfte schwer entraten können. Daran schließt sich nun als letztes Glied der Kette die Ammoniaksynthese, deren Bedarf an Kraft klein genug ist, um sie — gleich den anderen Verfahren unserer Großindustrie — an den herkömmlichen Stellen chemisch technischer Arbeit auszuüben.

Geheimrat H a b e r bespricht nun die Vorgeschichte und die Vorversuche der Ammoniaksynthese. Er schildert die Untersuchungen, die zur Kenntnis des Gleichgewichtes notwendig waren, die zur Ermittlung der günstigsten Temperatur, des günstigsten Druckes und des günstigsten Mischungsverhältnisses führten. Um die Vereinigung der beiden Elemente Stickstoff und Wasserstoff zu bewirken, ist die Anwesenheit von sog. Kontaktstoffen erforderlich. Aus diesen Versuchen ging nun hervor, daß, wenn man bei gewöhnlichem Drucke arbeitete, man eine Kontaksubstanz besitzen mußte, die bereits bei 300° eine flotte Vereinigung des Stickstoffes mit dem Wasserstoff herbeiführte. Die Chancen für die Entdeckung eines solchen Katalysators mußten aber sehr gering eingeschätzt werden. Nur wenn man zu sehr bedeutendem Drucke hinauf ging, ließ sich ein wesentliches Resultat erwarten. Dem Gedanken an eine praktische Ausführung eines technischen Prozesses mit strömendem Gase unter einem Drucke von 100 und mehr Atmosphären aber standen jene inneren Widerstände im Wege, die eine wesentliche Neuerung schwierig, ja unmöglich erscheinen lassen, so lange wir die Summe der Vorurteile, mit denen wir ein neues Arbeitsfeld unbewußt betreten, nicht durch eingehende und erfolgreiche Beschäftigungen überwunden haben. So begnügte sich Geheimrat H a b e r damals damit, eine Art Spielzeug zu bauen, das das Schema einer Ammoniakfabrikation aus den Elementen versinnbildlichte. Er nahm eine Glühlampe, die Eisenspiralen statt der gewöhnlichen Glühfäden enthielt, schickte einen Strom aus 3 Teilen Wasserstoff und 1 Teil Stickstoff hindurch, absorbierte das entstehende Ammoniak und führte das Restgas durch eine Umlaufpumpe

der Lampe mit den glühenden Eisenspiralen wieder zu. Die kleine Vorrichtung arbeitete bei gewöhnlichem Drucke und erzeugte ständig 1/200% Ammoniak in der Gasmischung. Die Vertausendfachung dieses Betrages war die Aufgabe, deren Lösung gelingen mußte, wenn man ein industrieller Ausgestaltung fähiges Verfahren daraus machen wollte. Es hat eine Reihe von anderen Versuchen und Erfahrungen über Arbeiten bei hohem Drucke bedurft, ehe sich Geheimrat H a b e r mit seinem Mitarbeiter L e R o s s i g n o l entschloß, die Lösung dieser Aufgabe durch Versuche unter hohem Druck anzustreben. Geheimrat H a b e r führt dann eine derartige Versuchsanordnung im Lichtbild vor. Außer Temperatur und Druck spielen bei diesem Prozeß, wie schon erwähnt, die Kontaktsubstanzen eine hervorragende Rolle. Das Suchen nach derartigen Stoffen war schwierig, aber schließlich wurden sie im Osmium und im Uran gefunden. Die Auffindung dieser beiden Kontaktstoffe fiel zeitlich zusammen mit der Gebrauchsfertigkeit des größten Versuchesapparates für die Ammoniakherstellung nach dem Verfahren der Gaszirkulation unter dauerndem Hochdruck. Die Vorführung der Versuchseinrichtung im Betriebe reichte aus, um die Badische Anilin- und Sodafabrik zur Übernahme des Verfahrens zu bewegen. Dort wurden dann die Versuche weitergeführt. Die Schilderung, wie die Synthese aus dem Kleinen ins Große übersetzt wurde, und die Beschreibung der neuen technischen Formeln, die geschaffen werden mußten, um die Fabrik aufzubauen, die sich heute als eine kleine Stadt in Oppau bei Ludwigshafen erhebt, wäre Sache des Schöpfers dieser Anlage, Dr. M. B o s c h. Er war es auch, der eine große Schwierigkeit überwand, die bei den Versuchen sich nie zeigte, die aber beim dauernden Betriebe hervortrat. Der Stahl, aus dem die Druckgefäße hergestellt waren, riß bei längerer Benutzung unter der Beanspruchung durch das verwendete heiße Druckgas, bis es Dr. B o s c h gelang, auf eine einfache Weise die gefährliche Änderung auszuschalten. Auch der hervorragendste Techniker vermag nur das nach den Zeitverhältnissen Erreichbare durchzuführen, und es lassen sich Beispiele bedeutender Möglichkeiten aus der Entwicklungsgeschichte der Industrie anführen, die nach mühevollen Kämpfen aufgegeben werden mußten, weil die Hilfsmittel nicht ausreichten, die nach dem damaligen Stande der Technik verfügbar waren. Die Ammoniaksynthese hatte das Glück, in eine Zeit zu treffen, in der der Stand der Stahlindustrie die erstaunlichen Anforderungen geradezu befriedigen gelernt hatte, die eine Großanlage nach diesem Verfahren stellen muß. Sie fiel in diese Zeit, weil die Entwicklung der physikalischen Chemie so weit gediehen war, daß die Schwierigkeiten, die einer älteren Wissenschaftsperiode bei der Betrachtung des Problems entgegentreten mußten, ihre frühere Bedeutung verloren hatten.

Hiernach sprach Privatdozent Dr. A. B e r g i u s: „Über die Härtung der Fette.“ Die Fett verarbeitenden Industrien hatten in den letzten Jahren schwer unter der Preisteigerung der Rohmaterialien zu leiden, insbesondere wurden durch die schnelle Entwicklung der Speisefettindustrie die festen Fette knapp und so teuer, daß die Seifenindustrie, die feste Fette für die Herstellung der harten Toilette- und Haushaltsseifen unbedingt braucht, sich nur schwer ihr Rohmaterial beschaffen konnte. Da flüssige Fette noch in großer Menge zu relativ niedrigem Preise zur Verfügung stehen, wurde eine chemische Methode zur Umwandlung der flüssigen Rohstoffe in feste eine Notwendigkeit. Das Problem wurde durch das katalytische Fetthärtungsverfahren gelöst. Die flüssigen Fette unterscheiden sich von festen durch den geringen Wasserstoffgehalt ihrer Fettsäuren, durch den ungesättigteren Charakter, der neben der geringen Konsistenz noch andere Eigenschaften bedingt, die leichte Oxydationsfähigkeit an der Luft, die Dunkel-färbung und besonders bei den stark ungesättigten Transfettsäuren den unangenehmen Fischgeruch, der die Verwendungsmöglichkeit der Trane hemmt.

Seit mehr als 50 Jahren beschäftigt das Problem der Fetthärtung Chemiker und Industrielle, ohne daß ein einziges, unter den vielen vorgeschlagenen Verfahren einer allgemeinen Anwendung fähig gewesen wäre.

Nachdem mit der Entwicklung der physikalischen

Chemie die Lehre von den Katalysatoren Boden gewonnen und durch die Untersuchungen der französischen Forscher Sabatier und Senderens gezeigt worden war, daß man mit Hilfe fein verteilten Nickels Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen anlagern konnte, fand W. Normann, daß man ungesättigte Fette oder Fettsäuren, in denen fein verteiltes Nickel suspendiert war, mit Wasserstoff zur Reaktion bringen konnte. In Deutschland blieb das Normannsche Verfahren lange Zeit unbeachtet, es wurde dagegen von der englischen Firma J. Crosfield and Sons in Warrington übernommen und in wenigen Jahren zum großen technischen Prozeß ausgebildet, der schon im Jahre 1906 viele Tonnen am Tage lieferte. Das deutsche Patent ging in den Besitz der Naamlöze Venootschap Anton Jurgens in Oss in Holland über, die im Jahre 1911 in Emmerich die Germania Ölwerke errichtete, in denen heute täglich 100 t flüssiges Fett, hauptsächlich Tran, gehärtet werden.

Eine große Menge von Patenten sind auf Ausführungsformen für das Nickelverfahren nachgesucht worden, die aber in Deutschland von dem Normannschen Patent abhängig sind. Der bekannteste derartige Prozeß ist der von Wilbuschewitsch, den die Bremen-Besigheimer Ölwerke erworben haben. Nach einer Einigung mit den Germania-Ölwerken wenden sie ihren Prozeß jetzt zur Herstellung von gehärteten Ölen für Speisefetzzwecke an.

Neben dem Nickelverfahren entwickelte sich auf Grund der Arbeiten von Paal ein anderes, das Palladium als Katalysator benutzte. Die Hydrierung verläuft hier schneller und bei niedrigerer Temperatur und die Produkte sind vorzüglich, aber es kann infolge der hohen Palladiumpreise bisher nicht mit dem Nickelverfahren konkurrieren. Neuerdings ist ein Verfahren von Erdmann und Bedford in den Vordergrund des Interesses getreten, das den Nickel durch Nickeloxyd ersetzt. Dieses scheint unempfindlicher gegen Verunreinigungen des Öls und des Wasserstoffs zu sein als das fein verteilte Metall. Auch dieser Prozeß wurde in England entwickelt. Eine Fabrik in Deutschland, die Ölwerke Hydrogen in Ammendorf bei Magdeburg, will in kurzer Zeit den Betrieb eröffnen. Ein heftiger Streit, der noch nicht entschieden ist, wird um die Frage geführt, ob bei dem Erdmannschen Verfahren nicht auch Nickel der wirksame Katalysator ist, wie Normann vermutet oder ob nach der Auffassung von Erdmann das Nickeloxyd zu Suboxyd reduziert wird, das dann als Katalysator wirkt. Ein deutsches Patent auf das Nickeloxydverfahren ist soeben erteilt worden, nachdem das englische Patent schon einige Jahre besteht.

Eine Reihe von anderen Prozessen basieren auf Nickelverbindungen, die während der Hydrierung zu Nickel zerfallen. Das Verfahren von Wimmer-Higgins, zu dessen Ausführung die Fettraffinerie A.-G. in Brake (Oldenburg) eine Fabrik errichtet hat, arbeitet hauptsächlich mit ameisensaurem Nickel. Auch dieses Verfahren steht in enger Beziehung zu dem von Normann.

Die gehärteten Fette, gehärteter Tran, Leinöl, Cottonöl werden heute in großer Menge von der Seifenindustrie verarbeitet, gewöhnlich der besseren Schaumhaftigkeit wegen, in Mischung mit anderen Fetten.

Von großer Bedeutung ist die Fetthärtung für die Speisefettindustrie, die mit Hilfe dieser Methode imstande ist, tierische Fette durch pflanzliche Öle zu ersetzen, nachdem diese auf den richtigen Schmelzpunkt gehärtet sind. Von der Verwendung gehärteten Trans für Speisewecke nehmen die Fabrikanten prinzipiell Abstand, damit nicht das — allerdings unberechtigte — Vorurteil gegen Tran von den Naturbutterproduzenten, die den deutschen Bedarf an Naturbutter bei weitem nicht decken können, als willkommener neuer Agitationsstoff gegen die Margarine benutzt werden kann. Eingehende Versuche über Verdaulichkeit und Bekömmlichkeit haben ergeben, daß vom hygienischen und physiologischen Standpunkt aus gegen die Verwendung gehärteter Fette zu Speisewecken nichts einzuwenden ist.

Zum Schluß sprach Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Richard Anschütz: „Über die Entwicklung der graphischen chemischen Formeln.“ Der Vortr. begann mit einem Hinweis auf das wachsende Interesse an der Geschichte der Naturwissen-

schaften und erörterte dann die für die Wahl des Stoffes maßgebend gewesenen Gründe. An der Hand zahlreicher Tabellen, die auf schwarzem Grunde in weißer Zeichnung weithin sichtbar die Entwicklung der graphischen chemischen Formeln darstellten, führte der Vortr. folgendes aus:

In der alchemistischen Vorgeschichte unserer Wissenschaft finden sich in den Schriften des 13. Jahrhunderts Zeichen für die sieben damals bekannten Metalle, die auch die Astrologen für Sonne, Mond und die fünf Planeten Merkur, Venus, Mars, Jupiter und Saturn gebrauchten. Diese Zeichen sind keine graphischen Formeln, sondern eine Art Stenographie, die nur dem Kundigen verständlich war.

Die ersten graphischen Formeln erfand Dalton 1803 auf Grund seiner Atomtheorie. Er dachte sich die Atome der Elemente kugelförmig, schrieb sie demgemäß als Kreise, projizierte Kugeln. Die Verschiedenheit der Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor usw. brachte er durch verschiedene in den Kreis gezeichnete Punkte und Linien zum Ausdruck. Bei den Metallen setzte er den Anfangsbuchstaben des Elementnamens in den Kreis. Verbindungen verschiedener Elemente stellte er durch die einander berührenden Kreise der sie zusammensetzenden Atome dar.

Berzelius dehnte die Bezeichnung der Kreise mit den Anfangsbuchstaben der Elemente auf alle Elemente aus. Dann ließ er die Kreise weg, und so entstanden unsere chemischen Zeichen für die Elemente, die also aus Daltons graphischen chemischen Formeln hervorgegangen sind. Aber in besonderen Fällen wendete Berzelius graphische Formeln an, so bei der graphischen Darstellung der Elektrolyse einer aus zwei Elementen bestehenden Verbindung. Das Schwefelsäureanhydrid und dessen Verbindung mit einer Basis stellte er durch eine perspektivische Zeichnung von aufeinander gelegt gedachten Kugeln dar.

Damit verschwanden die graphischen Formeln aus der Chemie, bis 1859 Aug. Kekulé, der Daltons Atomtheorie zur Valenztheorie erweiterte, auf sie zurückkam. Seine graphischen Formeln der Elemente mußten sich durch den Ausdruck des Valenzgedankens von denen Daltons unterscheiden, was Kekulé dadurch erreichte, daß er für zwei-, drei- und vierwertige Elemente die graphischen Zeichen zwei-, drei- und viermal so groß zeichnete als für Wasserstoff, und in diese Zeichnungen das chemische Zeichen für das betreffende Element hineinschrieb. Hand in Hand damit ging die Herstellung entsprechender Atommodelle, als deren Projektion diese graphischen Zeichen angesehen werden können.

Die Einführung dieser graphischen Formeln war eine wissenschaftliche Tat, von der der Schwede Christian Wilhelm Blomstrand, sonst ein Gegner Kekulé, sagt: „Schon durch Einführung dieser graphischen Formelsprache in ihrer neuen erweiterten Form hat Kekulé ohne Frage genug geleistet, um seine wissenschaftliche Ehre bleibend zu begründen.“

In der Folge wurden 1864 Kekulé's Formeln durch Adolf Wurtz etwas abgeändert. Kekulé selbst vereinfachte sie 1865, und die vereinfachten Formeln modifizierte 1867 Naquet in seinem ausgezeichneten Lehrbuch der Chemie. Noch einfacher gestaltete Blomstrand 1871 Kekulé's vereinfachte graphische Formeln, indem er die Atome der Elemente der Valenz entsprechend durch verschiedene lange Striche darstellte.

Zwei Chemiker schlugen andere Wege ein: Alexander Crum Brown und Josef Lohschmidt. Schon 1861 führte Crum Brown in seiner damals nicht veröffentlichten Dissertation und 1864 in einer Abhandlung über Isomerie für die graphische Darstellung der Elementaratome gleichgroße Kreise ein, die er durch eingeschriebene Zeichen der Elemente, ganz wie Dalton, voneinander unterschied. Von der Peripherie dieser Kreise aber ließ er so viel Striche ausgehen, als der Valenz des Elementes entspricht.

Crum Browns graphische Formeln wendet Edward Frankland in ausgedehntem Maße 1866 in seinem Lehrbuche Lecture Notes for chemical student an,

und A. W. Hofmann verkörperte 1865 Crum Browns Formeln durch verschiedenfarbige Kugelmodelle.

Aus Crum Browns graphischen Formeln entstanden durch Weglassung der Kreise unsere Strukturformeln, die nichts anderes als entschleierte graphische Formeln sind. Strukturformeln dieser Art stellte schon 1858 Archibald Scott Couper dar; er war der erste, der die chemischen Zeichen der im Molekül zusammensetzenden Atome durch Striche miteinander verband.

Auf einer von Daltons und Kekulé's Anschauung ganz verschiedenen Grundidee beruhen Lohschmidt's graphische Formeln. Sie sind in einer höchst seltenen, 1861 von Lohschmidt in Selbstverlag herausgegebenen Schrift „Chemische Studien“ enthalten, die erst neuerdings wieder aufgefunden wurde und vorher so gut wie unbekannt geblieben war. Er stellt sich die Atome der Elemente durch Anziehungssphären umhüllt vor, die projiziert sich bei einfacher Bindung berühren, bei mehrfacher Bindung schneiden. In letzterem Falle stellt Lohschmidt als erster zur Kennzeichnung der doppelten oder dreifachen Bindung zwei oder drei Striche in den Ausschnitt. Lohschmidt war auch der erste, der für den Allylkern und den Benzolkern ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome in Betracht zog. So erkannte Lohschmidt die Ursache der Isomerie von Benzylalkohol und Kresol.

Kehren wir zu Kekulé's graphischen Formeln zurück. Die vereinfachten graphischen Formeln ohne die Wülste wendet er zuerst in seiner berühmten Abhandlung über die Theorie der aromatischen Substanzen an, die im Bulletin de la société chimique de Paris am 27./I. 1865 erschien. Ein Jahr später veröffentlicht er seine Betrachtungen, durch neue Versuche ergänzt, in Liebigs Annalen 2, 1866. Mittlerweile hatte Kekulé seine Gedanken über die graphische Darstellung des Benzolkernes weiterentwickelt, für den er jetzt ein Sechseck zeichnet mit Hinweglassung der Kohlenstoffatome. In der Folge verwendeten die Chemiker in immer ausgedehnterem Maße das Sechseck für den Benzolring, an dem sich die Ortsisomerieverhältnisse so bequem darstellen lassen, und in ähnlicher Weise stellen sie andere Ringsysteme graphisch dar.

Denkt man sich ein außerordentlich schmales Sechseck, so kann man es durch einen Strich ersetzen, um den man die sechs Wasserstoffatome des Benzols übersichtlich anordnen kann. Auch diese Vereinfachung wurde auf andere Ringsysteme angewendet, z. B. der Naphthalinring durch zwei, der Anthracenring durch drei Striche versinnbildlicht.

Bei den Versuchen mittels seiner alten Atommodelle, ringförmige Atomgruppen zu veranschaulichen, erkannte Kekulé die Mängel dieser Modelle, auch A. W. Hofmann's glyptische Modelle genügten ihm nicht. Er erfand 1867 ein Kohlenstoffatommodell, das in einer schwarzen Holzkugel besteht, in die vier gleich lange Messingstäbe, Achsen, so eingelassen sind, daß ihre Enden in Tetraederebenen endigen. Für die projektive Zeichnung bietet das Modell Schwierigkeit, die van't Hoff 1874 dadurch behob, daß er das Tetraeder zeichnete, das entsteht, wenn man die Endpunkte der vier Achsen miteinander verbindet. Van't Hoff stellt in die Mitte des Tetraeders das Zeichen für Kohlenstoff, das man in der Folge wegließ. Die Tetraederkanten sind aber keine Bindungslinien, wie die Sechseckseiten im Benzolsechseck. Diese Darstellung führte bei manchen Chemikern zu der Annahme, den Kohlenstoffatomen Tetraederform zuzuschreiben. Nach demselben Prinzip konstruierte Alfred Werner sein Oktaeder, in dessen Mitte er die Atome der Elemente mit der Koordinationszahl 6 einzeichnet.

So sind unsere allgemein angewendeten chemischen graphischen Formeln entstanden.

Was leisten die graphischen chemischen Formeln, und was lassen sie zu wünschen übrig. Sie veranschaulichen die Hauptbindungen der Atome in den Molekülen und geben damit ein Bild von der damaligen Ansicht über den Bau der Substanzen. Eine Reihe von Erscheinungen sprechen aber dafür, daß alle Atome, die ein Molekül zusammensetzen, wechselseitig aufeinander wirken, d. h. in der gewöhnlichen Ausdrucksweise miteinander gebunden sind. Über Nebenbindungen, die Reaktionen beeinflussen, sagen die

Strukturformeln nichts aus, Bindungslockerung von Atomen und Radikalen bringen sie ebensowenig zur Anschauung. Der Begriff der Wertigkeit, der den graphischen chemischen Strukturformeln zugrunde liegt, verliert immer mehr an Starrheit. Die Annahme von Partialvalenzen, Nebenvalenzen, zersplitterten Valenzen, Valenzelektronen erfordern und finden graphischen Ausdruck. Noch schwieriger sind die Bewegungen der Atome im Molekül graphisch darzustellen: Die Oszillationen, Rotationen und Vibrationen der Atome. Darauf einzugehen, würde über den Rahmen dieses Vortrages hinausführen. Auch umschließen die graphischen Darstellungen dieser Hypothesen oft nur ein kleines Tatsachengebiet, sie beanspruchen mehr als eine graphische Formel zu sein. Zur Veranschaulichung des Baues der Moleküle auch unserer am verwickeltsten zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen aber sind unsere graphischen Strukturformeln noch ausreichend und unentbehrlich.

Hier sei erwähnt die Ausstellung der Ölwerke Germania in Emmerich, die ihre Fabrikationsprodukte mit den zugehörigen Ausgangsmaterialien in der Vorhalle zum Versammlungssaale aufgestellt hatten und auf diese Weise eine gerade dem technischen Chemiker hochwillkommene Ergänzung zu dem zweiten Vortrage des Tages boten.

Eine von anderen Firmen, namentlich der Apparatenbranche, beschickte Ausstellung befand sich im Chemischen Institut, Meckenheimer Allee 98, in den Arbeitsräumen II, VII und im Hofe. Hier waren vertreten: 1. Deutsch-Englische Quarzschmelze, Berlin-Pankow (Chem. Gefäße aus Quarz); 2. Dr. H. Geißler Nachf., Bonn (Chem. u. physik. Apparate); 3. C. Gerhardt, Bonn (Chem. u. physik. Apparate); 4. E. Leybolds Nachf., Köln (Quecksilber- und Kaspelpumpe nach Gaede); 5. Macherey, Nagel & Co., Düren (Filter, Dialysierhülsen usw.); 6. Gebr. Raake, Aachen (Apparate f. Elektrolyse usw.); 7. Schleicher & Schüll, Düren (Filter, Dialysierhülsen usw.); 8. Dr. Schuster, Bonn (Bombenrohre und Sammelgefäße); 9. Westdeutsche Steinzeug-Schamotte- und Dinaswerke, Euskirchen (Ventilatoren, Pumpen, Kessel, Hähne usw.); 10. Max Wolz, Bonn (Physik. Apparate).

Nach gemeinschaftlichem Frühstück im Bürgerverein fand Nachm. 2,30 Uhr im gleichen Hause die Geschäftliche Sitzung statt.

Vorsitzender: Dir. Dr. Krey.

Anwesend sind die sämtlichen Mitglieder des Vorstandes (bis auf Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Walther Hempel) und 140 Mitglieder.

Zum Protokollführer wird der Generalsekretär Prof. Dr. B. Rasso ernannt; die Beglaubigung des Protokolls übernehmen die Herren Prüßing, Alexander, Beer, Herrmann, Metzger, Haagn, Landsberg.

Der Vorsitzende stellt fest, daß die Sitzung rechtzeitig einberufen und die Tagesordnung rechtzeitig veröffentlicht ist. Ein Widerspruch gegen die Tagesordnung ist nicht erhoben worden. Die Dringlichkeit des Antrages wegen staatsbürgerlichen Unterrichts wird genehmigt.

1. Der Geschäftsbericht des Vorstandes liegt gedruckt vor; er wird genehmigt. Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der verstorbenen Mitglieder, insbesondere des Prof. Fritz Lütty.

2. Die Jahresrechnung des Vereins für 1913 wird genehmigt, und der Bericht der Rechnungsprüfer zur Kenntnis genommen. Auf Antrag von Herrn Dr. Landsberg wird die Rechnung richtig gesprochen und dem Schatzmeister und Vorstand Entlastung erteilt.

Herr Dr. P. Prüßing erstattet Bericht über die Abrechnung und den Stand des Jubiläumsfonds. Der Bericht wird genehmigt.

3. Der Voranschlag für 1915 wird nach Erläuterung durch den Schatzmeister Herrn Dr. Scheithauer genehmigt.

4. Vorstandswahlen. Die satzungsgemäß ausscheidenden Vorstandsmitglieder Geh. Rat Prof. Dr. Walther Hempel und Kommerzienrat Dr. Karl Goldschmidt werden einstimmig wiedergewählt.

Zu Rechnungsprüfern werden die Herren Paul Kobe, Halle a. S., und Dir. Dr. Johannes Neugebauer, Taucha b. Leipzig, wiedergewählt.

5. Der Vorsitzende stellt fest, daß am Vormittag in der ersten allgemeinen Sitzung auf Beschluß des Vorstandes und nach Anhörung der Ehrenmitglieder des Vereins folgende Ehrungen verliehen worden sind:

Die Liebig-Denkmünze an Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Fritz Haber, und die Adolf Baeyer-Denkmünze nebst den Erträgen der C. Duisburg-Stiftung Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Richard Willstätter.

6. Es wird auf Antrag des Bezirksvereins Niederrhein nach Befürwortung durch Herrn Prof. Joh. Müller beschlossen, die 28. Hauptversammlung in der Pfingstwoche des Jahres 1915 in Düsseldorf abzuhalten.

7a. Der Bericht über die Entwicklung der Vereinszeitschrift im Jahre 1913 liegt gedruckt vor; er wird genehmigt.

7b. Herr Dr. Scheithauer berichtet über die in Ausführung der Beschlüsse der Hauptversammlung Breslau vorgenommenen Verbesserungen in der Ausstattung der Zeitschrift.

7c. Herr Dr. Scheithauer berichtet über den Abschluß der Zeitschrift für 1913.

7d. Herr Prof. Rassow berichtet über die Tätigkeit der Anzeigenverwaltung.

8a. Der Antrag des Vorstandes auf Änderung von Satz 7 der Satzungen:

Vorgeschlagene neue Fassung.

..... Mitglieder, die in außerdeutschen Ländern wohnen, in denen Postabonnement zulässig ist, abonnieren auf die Zeitschrift beim zuständigen Postamt. Sie bekommen gegen Einsendung der Postquittung M. 16.— von der Geschäftsstelle zurückvergütet.

Alte Fassung.

Der jährliche Beitrag beträgt 20 M und ist im Voraus in der Zeit von Anfang November bis Ende Dezember für das kommende Jahr an die von dem Vorstand vorgeschriebene Stelle portofrei einzusenden. Mitglieder die halbjährlich je 10 M zu zahlen wünschen, haben dies vorher der Geschäftsstelle anzuzeigen. Als Quittung für den gezahlten Beitrag wird die Mitgliedskarte gesandt. Die rückständigen Beiträge werden durch Postnachnahme erhoben. Der Kasse der Bezirksvereine werden von jedem Mitgliedsbeitrag jährlich 10% zur Deckung ihrer Ausgaben zurückerstattet.

wird einstimmig genehmigt.

8 b. Der Antrag des Vorstandes auf Änderung von Satz 8 a der Satzungen:

Vorgeschlagene neue Fassung.

Die Mitgliedschaft erlischt außer durch den Tod:

a) durch schriftlich an die Geschäftsstelle zu richtende Austrittserklärung, die spätestens bis zum 1. Dezember jeden Jahres für das nächste Jahr bei der Geschäftsstelle eingelaufen sein muß, andernfalls ist der Mitgliedsbeitrag für das nächste Jahr noch zu zahlen.

wird genehmigt.

Alte Fassung.

Die Mitgliedschaft erlischt außer durch den Tod:

a) durch schriftliche an die Geschäftsstelle zu richtende Austrittserklärung.

8 c. Der Antrag des Vorstandes auf Änderung von Satz 10 a Absatz 2 der Satzungen:

Vorgeschlagene neue Fassung:

Zum Ausweis der Vorstandsmitglieder nach außen dient eine Bescheinigung des Königlichen Amtsgerichts in Leipzig, dem jedesmal die Wahlverhandlungen mitzuteilen sind.

Alte Fassung:

Zum Ausweis der Vorstandsmitglieder nach außen dient eine Bescheinigung des Königlichen Amtsgerichts in Halle a. S., dem jedesmal die Wahlverhandlungen mitzuteilen sind.

wird einstimmig genehmigt.

9. Der Bericht über die Statistik der Chemiker und Chemiestudierenden, der gedruckt vorliegt, wird von Herrn Prof. Rassow erläutert und findet die Zustimmung der Versammlung.

10. Der gedruckt vorliegende Bericht über die Stellenvermittlung wird von Herrn Prof. Rassow erläutert; er wird zur Kenntnis genommen.

11. Der Bericht des Herrn Dr. Raschig über die Wirksamkeit der Hilfskasse, sowie der gedruckt vorliegende Jahresabschluß der Hilfskasse werden zur Kenntnis genommen und genehmigt. Herr Raschig teilt mit, daß Frau Prof. Lütty zum Gedächtnis ihres verstorbenen Gatten der Hilfskasse 1000 M überwiesen hat.

12. Der gedruckt vorliegende Bericht über die Tätigkeit der Rechtsauskunftsstelle wird zur Kenntnis genommen, mit besonderem Danke für die erfolgreiche Mühewaltung des Rechtsbeirates.

13 a. Der Bericht des Herrn Prof. Osterrieth über die Tätigkeit des Sozialen Ausschusses, der gedruckt vorliegt, wird zur Kenntnis genommen.

13 b. Die satzungsgemäß ausscheidenden Herren: Dr. E. Haagn und Dr. F. Raschig als Mitglieder des Ausschusses und die Herren: Dr. J. Pflieger und Prof. Dr. M. Busch als Stellvertreter werden wieder gewählt.

14 a. Der Bericht über die Tätigkeit des Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes liegt gedruckt vor und wird von Herrn Prof. Dr. W. Fresenius ergänzt.

14 b. Der gedruckt vorliegende Bericht über den Stand der Reichsgebührenordnung wird mit einem Nachtrag von Herrn Prof. Dr. W. Fresenius zur Kenntnis genommen. Die Wünsche des Vereins sind zum wesentlichen Teil in dem neuen Gesetz berücksichtigt worden. Dank des Vorstandes.

15. Der Bericht des Herrn Kommerzienrates Dr. Karl Goldschmidt über das Studium der Ausländer an deutschen Hochschulen liegt gedruckt vor und wird genehmigt. Berichterstatte schließt die Bitte an Hochschulprofessoren an, im Sinne des letzten Satzes des Berichtes zu verfahren.

16 a. Der gedruckt vorliegende Bericht über die Tätigkeit des deutschen Ausschusses für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht wird zur Kenntnis genommen.

16 b. Auch der Bericht über den Deutschen Ausschuss für technisches Schulwesen wird zur Kenntnis genommen. Herr Prof. Rassow weist noch besonders auf den ausführlichen Bericht des Ausschusses hin, der daran interessierten Mitgliedern unseres Vereins auf Wunsch von der Geschäftsstelle in Leipzig umsonst zugesandt wird.

17. Der Bericht des Herrn Geheimrat Prof. C. Duisberg über die Tätigkeit des Vereins zur Förderung chemischer Forschung liegt gedruckt vor und wird genehmigt. Herr Duisberg bittet, auch in Zukunft den Beitrag zu diesem Verein auszuwerfen.

18 a. Herr Dr. Th. Diehl berichtet über die Tätigkeit des Ausschusses für Schiedsgerichtswesen.

18 b. Herr Dr. A. Jaeger erstattet Bericht über den Ausschuss für die Vereinheitlichung des Angestelltenrechts.

19. Herr Direktor Dr. Krey berichtet über die vorbereitenden Arbeiten zum IX. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, der in St. Petersburg Anfang August des Jahres 1915 stattfinden soll. Herr Prof. Rassow berichtet über die Einladung an unseren Verein, die Teil-

nahme an diesem Kongreß in Deutschland zu organisieren und die Maßregeln, die der Vorstand getroffen hat.

20. Über den Plan der Gründung einer Gesellschaft m. b. H. zur Verwertung von Erfindungen berichtet Herr Direktor Dr. H. Krey.

21. Über das Lexikon der anorganischen Verbindungen von M. K. Hoffmann berichtet Herr Quincke. Der Verein stimmt der Überlassung der Fortsetzung an die Deutsche Chem. Gesellschaft zu. Herr Duisberg bittet um Unterstützung der Sammlung durch die Technik. Herr Dr. Hoffmann dankt den Berichterstattern für die Anordnung. Herr Dr. Landsberg weist auf die Verdienste des Herrn Prof. Jordis hin.

22. Verschiedenes. a) Der Vorsitzende berichtet über die Einladung zum Baltischen Ingenieurkongreß und bittet die

Mitglieder, die den Kongreß besuchen wollen, der Geschäftsstelle Nachricht zu geben.

b) Herr Kommerzienrat Dr. K. Goldschmidt be-
fürwortet den Dringlichkeitsantrag wegen einer Eingabe
über staatsbürgerlichen Unterricht. Der Antrag wird
angenommen.

c) Herr Prof. Rassow berichtet über die Anregung von
Prof. Jordis wegen Ferienstellen für Studierende der
Chemie.

Schluß 4 $\frac{1}{2}$ Uhr.

Der Protokollführer B. Rassow,
Dr. Alexander, Paul Prüßing, Dr. A. Beer,
Dr. E. Haagn, Dr. Herrmann,
Dr. P. Metzger, Dr. Landsberg.

Fortsetzung des Berichts in Heft 47.

Über die titrimetrische Bestimmung des Cyanamids.

Von G. GRUBE und J. KRÜGER.

(Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden.)

(Eingeg. 22./4. 1914.)

Von H. Kappen¹⁾ wurde eine titrimetrische Bestimmungsmethode des Cyanamides ausgearbeitet, welche auf der Schwerlöslichkeit des Cyanamidsilbers in verd. Ammoniaklösungen beruht. Die Methode ist für die Zwecke der landwirtschaftlichen Versuchstationen zur Untersuchung von technischem Kalkstickstoff ausgearbeitet und wird folgendermaßen ausgeführt: In einen 200 ccm fassenden, ge-
eichten Kolben wird so viel Kalkstickstofflösung gegossen, als 0,2 g Kalkstickstoff entspricht; die Lösung wird mit verd. Salpetersäure schwach sauer und dann durch 5 ccm einer 2,5%igen Ammoniaklösung schwach alkalisch gemacht. Beim Hinzufügen von 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung fällt dann das Cyanamid als das gelbe Silbersalz CNNAg_2 aus. Mit Wasser wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, filtriert und in 100 ccm des Filtrates das im Überschuß vorhandene Silber in salpetersaurer Lösung mit Rhodanamm-
onium (nach Volhard) zurücktitriert. Enthält der Kalkstickstoff Chlorverbindungen, so muß außerdem in salpetersaurer Lösung der Gehalt an Chlor titrimetrisch bestimmt und in Abzug gebracht werden.

N. Caro²⁾ ist der Meinung, daß die Kappensche Titrationsmethode nicht einwandfrei sei, da das Cyanamidsilbersalz, welches bei der Analyse ausfällt, nicht genau der Formel CNNAg_2 entspreche, sondern immer weniger Silber enthalte, als diese Formel verlange. Da sich aber nach seiner Erfahrung immer aller Cyanamidstickstoff im Silberniederschlag befindet, so fällt Caro deshalb das Cyanamid mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, filtriert das Cyanamidsilber ab, wäscht es mit Wasser aus und bestimmt im Niederschlag durch Verbrennen nach Kjeldahl den Stickstoff. Stutzer³⁾ hat nach beiden Methoden zwar übereinstimmende Resultate erhalten, doch glaubt Caro, dieses darauf zurückführen zu sollen, daß Stutzer, entsprechend der Vorschrift Kappens, in sehr verd. Lösungen gearbeitet habe, und daß aus diesen vorwiegend reines Cyanamidsilber falle.

Die Zweifel, welche N. Caro in die Richtigkeit der Kappenschen Titrationsmethode setzt, gaben uns die Veranlassung, die Methode etwas genauer experimentell zu prüfen und sie mit der Methode Caros zu vergleichen. Zwei Momente waren es vor allem, die bei beiden Methoden der Cyanamidbestimmung die Veranlassung zu Fehlern geben konnten, einmal der Umstand, daß in der ammoniakalischen Cyanamidlösung, in welcher die Fällung des Silbersalzes vorgenommen wird, die Polymerisation eines geringen

Teiles des Cyanamids zu Dicyandiamid eintreten kann, bevor das Silbersalz ausgefällt wird. Ferner war es möglich, daß Fehler durch eine wenn auch geringe Löslichkeit des Silberniederschlags in Ammoniak veranlaßt werden konnten. Von Beilstein und Geuther⁴⁾ war nämlich behauptet, daß Cyanamidsilber in Ammoniak löslich sei, während Caro der Meinung ist, daß die Löslichkeit von Cyanamidsilber in der zur Analyse verwendeten verd. Ammoniaklösung für die Genauigkeit der Analyse ohne Belang sei.

Die erste der genannten Fehlerquellen, nämlich die Gefahr der Polymerisation des Cyanamids durch das zugesetzte Ammoniak, kann man sehr leicht dadurch ausschließen, daß man zunächst die Silbersalzlösung zu der schwach angesäuerten Cyanamidlösung setzt und dann durch vorsichtigen Zusatz verd. Ammoniaks die Lösung schwach ammoniakalisch macht und dadurch das Cyanamidsilber zur Ausfällung bringt. Auf diese Weise kann das Ammoniak nicht polymerisierend wirken, da in dem Moment, wo es in die Lösung gelangt, auch schon das schwer lösliche Silbersalz ausfällt. Die zweite Fehlerquelle, nämlich die lösende Wirkung des zugefügten Ammoniaks auf den Silberniederschlag schließt Kappen bei seiner Titrationsmethode dadurch aus, daß er in sehr verd. Lösung arbeitet.

Die Kappensche Methode wurde nun aus den erwähnten Gründen so modifiziert, daß man zu der schwach sauren Cyanamidlösung zunächst die Silbernitratlösung setzt und dann erst die Lösung schwach ammoniakalisch macht. Liegt z. B. eine alkalische Cyanamidlösung vor, welche ca. 60 g Cyanamid pro Liter enthält, so werden 10 ccm dieser Lösung auf 100 ccm aufgefüllt und von der so verd. Lösung wiederum 10 ccm in einen 500 ccm Meßkolben eingetragen, in dem sich 300 ccm mit 1 ccm 2-n. HNO_3 angesäuertes Wasser befinden. Sodann werden der Lösung 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung und vorsichtig so viel 2%iges Ammoniak zugefügt, daß ein in der Lösung befindliches Stückchen Lackmuspapier soeben gebläut wird. Sodann wird bis zur Marke aufgefüllt, durch kräftiges Umschütteln des geschlossenen Kolbens der Niederschlag zusammengeballt, 250 ccm der überstehenden Lösung abfiltriert und in diesen in salpetersaurer Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammiumlösung das überschüssige Silber zurücktitriert.

Auch die Carosche Methode, bei welcher man nach der ursprünglichen Vorschrift die Cyanamidlösung zunächst ammoniakalisch macht und dann mit ammoniakalischer Silberacetatlösung fällt, führt man zweckmäßig so aus, daß man die Cyanamidlösung zunächst sehr schwach essigsauer macht und dann das ammoniakalische Silberacetat zusetzt.

Die Titrationsmethode von Kappen gibt in der soeben beschriebenen Modifikation mit der Caroschen Methode, wenn diese ebenfalls in der vorgeschlagenen Weise ausgeführt wird, übereinstimmende Werte. So wurden z. B. in 10 ccm einer Kalkstickstofflösung titrimetrisch 0,0796 g Cyanamid gefunden, während die Analyse nach Caro 0,0794 bzw. 0,0796 g Cyanamid ergab.

Es sollen nunmehr einige Versuchsreihen mitgeteilt wer-

¹⁾ H. Kappen, Landwirtschaftliche Versuchstationen 70, 445.

²⁾ N. Caro und Schück, Angew. Chem. 23, 2405 (1910).

³⁾ A. Stutzer und J. Söll, Angew. Chem. 23, 1873 (1910).

⁴⁾ Liebig's Ann. 108, 88.