

Die orange Form ist oberhalb 100°, die gelbe bei gewöhnlicher Temperatur beständig; die letztere hat keinen besonderen Schmelzpunkt, sondern wandelt sich beim Erhitzen in erstere um und schmilzt dann wie diese. Die Lösungen der verschiedenfarbigen Formen sind bei allen diesen Stilbenderivaten identisch, aber je nach der Natur des Lösungsmittels von verschiedener Farbe. In manchen Fällen gelingt es, Additionsprodukte aus Lösungsmittel und Stilbenderivat zu isolieren, wodurch ein Zusammenhang zwischen den Lösungsfarbenvariationen und den verschiedenfarbigen Formen geschaffen wird. Diese Beziehungen, die sich in zwei Fällen aufdecken ließen, sind jedoch eigenartiger Natur, denn zu den gelben Molekülverbindungen gehören die orangen, zu den orange Molekülverbindungen aber die gelben Formen der freien Stilbene. Das Auftreten der verschiedenen Farben erklärt der Verfasser nach seiner Halochromietheorie durch die Annahme, daß Lösungsmittelmoleküle koordinativ, also durch Nebervalenzen an die Nitrogruppe, wahrscheinlich an deren Sauerstoffatome gebunden sind. Die verschiedenfarbigen freien Stilbene stellen keine Fälle von Isomerie dar, sondern sind auf Polymorphie zurückzuführen. Ausgehend von seiner Auffassung der Krystalle als hochmolekulare Molekülverbindungen deutet der Verfasser die orange Form durch die Vorstellung, daß jedesmal die NO<sub>2</sub>-Gruppe eines Stilbenmoleküls an ein ungesättigtes C-Atom eines zweiten Moleküls koordinativ gebunden sei. Bei den gelben Formen erfolge die Verknüpfung der einzelnen Moleküle statt nach den Regeln der Halochromieverbindungen nach Art lockerer Polymerisationen, indem sich gleiche Gruppen der einzelnen Moleküle mehr oder weniger vollständig gegenseitig absättigen.

#### Theorien zur Erklärung der Valenz.

E. C. C. B a l y hat unter Anlehnung an andere Forscher schon vor einigen Jahren eine eigenartige Valenztheorie entwickelt und sie, allerdings nicht immer unter glücklicher Wahrung chemischer Erfahrungen, vielseitig angewandt. Wie viele andere Theorien nimmt auch die seinige an, daß der Aufbau des Moleküls durch Kraftfelder elektromagnetischer Natur bewerkstelligt werde; worin sie aber einzigartig dasteht, ist die Ansicht, daß die Auflockerung der Kraftfelder stufenweise erfolge. Der Übergang von der einen zu der anderen Stufe, die in größerer Anzahl auftreten können, werde durch Lösungsmittel und ebenso durch Licht ermöglicht, und so kommt B a l y zu einem Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Lichtabsorption und Fluoreszenz und glaubt sogar an eine Bedeutung seiner Theorie für die Quantenhypothese. Auch im Berichtsjahre hat er eine stattliche Anzahl von Beiträgen zu seiner Theorie veröffentlicht<sup>79)</sup>, ohne auf Einwände tiefer einzugehen. Drückt allein schon die Annahme stufenweiser, also sprunghafter Kraftfeldöffnung den Vorstellungen den Stempel höchster Unwahrscheinlichkeit auf, so wird der Theorie jetzt vollends ganz der Boden entzogen durch den von A. H a n t z s c h<sup>80)</sup> erbrachten Nachweis, daß sie sich auf fehlerhafter experimenteller Unterlage gründet, daß nämlich B a l y für seine optischen Untersuchungen schlecht gereinigte Substanzen verwendet, die bei völliger Reinigung andere und zwar normale Resultate liefern.

Die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung hat im verflossenen Jahre kaum Fortschritte gemacht, da unser Vorstellungsvermögen sowohl beim Elektron wie beim Atom selbst immer noch gar zuviel freien Spielraum läßt. K. G. F a l k und J. M. N e l s o n<sup>81)</sup> dehnen ihre diesbezüglichen früheren Betrachtungen auf die W e r n e r s c h e Koordinationstheorie und auf die Theorie der elektrolytischen Dissoziation aus. H. S h i p l e y F r y<sup>82)</sup> spinnt seine Spekula-

tionen über die Elektronenwirkung bei Substitutionsprozessen am Benzolring weiter und läßt sich in Hypothesen über freie Radikale ein. Mit Recht betont R. F. B r u n e l<sup>83)</sup>, daß derartige Auslegungen gerade in den einfachsten Fällen wenig überzeugend und infolge ihrer Unbestimmtheit einer experimentellen Prüfung unzugänglich sind, und daß insbesondere die geforderte Elektroisomerie bislang nicht nachweisbar ist. N. P. M c C l e l a n d<sup>84)</sup> entwickelt, ausgehend von der Voraussetzung, daß jedem einzelnen Absorptionsband ein einzelnes elastisch schwingendes Elektron entspricht, eine Theorie der gegenseitigen Induktion und Beeinflussung der Valenzelektronen. Er nimmt in Ketonen und Äthylenderivaten zwei, in Diketonen, Diolefinen und ungesättigten Ketonen vier und im Benzolring sechs Schwingungszentren an. Er konstruiert sich ein Atommodell, das er auch auf andere chemische Erfahrungen anwendet.

Über die Quantentheorie ist, soweit sie von seiten der Valenzlehre Berücksichtigung erfordert, wenig zu berichten. A. H e y d w e i l l e r<sup>85)</sup> berechnet mit ihrer Hilfe aus der Neutralisationswärme die Abnahme der Eigenschwingungszahl des Valenzelektrons bei der Umwandlung eines Wassermoleküls in ein Hydroxylon. K. F. H e r z f e l d<sup>86)</sup> behandelt die Elektronentheorie des metallischen Zustandes und findet einen Zusammenhang zwischen Zersetzungsspannung und Elektronenzahl im Metall. Diese Zahl ist wahrscheinlich nur gering, und bei mehrwertigen Metallen geht die Abspaltung von Elektronen im wesentlichen nicht über die des ersten hinaus. [A. 83.]

### Über die Bestimmung des Dicyandiamids im Kalkstickstoff nach Caro.

(Mitteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Kempen.)

Von G. H A G E R und J. K E R N.

Eingeg. 7./6. 1916.

Die Bestimmung des Cyanamids und des Dicyandiamids im Kalkstickstoff erfolgt nach der C a r o s c h e n<sup>1)</sup> Methode. Wir haben nun in letzter Zeit eine größere Anzahl von Kalkstickstoffanalysen nach dieser Methode ausgeführt. Unerwarteter Weise stellten sich hier und da Differenzen in den erhaltenen Analysenresultaten heraus, welche die übliche Fehlergrenze überschritten, und für die wir eine Erklärung nicht fanden. Die Abweichungen waren bei den Kalkstickstoffproben am größten, welche sich durch einen höheren Dicyandiamidgehalt auszeichneten. Wir mußten deshalb aus unseren Beobachtungen schließen, daß dieser genannten Methode Fehlerquellen anhaften.

Auch von anderer Seite sind bereits diesbezügliche Beobachtungen gemacht worden.

So nimmt S i e g m u n d H a l s<sup>2)</sup> an, daß bei der Fällung von Cyanamid Dicyandiamid in geringer Menge mitgerissen wird, und daß die Fällung dieser Stoffe unvollständig vor sich geht. Diese beiden Fehlerquellen wirken in der Richtung niedriger Ergebnisse bei der Bestimmung des Dicyandiamidstickstoffs. Er führt daher die Trennung der genannten Körper mit Äther aus. Die erhaltenen Ergebnisse fielen um ein nicht Unerhebliches höher aus als die mit Silbersalz und Kalilauge. Es soll dahin gestellt bleiben, ob diese Arbeitsweise frei von Fehlern ist. Vor kurzem berichteten ebenfalls L i e c h t i<sup>3)</sup> und T r u n i n g e r, daß nach ihren Untersuchungen die Ergebnisse der Dicyandiamidbestimmung zu niedrig ausfallen, weil das zur Vertreibung des Ammoniaks notwendige längere Erhitzen mit Kalilauge Dicyandiamidverluste verursacht.

<sup>83)</sup> J. Am. Chem. Soc. **37**, 709, 2368 [1915]; Z. phys. Chem. **90**, 458 [1916]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1359; **1916**, I, 126, 355.

<sup>84)</sup> Philos. Magazine [6] **29**, 192; **30**, 665 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 343; **1916**, I, 205.

<sup>85)</sup> Ann. d. Phys. [4] **48**, 681 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 453.

<sup>86)</sup> Physik. Z. **10**, 354 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1231.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. **23**, II, 2405 [1910].

<sup>2)</sup> Mitteilg. d. D. L. G. **1915**, 573.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. **40**, 365 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 313 [1916].

<sup>79)</sup> Philos. Magazine [6] **29**, 223; **30**, 510 [1915]; J. Soc. Chem. Ind. **34**, 393 [1915]; J. Am. Chem. Soc. **37**, 979 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 822; II, 173, 382, 1278; E. C. C. B a l y und F. G. T r y h o r n, J. Chem. Soc. **107**, 1058, 1121 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 884, 938; E. C. C. B a l y und R. E. V. H a m p s o n, J. Chem. Soc. **107**, 260 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1060.

<sup>80)</sup> Ber. **48**, 1327 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 782.

<sup>81)</sup> J. Am. Chem. Soc. **37**, 274, 1732 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1192; II, 818.

<sup>82)</sup> J. Am. Chem. Soc. **37**, 855 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1359.

Wir haben uns, angeregt durch unaufgeklärte Analysendifferenzen, ebenfalls etwas eingehender mit der Caroschen Methode befaßt, und wollen wir hier über die erhaltenen Untersuchungsergebnisse berichten.

Die von Caro gegebene Vorschrift lautet: Die verdünnte Kalkstickstofflösung wird mit Ammoniak versetzt, bis sie stark danach riecht, und mit Silberacetat im Überschuß versetzt. Der Niederschlag 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 und auf ein kleines Volumen eingengt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Der gefällte Niederschlag, welcher den gesamten Dicyandiamidstickstoff enthält, wird auf ein N-freies Filter gebracht, mit Wasser nachgewaschen und ebenfalls nach Kjeldahl verbrannt.

An Lösungen werden gebraucht:

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

b) 10%ige Kalilauge.

Um nun zu erfahren, welche Analysenergebnisse man nach dieser Methode bei der Untersuchung des reinen Dicyandiamids erhält, und ob die erhaltenen Zahlen befriedigen, wurden zuerst diesbezügliche Versuche ausgeführt.

Von Merck bezogenes Dicyandiamid wurde umkristallisiert und das erhaltene reine weiße Präparat zur Untersuchung verwendet. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem in der Literatur angegebenen gut überein. Der Stickstoffgehalt wurde nach Kjeldahl zu 66,25% gefunden (theoretisch 66,56%).

Um nun den üblichen Gang der Kalkstickstoffuntersuchung durchzumachen, wurde so gearbeitet, als wenn auch Cyanamid in der zu untersuchenden Lösung vorhanden wäre. 0,3–0,4 g Dicyandiamid wurden in einer Porzellanschale in 200–400 ccm Wasser gelöst und so viel Ammoniak zugegeben, daß die Lösung danach roch. Es erfolgte dann die Zugabe der Silberacetatlösung und die der Kalilauge (10–40 ccm). Nun wurde der Vorschrift entsprechend so lange eingedampft, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war. Der erst weiße, dann gelbe und zuletzt grauschwarze Niederschlag wurde dann abfiltriert, nachgewaschen und nach Kjeldahl verbrannt. Ich bemerke noch, daß infolge verschieden großer Wassermengen bei den einzelnen Versuchen das Erhitzen bis zum völligen Verjagen des Ammoniaks ungefähr 1–3 Stunden dauerte. Das Eindampfen wurde teils direkt über der Flamme, teils auf dem Wasserbade ausgeführt.

Die erhaltenen Analysenergebnisse fielen sämtlich ungünstig aus und zeigten keine Übereinstimmung mit dem Gesamtstickstoffgehalt.

Es wurden angewandt:

I. 0,3785 g Dicyandiamid;	gefunden 62,33% Stickstoff
II. 0,4174 „ „	„ 62,91% „
III. 0,3833 „ „	„ 62,61% „
IV. 0,2833 „ „	„ 63,65% „
V. 0,3685 „ „	„ 64,46% „

Vorhandener Ges.-N 66,25%.

Bei den drei ersten Versuchen war das Erhitzen auf dem Wasserbade vorgenommen worden und hatte demnach längere Zeit in Anspruch genommen.

Statt 66,25% wurden in allen 5 Fällen Zahlen erhalten, die eine durchaus ungenügende Übereinstimmung mit dem Gesamtstickstoffgehalt zeigten, ja die man direkt als falsch bezeichnen kann. Da Hals annimmt, daß die Fällung des Dicyandiamids ebenso wie die des Cyanamids unvollkommen erfolgt, mußte, falls diese Annahme zutreffend war, sich der fehlende Stickstoff im Filtrat finden. Es wurden deshalb diese Lösungen auf ihren Gehalt an Gesamt-N nach Kjeldahl untersucht, aber bei allen 5 Versuchsreihen Stickstoff im Filtrat nicht festgestellt. Die Vermutung von

Hals ist also nicht richtig, und die zu niedrig ausfallenden Resultate müssen durch eine andere Ursache bedingt sein. Es bleibt keine andere Feststellung als die, welche bereits Liechti und Truninger gemacht haben, daß sich das Dicyandiamidsilber oder das sich aus dieser Verbindung beim Erhitzen mit Kalilauge bildende gelbe Cyanamidsilber bei längerem Erwärmen mit Alkalihydrat zersetzt.

Bevor wir weitere Untersuchungen über die Bestimmung des Dicyandiamids ausführten, suchten wir erst durch Versuche diese Annahme zu bestätigen.

Es wurden 0,2 g Dicyandiamid in einem Destillationskolben in 200 ccm Wasser gelöst, mit der zur Fällung ausreichenden Menge Silbernitrat versetzt, 50 ccm KOH (10%) zugegeben und die Flüssigkeit unter Vorlage von 25 ccm Titriersäure 4 Stunden im schwachen Sieden gehalten. Im Destillat wurde dann das übergegangene Ammoniak durch Titration festgestellt. Durch einen in gleicher Weise ausgeführten blinden Versuch mit denselben Reagenzien ohne Dicyandiamid wurde nachgewiesen, daß das im Destillat befindliche Ammoniak sich nur aus dem Dicyandiamid bzw. Cyanamidsilber gebildet haben konnte. Es wurden im Destillat gefunden:

7,19 mg Stickstoff = 5,43% des vorhandenen N.

Damit war der direkte Beweis erbracht, daß beim Kochen der Silberverbindungen des Dicyandiamids oder des Cyanamids mit Lauge Stickstoffverluste eintreten. Durch weitere nähere Untersuchungen suchten wir nun Aufklärung zu erhalten, auf welche Weise diese N-Verluste möglichst gering zu gestalten sind. Ein Versuch, statt Kalihydrat gebrannte Magnesia zu verwenden, führte nicht zum Ziele. Auch bei Anwendung dieser schwächeren Base treten ebenfalls Verluste ein. So wurden bei einem in gleicher Weise wie oben ausgeführten Versuche mit 0,2 g Dicyandiamid, Silbernitrat und Magnesia nach 4 stündigem schwachen Sieden 5,74 mg = 2,87% N im Destillat gefunden. Sodann ist es auch nicht möglich, mit Magnesia das Ammoniak aus der Lösung durch einfaches Eindampfen restlos zu entfernen.

Es ist anzunehmen, daß die aus den Silberverbindungen abgespaltenen Ammoniakmengen in enger Beziehung stehen zu den vorhandenen Mengen Dicyandiamid. Bei einem diesbezüglichen Versuch, der wie oben ausgeführt wurde, ergab sich die Bestätigung dieser Annahme.

Angewandte Dicyandiamidmenge entspr. N. . .	0,01 g	0,04 g	0,08 g	0,16 g
Abgespaltene Ammoniakmengen bei gleicher Dauer des Erhitzens:				
4 St. und bei gleicher Konzentration . . .	0,29 mg N	2,3 mg N	4,6 mg N	9,2 mg N
Freie Alkalimenge . . .	2,5 g			
In % des vorhandenen Stickstoffs . . . . .	2,90%	5,75%	5,75%	5,75%

Unter der Annahme, daß zur Untersuchung von Kalkstickstoffproben immer die gleichen Substanzmengen verwandt werden, wird hiernach mit größter Wahrscheinlichkeit der Fehler um so größer werden, je erheblicher der Gehalt an Dicyandiamid ist, vorausgesetzt, daß die Dauer des Erhitzens ungefähr die gleiche ist.

Daß kürzeres oder längeres Erwärmen zwecks Verjagens des Ammoniaks aus der Lösung für den Verlust an Dicyandiamidstickstoff weniger von Bedeutung ist, ergeben ohne weiteres die folgenden Zahlen. Die Versuchsbedingungen waren natürlich überall die gleichen, so auch die überdestillierten Flüssigkeitsmengen; nur die Dauer der Destillation war eine verschiedene. Es wurden je 0,2 g Dicyandiamid angewandt. 10 ccm Kalilauge wurden zugesetzt.

Dauer der Destillation	In Form v. NH <sub>3</sub> übergegangene N-Mengen	In Prozenten des vorhandenen Ges.-N
1 Stunde . . . . .	4,02 mg N	3,03
2 Stunden . . . . .	4,60 „ „	3,47
3 „ . . . . .	4,60 „ „	3,47
4 „ . . . . .	5,18 „ „	3,91
5 „ . . . . .	5,18 „ „	3,91
6 „ . . . . .	5,18 „ „	3,91

Der Ammoniakverlust erfolgt demnach vorwiegend in der ersten Stunde; es läßt dies die Annahme zu, daß die N-Verluste zum größten Teil, wenn nicht ausschließlich bei der Umwandlung des Dicyandiamidsilbers in das Cyanamid-silber entstehen. Entweder verwandelt sich das abgespaltene Cyanamid nicht vollständig quantitativ in das Dicyandiamid um, oder aber das letztere zersetzt sich unter Freiwerden von Ammoniak unter der Einwirkung des Kalihydrates. Daß Dicyandiamid beim Erhitzen mit Kalilauge sich wie bekannt zersetzt, ergab ein dementsprechender Versuch.

0,2 g Dicyandiamid wurden mit 130 ccm H<sub>2</sub>O und 10 ccm Kalilauge = 1 g KOH 4 Stunden unter Vorlage von Titriersäure in schwachem Sieden gehalten: Es wurden folgende N-Mengen im Destillat festgestellt:

a) 37,68 mg N; Stickstoff in Prozenten des Gesamt-N = 28,44%.

b) 33,37 mg; Stickstoff in Prozenten des Gesamt-N = 25,19%.

Die Menge des in der Lösung vorhandenen freien Kalihydrates ist, wie sich aus den untenstehenden Zahlen ergibt, bezüglich der Stickstoffverluste von nur geringer Bedeutung.

Versuchsanordnung wie oben. 0,15 g Dicyandiamid kamen zur Verwendung. Volumen der Flüssigkeit 200 ccm, das des übergegangenen Destillates 125 ccm. Dauer der Destillation 4 Stunden.

Vorhandene Mengen an freiem Kaliumhydrat . . .	1 g KOH	4 g KOH	7 g KOH	10 g KOH
Übergegangene Stickstoffmengen	5,46 mg	5,75 mg	5,75 mg	6,09 mg
In % des vorhandenen Ges.-N	3,64	3,83	3,83	4,02

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich also, daß beim Erhitzen von Dicyandiamid- bzw. Cyanamidsilber mit Hydroxyden stärkerer und schwächerer Basen eine Zersetzung obiger Verbindungen unter N-Verlusten in Form von Ammoniak stattfindet. Die sich verflüchtigenden Ammoniakmengen stehen in engster Beziehung zu der vorhandenen Menge Dicyandiamid.

Wir haben noch einen Versuch gemacht, um festzustellen, ob die Fällung des Dicyandiamids mit Silbernitrat in ammoniakfreier Lösung ohne Erhitzen quantitativ erfolgt. Zu dem Zwecke wurden ungefähr 0,4 g Dicyandiamid genau abgewogen in 200 ccm Wasser gelöst, die zur Fällung nötigen Silbernitratmengen gelöst hinzugefügt und nach Zusatz von Phenolphthalein Kalilauge tropfenweise unter Umrühren bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Der ausfallende, schwarzbraun gefärbte Niederschlag wurde sofort abfiltriert, gut nachgewaschen und nach Kjeldahl verbrannt.

Es wurden gefunden:

I. 0,4281 g Dicyandiamid: 65,70% N

II. 0,3981 g Dicyandiamid; 66,21% N.

Gegenüber dem ermittelten Stickstoffgehalt von 66,25% ist also die Differenz in dem einen Falle aufgehoben, in dem anderen ganz erheblich herabgemindert.

Nach dieser Feststellung war noch fernerhin zu prüfen, ob beim Fällen von Cyanamid mit Silbersalz in ammoniakalischer Lösung Dicyandiamid mitgefällt wird.

Zu diesem Zwecke extrahierten wir frischen, unzersetzen Kalkstickstoff mit im Laboratorium hergestelltem, absolutem Alkohol 2 Stunden, dann wurde mit der Luftpumpe abgesaugt, der Kalkstickstoff schnell, aber vorsichtig getrocknet und dann sofort für die Untersuchung verwandt. Das derartig hergestellte Produkt enthielt 0,056% Dicyandiamidstickstoff und 0,056% Harnstoff- bzw. Ammoniakstickstoff. Von dem so vorbereiteten Kalkstickstoff wurde eine wässrige Lösung 10 : 1000 durch 2½ stündiges Schütteln hergestellt. Nun wurde in 50 ccm einmal das Cyanamid direkt in bekannter Weise gefällt, bei 4 weiteren Versuchen erst nach Zugabe von steigenden Mengen Dicyandiamid. Hierzu wurde eine Lösung verwendet, die auf 1000 ccm 1,5097 g Dicyandiamid = 1,00 g N enthielt. Die

zugegebenen Mengen Dicyandiamid entsprachen 0,01 g, 0,02 g, 0,04 g, 0,06 g Stickstoff. Um gleichzeitig festzustellen, ob eine verschieden starke Verdünnung bei der Fällung des Cyanamids von Einfluß auf die Mitfällung von Dicyandiamid sei, wurden 3 Reihen mit verschieden großem Flüssigkeitsvolumen angesetzt. Im Filtrat wurde dann nach der Caroschen Vorschrift das Dicyandiamid gefällt.

Die erhaltenen Resultate waren die folgenden:

#### Cyanamid-N.

Volumen der Flüssigkeit	ohne Dicyandiamidzusatz	0,01 g Dicyandiamid-N	0,02 g Dicyandiamid-N	0,04 g Dicyandiamid-N	0,06 g Dicyandiamid-N
150 ccm	0,0811 g	0,0814 g	0,0868 g	0,0849 g	0,0866 g
250 "	0,0825 "	0,0832 "	0,0842 "	0,0866 "	0,0855 "
500 "	0,0822 "	0,0822 "	0,0838 "	0,0840 "	0,0852 "

#### Dicyandiamid-N.

Volumen der Flüssigkeit	ohne Dicyandiamid-N	0,01 g Dicyandiamid-N	0,02 g Dicyandiamid-N	0,04 g Dicyandiamid-N	0,06 g Dicyandiamid-N
150 ccm	0,5 mg	9,72 mg	18,04 mg	35,10 mg	55,5 mg
250 "	im	8,99 "	17,83 "	36,52 "	54,07 "
500 "	Mittel	8,90 "	17,27 "	35,40 "	54,38 "

Die im Kalkstickstoff noch vorhandenen sehr geringen N-Mengen in Form von Dicyandiamid sind überall durch blinde Bestimmungen sorgfältig festgestellt und in Abzug gebracht worden.

Aus den erhaltenen Zahlen ersieht man, daß mit steigendem Gehalte an Dicyandiamid die gefundenen Zahlen für Cyanamidstickstoff ebenfalls ansteigen, und daß eine stärkere Verdünnung der Lösung einen erkennbaren Nutzen nicht bewirkt. Die bei Gegenwart von Dicyandiamid sich ergebenden höheren Werte sind zweifelsohne durch Mitreißen dieser Verbindung beim Fällen des Cyanamids bedingt. Die durch die Analyse festgestellten N-Mengen in Form von Dicyandiamid stimmen mit den gefundenen, wie vorausszusehen war, nicht überein. Die Resultate fallen zu niedrig aus, und zwar sind die Differenzen um so erheblicher, je mehr Dicyandiamid vorhanden ist.

Sodann haben wir noch abgewogene Mengen feingemahlten Dicyandiamids mit durch absoluten Alkohol vom Dicyandiamid und Harnstoff befreiten Kalkstickstoff sorgfältig im Schüttelapparat durchgemischt und in diesen Produkten das Dicyandiamid bestimmt. Die Bestimmung erfolgte einmal im wässrigen Auszug und dann in der alkoholischen Lösung. Der Cyanamidgehalt war ebenfalls durch Kontrollbestimmungen in dem vorbereiteten K. St. festgestellt worden.

#### a) Wässriger Auszug.

Je 5 g des künstlichen Gemisches wurden in einem 500 ccm Kolben 2½ Stunde mit ca. 400 ccm Wasser geschüttelt und die Lösung zu 500 ccm aufgefüllt, filtriert, und 50 ccm = 0,5 g zu der Untersuchung verwendet.

Cyanamid-N	I. in g	II. in g	III. in g
a) vorhanden . . . .	0,0804	0,0778	0,0739
b) gefunden . . . .	0,0811 0,0805	0,0785 0,0780 0,0798	0,0753 0,0759 0,0768
a) vorhanden i. % . .	16,08	15,56	14,78
b) gefunden i. % . .	16,16	15,76	15,20

Dicyandiamid-N	I. in g	II. in g	III. in g
a) vorhanden . . .	0,0111	0,02022	0,03698
b) gefunden . . .	0,0109 0,0105	0,0190 0,0184 0,0193 0,0190	0,0357 0,0338 0,0348 0,0351
a) vorhanden i. % .	2,22	4,04	7,396
b) gefunden i. % .	2,14	3,786	6,970

Auch hier zeigt sich wieder dasselbe Bild. Bei größeren Mengen Dicyandiamid fällt der gefundene Cyanamid-N-Gehalt höher aus. Die Dicyandiamidbestimmung liefert bei größerem Gehalt an dieser Verbindung zu niedrige Zahlen.

#### b) Alkoholischer Auszug.

Handelt es sich lediglich um die Feststellung des Dicyandiamids im Kalkstickstoff, wird man am einfachsten und besten den alkoholischen Auszug nach Stutzer<sup>4)</sup> zur Untersuchung verwenden. Da das Calciumcyanamid in hochprozentigem Alkohol nicht oder nur in Spuren löslich ist, werden durch Alkohol nur die geringen Mengen des freien Cyanamids und das gesamte Dicyandiamid gelöst. Die Fehler der Analyse, welche in dem Mitreißen von Dicyandiamid beim Fällen von Cyanamid begründet sind, werden auf diese Weise so gut wie ganz vermieden werden können. Allerdings kann ich auf Grund unserer Erfahrungen die Arbeitsweise Stutzers nicht als frei von Fehlern ansehen. Dieser arbeitet in der Weise, daß er einen aliquoten Teil des alkoholischen Auszuges auf dem Wasserbade eindampft. Nach unseren Beobachtungen enthält nun gerade bereits zersetzter Kalkstickstoff immerhin bis 0,5% in Alkohol lösliches Cyanamid. Mir scheint nun die Möglichkeit der Umwandlung dieses Cyanamids beim Eindampfen in Dicyandiamid eine recht große zu sein, und dadurch würde der Dicyandiamidgehalt erhöht werden. Dann nimmt Stutzer nach dem Eindampfen den Rückstand mit warmem Wasser auf und fällt die Spuren Cyanamid, ohne die Lösung ammoniakalisch gemacht zu haben, mit der allerdings Ammoniak enthaltenden Silberacetatlösung. Voraussichtlich verfährt er in dieser Weise, um das Eindampfen und das Verjagen des Ammoniaks im Filtrat bei der Dicyandiamidbestimmung zu umgehen. Sind nun größere Mengen Dicyandiamid vorhanden, so ist aber nach unseren Beobachtungen eine Zugabe von Ammoniak zu der Lösung notwendig, anderenfalls fällt Dicyandiamidsilber in geringeren oder auch größeren Mengen stets mit aus. Sodann steht auch die Arbeitsmethode, in dem Filtrat das Dicyandiamid zu fällen, ohne die geringen Mengen Ammoniak verjagt zu haben, im Widerspruch mit den Angaben Caros, daß die Bestimmung bei Gegenwart dieser Base unrichtig ausfällt. Die N-Verluste beim Eindampfen mit Kalilauge ließen sich wohl auf diese Weise vermeiden, ob aber die Ausfällung des Dicyandiamidsilbers quantitativ erfolgt, muß erst durch die nötigen Untersuchungen festgestellt werden. Aus diesen Erwägungen heraus haben wir diese von Stutzer angegebene Methode nicht befolgt.

5 g Substanz wurden in einem 100 ccm Kölbchen mit ungefähr 90 ccm 96%igen Alkohol übergossen und 3—5 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann wurde aufgefüllt, filtriert, und in einem aliquoten Teil, 20 ccm = 1 g nach dem Verdünnen mit ca. 200 ccm Wasser und dem Zusatz von Ammoniak die Spuren Cyanamid gefällt. Nach 12 stündigem Stehen wurde abfiltriert, das Filtrat auf ca. 75 ccm eingedampft, 10 ccm Kalilauge zugegeben und in bekannter Weise weiter gearbeitet.

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 23, II, 1873 [1910].

#### Dicyandiamid-N in 1 g.

Dicyandiamid-N	I. in g	II. in g	III. in g
a) vorhanden . . . . .	0,0222	0,04044	0,07396
b) gefunden 1. . . . .	0,0199	0,0360	0,0710
2. . . . .	0,0194	0,0374	0,0689
vorhanden i. % . . . . .	2,22	4,044	7,396
gefunden im Mittel . . . . .	1,97%	3,67%	7,00%

Auch bei dieser Arbeitsweise fallen die Resultate zu niedrig aus, wie vorausszusehen war. Die in dem Kalkstickstoff noch vorhandenen sehr kleinen Mengen Dicyandiamid sind natürlich durch Kontrollbestimmungen festgestellt und in Abzug gebracht worden.

Fassen wir die Ergebnisse der Untersuchungen kurz zusammen, so ergibt sich folgendes:

Die von Caro ausgearbeitete Methode der Dicyandiamidbestimmung ist mit zwei Fehlerquellen behaftet, weshalb sie zu niedrige Resultate ergibt. Nur in den Fällen, wo es sich um geringere Beimengungen von Dicyandiamid handelt, ist der Fehler im allgemeinen so klein, daß er den Versuchsfehler nicht oder nur ganz unerheblich überschreitet.

Einmal treten beim Erwärmen einer Dicyandiamidsilber enthaltenden Lösung mit Kalihydrat Umsetzungen ein, bei denen sich Ammoniak verflüchtigt, also Stickstoffverluste entstehen. Es liegt, da die Abspaltung von Ammoniak in der ersten Zeit des Erwärmens hauptsächlich erfolgt, die Annahme nahe, daß diese Verluste bei der Umwandlung des Dicyandiamidsilbers in Cyanamidsilber auftreten. Entweder erfolgt die Bildung des Dicyandiamids aus dem frei gewordenen Cyanamid nicht quantitativ, oder ersteres erleidet durch Einwirkung des Kalihydrates Zersetzungen. Sodann werden bei der Ausfällung größerer Cyanamidmengen mit Silbersalz in ammoniakalischer Lösung stets mehr oder weniger geringe Mengen Dicyandiamid mitgefällt, die besonders dann für das erhaltene Analysenresultat von Bedeutung sind, wenn der Dicyandiamidgehalt ein größerer ist. Es wird daher die Cyanamidbestimmung um ein geringes zu hoch, die des Dicyandiamids dann entsprechend zu niedrig ausfallen.

Diese beiden genannten Fehlerquellen werden daher im allgemeinen mehr oder minder zu niedrige Analysenresultate verursachen. Die Größe der Fehler ist eine wechselnde und richtet sich nach den Mengenverhältnissen von Cyanamid und Dicyandiamid und den eingehaltenen jeweiligen Arbeitsbedingungen. [A. 95.]

**Berichtigung.** In dem Aufsatz „Die Gerbereichemie 1915“ muß es auf S. 273, linke Spalte, Zeile 17 u. 18 von unten, heißen:

Die Gerbung beruht auf einer Depeptisation des Gerbstoffs, die Haut adsorbiert...