

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 Stutzer⁴⁾ 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 Mitreiben 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 zersetzer 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 zu gegeben und in bekannter Weise weiter gearbeitet.

⁴⁾ 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 vorauszusehen 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 Zersetzung. 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 Deposition des Gerbstoffs, die Haut adsorbiert...