

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 befürwortet 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 4½ Uhr.

Der Protokollführer B. Rassow,
Dr. Alexander, Paul Prüßing, Dr. A. Beer,
Dr. E. Haag, 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. Kappes¹⁾ 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 Versuchsstationen zur Untersuchung von technischem Kalkstickstoff ausgearbeitet und wird folgendermaßen ausgeführt: In einen 200 ccm fassenden, geachten 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 Rhodanammonium (nach Vohrad) 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 Silberniederschlages in Ammoniak veranlaßt werden könnten. Von Beilstein und Geuthner⁴⁾ 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 Kappes 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 setzte und dann erst die Lösung schwach ammoniakalisch mache. 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 geblättert 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. Rhodanammoniumlösung 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 Kappes 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. Kappes, Landwirtschaftliche Versuchsstationen 70, 445.

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

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

⁴⁾ Liebigs Ann. 108, 88.

den, welche den Einfluß der oben besprochenen Fehlerquellen auf die Genauigkeit der Analysenresultate dartun.

In einer ersten Versuchsreihe wurden 10 ccm einer Kalkstickstofflösung, die nach der obigen Vergleichsanalyse 0,0796 g Cyanamid enthielten, in folgender Weise titrimetrisch bestimmt. Die 10 ccm wurden im 500 ccm-Meßkolben zu 300 ccm Wasser gesetzt, welches mit 1 ccm 2-n. HNO₃ angesäuert war, dann wurden die in der ersten Spalte der nachfolgenden Tabelle 1 enthaltenen Ammoniakmengen und schließlich 50 ccm 1/10-n. AgNO₃-Lösung zugesetzt. Nach dem Auffüllen und Abfiltrieren wurde dann das überschüssige Silber in 250 ccm Filtrat zurücktitriert. Am Schluß der Tabelle sind die nach den modifizierten Methoden von Kappensche und von Caro gewonnenen Werte nochmals zum Vergleich eingetragen.

Tabelle 1.

Ammoniak zugesetzt	ccm 1/10-n. AgNO ₃ verbraucht	g CNNH ₂ gefunden
6 ccm 2%iges	37,10	0,0781
7,5 „ „	36,63	0,0771
10 „ „	36,44	0,0767
15 „ „	35,91	0,0756
25 „ „	35,82	0,0754
50 „ „	35,20	0,0741
100 „ „	34,73	0,0731
50 „ 25%iges	29,31	0,0617
Modifizierte Kappensche Methode	37,81	0,0796
Modifizierte Carosche Methode	{ 0,0794 0,0796	

Aus der Versuchsreihe der Tabelle 1 kann man zunächst entnehmen, daß man, wenn man das Ammoniak der Cyanamidlösung vor dem Silberzusatz zufügt, niedrigere Werte erhält, als wenn man umgekehrt verfährt. Ferner zeigen die Versuche, daß die dabei auftretenden Fehler erheblich werden mit steigenden Ammoniakmengen. Doch geht aus der Versuchsreihe nicht hervor, inwieweit der durch Steigerung der Ammoniakmenge verursachte Fehler auf der polymerisierenden Wirkung desselben beruht, und inwieweit dieser durch Auflösung des Silberniederschlags durch das Ammoniak verursacht wird. In welchem Maße nun die lösende Wirkung des Ammoniaks Fehler verursachen kann, wird durch die Versuchsreihe der Tabelle 2 dargetan. In dieser wurden wiederum jedesmal 10 ccm einer Cyanamidlösung in 300 ccm mit 1 ccm 2-n. HNO₃ angesäuertes Wasser gebracht, hier wurden jedoch die 50 ccm 1/10-n. AgNO₃ zugesetzt, bevor das Ammoniak zugefügt wurde. Sodann wurden die in der zweiten Spalte der Tabelle 2 enthaltenen Ammoniakmengen zugefügt, auf 500 ccm aufgefüllt und die verbrauchte Menge Silberlösung durch Titration mit 1/10-n. Rhodanlösung in 250 ccm Filtrat bestimmt. In einigen, in der Tabelle an letzter Stelle stehenden Versuchen wurden außerdem die in der ersten Spalte der Tabelle aufgeföhrten Mengen Ammoniumnitratlösung vor dem Ammoniakzusatz zugefügt.

Tabelle 2.

ccm 4-n. NH ₄ NO ₃ zugesetzt	Ammoniak zugesetzt	ccm 1/10-n. AgNO ₃ verbraucht	g CNNH ₂ gefunden
—	5 ccm 2-n.	40,76	0,0858
—	7 „ „	40,40	0,0850
—	8 „ „	40,00	0,0842
—	10 „ „	39,96	0,0841
—	20 „ „	39,24	0,0826
—	40 „ „	39,00	0,0821
—	60 „ „	39,00	0,0821
—	15 „ 25%iges	38,40	0,0808
5	5 „ 2-n.	40,00	0,0842
10	5 „ „	39,80	0,0838
40	5 „ „	39,30	0,0827
40	7 „ „	38,64	0,0813
40	10 „ „	39,10	0,0823
40	40 „ „	34,20	0,0720
40	15 „ 25%iges	26,80	0,0564

Aus den Versuchen der Tabelle 2 geht klar hervor, daß auch bei Anwendung geringer Ammoniakmengen schon eine lö-

sende Wirkung des Ammoniaks auf den Silberniederschlag zu bemerken ist. Ferner sieht man, daß auch Ammoniumsalz bei Gegenwart von Ammoniak eine sehr stark lösende Wirkung auf den Silberniederschlag hat. Es ist deshalb erforderlich, zur Ansäuerung der Cyanamidlösung, die man vor dem Silbernitratzusatz vornimmt, möglichst kleine Säuremengen anzuwenden.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß sich wohl das Cyanamid genau titrimetrisch bestimmen läßt, wenn die Analyse nach der hier gekennzeichneten Methode ausgeführt wird, daß jedoch bei Gegenwart größerer Mengen von Ammoniumsalz oder von freiem Ammoniak der Methode erhebliche Fehler anhaften, die durch die Löslichkeit des Cyanamidsilbers in Ammoniak und Ammoniumsalzlösung verursacht werden.

Dresden, im April 1914.

[A. 75.]

Die Zinkgewinnung in Oberschlesien.

Von A. RZEZULKA, Borsigwerk O/S.

(Eingeg. 24.4. 1914.)

Im Jahre 1809 begann man in Oberschlesien mit der Zinkgewinnung im Großen. Im Mai des genannten Jahres setzte der Preußische Bergfiskus auf dem Gelände seiner Königshütte die erste größere Zinkhütte in Betrieb, die Lydogniahütte bei Chorzow, auf der hauptsächlich diejenigen Zinkerze, die dem Fiskus als Naturalabgabe, als sogenannter Zehntgalmei, zuflossen, verhüttet wurden, daneben auch die zinkischen Ofenbrüche der oberschlesischen Hochöfen. Schon einige Jahre vorher wurde zwar auf der Fürstlich Pleßischen Glashütte in Wesola hauptsächlich aus beim Hochofenbetriebe fallenden zinkischen Ofenbrüchen Zink hüttenmännisch gewonnen, doch war dies im großen ganzen als ein geheim gehaltener Versuch zu betrachten.

Die Zusammenstellung (S. 328) soll ein Bild über die gesamte oberschlesische Zinkerzeugung und ihren Wert in der Zeit von 1809, dem Beginn der oberschlesischen Zinkindustrie, bis einschließlich 1913 geben. Die Zahlen bis 1875 einschließlich entstammen oberbergamtlichen Akten, die der folgenden Jahre sind den Statistiken der oberschlesischen Berg- und Hüttenwerke, herausgegeben vom Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Verein, entnommen.

Die Gesamtproduktion an Rohzink in Oberschlesien seit dem Jahre 1809 bis einschließlich 1913 betrug demnach 5 047 421,70 t im Gesamtwerte von 1 900 242 215 M.

Die Fortschritte, welche die oberschlesische Zinkindustrie im Laufe der Zeit gemacht hat, sind wesentlich betriebstechnischer Art und betreffen hauptsächlich praktische Änderungen der Öfen und ihre Feuerung mit dem Bestreben, den Nutzeffekt der Öfen zu erhöhen und den Brennmaterialverbrauch zu erniedrigen, was auch bis zu einem gewissen Grade gelungen ist. Während man noch Mitte des vorigen Jahrhunderts mehr wie das Zehnfache der Zinkproduktion an Brenn- und Reduktionsmaterial verbraucht hat, beträgt jetzt dieser Verbrauch das 7 1/2- bis 8 fache der Zinkproduktion. Des weiteren gelang es durch Einbau von Flugstaubfangvorrichtungen, wie Kanälen, Kammern usw., die in den Vorlagen nicht kondensierten Zinkdämpfe aufzufangen und zu gewinnen, was dem Hüttenausbringen zustatten kam. Schließlich wandte man auch ganz besondere Sorgfalt bei Herstellung der Muffeln an, von der Erkenntnis ausgehend, daß die Muffel sozusagen die Seele des Zinkhüttenbetriebes ist; je länger die Muffeldauer, desto besser das Ausbringen, und diese Bemühungen sind alle vom guten Erfolge gekrönt worden. Zu diesen Fortschritten führten den Zinkhüttenmann mit der Zeit eine gewisse, allerdings zunächst auf empirische Weise gewonnene Kenntnis des chemischen und physikalischen Verhaltens des Zinks, der Zinkerze und sonstigen für die Verhüttung auf Zink geeigneten Verbindungen, ferner der Kohlen, der feuerfesten Tonne usw. — Auch die Arbeiterschutzgesetzgebung hat dem Zinkhüttenmann zu ver-