

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 417—420

Aufsatzteil

5. Dezember 1916

Die Bestimmung des Dicyandiamids im Kalkstickstoff.

Von A. STUTZER.

(Eingeg. 13.10. 1916.)

Im frisch bereiteten Kalkstickstoff sind in der Regel nur Spuren von Dicyandiamid enthalten. Bei längerer Lagerung der Ware geht durch Anziehen von Feuchtigkeit ein Teil des Cyanamids in das für die Pflanzen schädliche Dicyandiamid über. Größere Mengen findet man, wenn die Fabrikanten durch Zugabe von Wasser der Ware eine körnige, nicht staubende Beschaffenheit geben. Jedenfalls hat die Bestimmung des in Form von Dicyandiamid vorhandenen Stickstoffs, neben den anderen Stickstoffformen, einen praktischen Wert; über die anzuwendende Methode wurden in dieser Zeitschrift wiederholt Mitteilungen gemacht. Es sei nur auf den Bericht von G. H a g e r und J. K e r n¹⁾ hingewiesen, aus dem hervorgeht, daß die Verfahren noch mit einigen Mängeln behaftet sind. Das Prinzip beruht darauf, daß man aus dem Kalkstickstoff das Dicyandiamid in Lösung bringt und das gleichzeitig gelöste Cyanamid (Calciumcyanamid) als Silberverbindung ausfällt, wobei das Dicyandiamid in Lösung bleiben muß. Dann wird im Filtrat das Dicyandiamid, an Silber gebunden, ausgeschieden. Die Trennung beider Silberverbindungen erfolgt unter dem Einfluß von Ammoniak, das Dicyandiamidsilber ist in Ammoniak löslich.

Behandelt man Kalkstickstoff mit Wasser, filtriert die Flüssigkeit und setzt zu einer abgemessenen Menge derselben ein Silbersalz und Ammoniak, so fällt gelbes Cyanamidsilber aus; dieses reißt aber mechanisch eine geringe Menge von Dicyandiamid mit nieder. Die Folge davon ist, daß im Filtrat weniger Dicyandiamid gefunden wird, als der Kalkstickstoff tatsächlich enthält. Die analytischen Nachweise von G. H a g e r und J. K e r n habe ich bei nachstehenden Berechnungen benutzt:

Wurden von Stickstoff in Form von Dicyandiamid verwendet:

und im Durchschnitt von je 3 Analysen (nach der Fällung des Cyanamids) an Stickstoff in Form von Dicyandiamid gefunden.	10	20	40	60 mg
so ist der Minderbefund	9,2	17,71	35,67	54,65 mg
Auf 100 Teile N, in Form von Cyanamid bezogen, ist der Verlust	0,8	2,29	4,33	5,35 mg
Durchschnittlich wurden von 100 Teilen des in Form von Dicyandiamid vorhandenen Stickstoffs r und 10 Teile bei der Fällung des Cyanamidsilbers mit niedrigerissen. Enthält der Kalkstickstoff an Stickstoff in Form von Dicyandiamid	0,2	0,4	0,8	1,0%
so wird durch diese Fehlerquelle im Kalkstickstoff am Dicyandiamid-N zu wenig gefunden	0,02	0,04	0,08	0,10%

Handelt es sich nur darum, in einem Kalkstickstoff die Menge des Dicyandiamids zu bestimmen, so kann man diese Fehlerquelle fast ganz aufheben, indem man den Kalkstickstoff nicht mit Wasser, sondern mit starkem (ungefähr 94%igem) Alkohol auszieht. Man nimmt 10 g Kalkstickstoff, bringt ihn in eine gut verschließbare Flasche, gießt 100 ccm Alkohol darauf und läßt die Mischung unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang stehen oder bringt die Flasche mit Inhalt in einen Rotierapparat. Durch den Alkohol wird Calciumcyanamid nicht oder nur in Spuren gelöst, während das freie Cyanamid, Dicyandiamid und Harnstoff vollständig gelöst werden. Nach meinen Ermittlungen lösten 100 ccm eines 94%igen Alkohols bei 18° = 1,900 g Dicyandiamid. Frisch bereiteter Kalkstickstoff enthält nur geringe Mengen von freiem Cyanamid. In einem älteren, aber sehr trocken aufbewahrten Kalkstickstoff fand

¹⁾ Angew. Chem. 29, I, 309 [1916].

²⁾ Siehe auch die entsprechende Mitteilungen hierüber Angew. Chem. 23, 1873 [1910] u. 29, I, 912 [1916].

ich 0,07% N in Form von in Alkohol löslichem Cyanamid. Bei feuchter Lagerung wird man eine größere Menge von Cyanamid (neben Dicyandiamid) nachweisen können.

Das oben angegebene Verhältnis: 10 g Kalkstickstoff zu 100 ccm Alkohol wird in den meisten Fällen genügen. Ist der Kalkstickstoff sehr stark zersetzt, und der Gehalt an Dicyandiamid hoch, dann macht man eine zweite Bestimmung, bei der nur 5 g Kalkstickstoff für 100 ccm Alkohol genommen werden.

Die alkoholische Flüssigkeit wird filtriert, vom Filtrat werden 50 ccm (entsprechend den löslichen Bestandteilen aus 5 g oder 2½ g Kalkstickstoff) mit 200 ccm Wasser verdünnt und dann (die weiter unten anzugebende Menge von) Ammoniak und Silbernitrat hinzugesetzt. Die Ausscheidung von gelbem Cyanamidsilber ist ganz wesentlich geringer, als wenn man einen wässrigen Auszug des Kalkstickstoffs verarbeitet, und bei Benutzung eines alkoholischen Auszuges kann das Cyanamidsilber höchstens Spuren von Dicyandiamid niederreißen, die auf das analytische Resultat ohne wesentlichen Einfluß sind.

Es liegt also die Möglichkeit vor, die vorhin erwähnte Fehlerquelle zu umgehen²⁾. Schwieriger ist die Beseitigung einer anderen Fehlerquelle³⁾, die darauf beruht, daß in dem ammoniakhaltigen Filtrat von Cyanamidsilber durch Kali- oder Natronlauge ein Teil des Dicyandiamids zersetzt werden kann. Nach Vorschrift von N. C a r o soll die Flüssigkeit, die Dicyandiamidsilber, einen Überschuß des zugesetzten Silbersalzes, Ammoniak und Kalilauge enthält, so lange eingedunstet werden, bis die Flüssigkeit frei von Ammoniak ist. Dann wird das Ausgeschiedene abfiltriert, ausgewaschen und der N darin bestimmt.

H a g e r und K e r n wiesen nach, daß von 100 Teilen Stickstoff, die in Form von Dicyandiamid zugegen sind, beim Eindunsten mit Kalilauge 2,9 bis 5,75 Teile Stickstoff verloren gehen, und zwar unter Entweichen von Ammoniak. Beim Eindunsten der Flüssigkeit auf freier Flamme war der Verlust geringer als bei dem längere Zeit in Anspruch nehmenden Eindunsten im Wasserbade. Als statt der Kalilauge beim Eindunsten der Flüssigkeit Magnesia zugesetzt wurde, waren die N-Verluste zwar geringer, aber nicht aufgehoben.

Nimmt man die Verluste zu rund 5% an (bezogen auf 100 Teile Stickstoff), so würde die Fehlerquelle betragen: bei einem Gehalte des Kalkstickstoffs von

$$0,5\% \text{ N in Form von Dicyandiamid} = 0,025\% \text{ N.}$$

$$1,0\% \text{ N in Form von Dicyandiamid} = 0,05\% \text{ N.}$$

Ich umgehe das Eindunsten, wende ganz bestimmte Mengen von Ammoniak und Natronlauge an, kann allerdings die Verluste an Stickstoff ebenfalls nicht vollständig vermeiden; sie sind durchschnittlich nicht höher als 5 Teile Stickstoff von 100 Teilen Stickstoff in Form von Dicyandiamid.

Zu nachstehend erwähnten Analysen wurde ein völlig reines Dicyandiamid verwendet, das einer meiner früheren Schüler bei einer Doktorarbeit in großen Krystallen hergestellt hatte. Die Analyse ergab folgenden Stickstoffgehalt: 66,65%, 66,60%, 66,65% (theoretisch = 66,66%).

Genau 10 g Dicyandiamid wurden in Wasser zu einem Liter gelöst und stets 25 ccm der Lösung, enthaltend 0,1666 g N, zur Analyse verwendet. Den Berechnungen ist der theoretische Gehalt von 66,66% N zugrunde gelegt. Die verwendeten Reagenzien bestanden aus folgenden Lösungen: Silbernitrat 100 g zu 1 l gelöst; Natriumhydroxyd 100 g zu 1 l gelöst; Ammoniak 10% NH₃ enthaltend.

Zunächst suchte ich das Verhalten von Natriumhydroxyd (ohne Gegenwart von Ammoniak) auf Dicyandiamid festzustellen. Auf je 25 ccm der Lösung von Dicyandiamid nahm ich 10 ccm Silbernitratlösung und folgende Mengen von Natronlauge und Wasser:

- a) 10 ccm Natronlauge (= 1 g NaOH) und 205 ccm Wasser
- b) 20 ccm Natronlauge (= 2 g NaOH) und 195 ccm Wasser
- c) 20 ccm Natronlauge (= 2 g NaOH) und 45 ccm Wasser

³⁾ Liechti u. Truninger, Chem.-Ztg. 40, 365 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 313 [1916].

Die gesamte Flüssigkeit war bei a und b = 250 ccm, bei c = 100 ccm.

Die Mischungen wurden gut umgerührt und nach mehrstündigem Stehen filtriert, der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen und der Stickstoff darin bestimmt. Für jede Bestimmung war 166,6 mg N verwendet. Bei je 2, gut untereinander übereinstimmenden Analysen wurden wieder gefunden.

		Verlust	Verlust auf 100 Teile des verwendeten N bezogen
nach Verfahren a)	163,6 mg	3,0 mg	1,7 %
b)	165,5 "	1,1 "	0,6 "
c)	157,0 "	11,6 "	6,8 "

Bei Versuch b enthielt die Flüssigkeit 2 g NaOH in 250 ccm und bei c die gleiche Menge von NaOH in 100 ccm. Durch die stärkere Konzentration entstanden kleine Verluste an N, trotzdem die Flüssigkeit nicht erwärmt war. Die Verlustziffern sind andere, wenn neben NaOH auch Ammoniak zugegen ist. Bei nachstehenden Versuchen sind stets genommen: 25 ccm der Lösung von Dicyandiamid, 10 ccm Silbernitratlösung, wechselnde Mengen von Ammoniak und Natronlauge. Die gesamte Flüssigkeit nach der Fällung betrug 200—220 ccm. Das Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter wurde so lange fortgesetzt, bis das Filtrat mindestens 400 ccm betrug und in 10 bis 20 ccm des Filtrates durch Nessler's Reagens keine Spur von Ammoniak mehr nachweisbar war.

Nr.	Verwendete Menge von		Gefunden N	Verlust an N	Verlust bezogen auf 100 Teile des verwendeten N
	Ammoniak	Natronlauge			
1.	10	10	136,9	29,7	17,8
2.	10	20	151,8	14,8	8,8
3.	10	30	157,3	9,3	5,5
4.	10	50	165,0	1,6	0,9
	10	50	163,0	3,6	2,1
	10	50	157,8	8,8	5,2
5.	10	60	160,0	6,0	3,6
	10	60	156,4	10,2	6,1
6.	10	75	127,0	39,6	23,7
7.	30	50	74,5	92,1	55,2

Hier nach waren die Verluste am geringsten, wenn in 200—220 ccm der Flüssigkeit 1 g NH_3 und 5 g NaOH vorhanden waren. Ein größerer Gehalt an Ammoniak (Vers. 7) bedingte große Verluste an Stickstoff, weil Ammoniak unter diesen Verhältnissen einen Teil des Dicyandiamidsilbers in Lösung hält. Die Verwendung einer geringeren Menge von Ammoniak dürfte (bei Analysen von Kalkstickstoff) nicht empfehlenswert sein, weil anderenfalls die Gefahr vorliegt, daß eine unvollständige Scheidung des Dicyandiamids vom Cyanamid erfolgt. Die Menge der Natronlauge kann innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Die Verluste waren bei Versuch 3 nicht wesentlich verschieden von denjenigen des Versuchs 5, aber durchschnittlich am niedrigsten bei Versuch 4.

Die Untersuchung des Kalkstickstoffs auf den Gehalt an Dicyandiamid kann in folgender Weise geschehen: 10 g Kalkstickstoff werden in eine gut verschließbare Flasche gebracht, mit 100 ccm 94%igem Alkohol übergossen und entweder eine halbe Stunde lang im Rotierapparat geschüttelt, oder man läßt die Mischung unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang stehen. Dann wird filtriert. Vom Filtrat benutzt man 20 ccm zur Bestimmung der gesamten Menge der in Alkohol löslichen Stickstoffverbindungen. Andere 50 ccm werden mit 180 ccm Wasser verdünnt, 10 ccm der 10%igen Silberlösung und 10 ccm von 10%igem Ammoniak hinzugesetzt. Das ganze Volumen der Flüssigkeit beträgt 250 ccm. Man röhrt gut um und bringt die im wesentlichen aus freiem Cyanamid (und nicht oder nur zum sehr geringen Teil aus Calciumcyanamid) herstammende Silberverbindung auf ein Filter, ohne zunächst den Niederschlag auszuwaschen.

Vom unverdünnten Filtrat vermischt man 200 ccm mit 50 ccm einer 10%igen Natronlauge, wodurch sich Dicyandiamidsilber ausscheidet. Nun werden beide Silberverbindungen (jede für sich getrennt) mit Wasser ausgewaschen, bis in 10—20 ccm des Filtrates durch Nessler's Reagens keine Spur einer Färbung mehr eintritt. Die Niederschläge dienen zur Bestimmung des Stickstoffs. Ermittelt wurde der in Alkohol lösliche Anteil des Kalkstickstoffs in 2 g Substanz, der Gehalt an Cyanamid in 5 g, an Dicyandiamid in 4 g Sub-

stanz. Den weder als Cyanamid, noch als Dicyandiamid vorhandenen Stickstoff können wir als in Form von Harnstoff vorhanden annehmen.

Mit der oben erwähnten Lösung von Dicyandiamid habe ich zur Kontrolle schließlich noch einige Analysen ausgeführt, indem ich zusammen brachte: 25 ccm der Lösung von Dicyandiamid, 50 ccm Alkohol, 10 ccm Silbernitratlösung, 10 ccm von 10%igem Ammoniak und so viel Wasser, daß die Gesamtflüssigkeit 250 ccm betrug. Hier von wurden 200 ccm mit 50 ccm einer 10%igen Lösung von NaOH versetzt, der entstehende Niederschlag ausgewaschen und der Stickstoff darin bestimmt. Zwei genau untereinander übereinstimmende Analysen ergaben folgendes:

Bei der Analyse sind verwendet an Stickstoff in Form von Dicyandiamid	0,1333 g
Gefunden	0,1284 g
Verlust	0,0049 g

Von 100 Teilen des bei der Analyse verwendeten Stickstoffs in Verlust geraten 3,7%.

Ein Verlust bis zu 5% der ursprünglichen Menge scheint unvermeidlich zu sein, und ist es gleichgültig, ob man nach Carlo die ammoniakhaltige Flüssigkeit eindunstet oder das Eindunsten umgeht, aber genau nach vorstehend angegebener Vorschrift arbeitet. Das Ausziehen des Kalkstickstoffs mit Alkohol hat vor dem Carlo'schen Verfahren den Vorzug, daß beim Fällen des Cyanamids Verluste an Dicyandiamid fast vollständig vermieden werden. [A. 155.]

Die chemisch-pharmazeutische Industrie des feindlichen Auslandes während des Krieges.

Von Prof. Dr. H. Grossmann, Berlin.

(Schluß von S. 414.)

Einige Ausführungen über die pharmazeutisch-chemische Industrie befinden sich auch in einem weiteren sehr wichtigen Bericht von C. A. Hill und T. D. Morson über die Herstellung von chemischen Präparaten und ihre Beziehung zur englischen chemischen Industrie im allgemeinen. Ich erwähne aus diesem Vortrag, den ich ebenfalls der allgemeinen Beachtung dringend empfehlen möchte, nur einige Bemerkungen der beiden Vortragenden über den gegenwärtigen Zustand. Es heißt in dem Abschnitt über die „Gegenwart“ nämlich wörtlich: „Wenn man die gegenwärtige Lage betrachtet, so sollte man die Tatsache nicht überschauen, daß ein solcher Krieg von einer Ausdehnung wie der Weltkrieg zu einem Mangel an Chemikalien geführt haben würde, selbst wenn Deutschland dabei neutral geblieben wäre. Obwohl die Gegenwart vom Standpunkt jener Möglichkeit, die deutschen Zufuhren abzuschneiden, als günstig erscheint, ist andererseits infolge des Arbeiter- und Rohstoffmangels die Jetztzeit so ungünstig wie möglich zur Begründung irgend einer neuen Industrie. Es hat fast zwei Jahre gedauert, bevor die Herstellung von Verbindungen der Salicylsäure in England einen derartigen Umfang und eine Ausbildung erfahren hat, daß man diese Industrie als sicher begründet ansehen kann. Man kann aber jetzt, wo England mit den Verbindungen der Salicylsäure und der Acetilsalicylsäure versorgt ist, hoffen, daß diese Industrie niemals mehr ein deutsches Monopol sein werde³⁾.

Wir dürfen also zusammenfassend sagen, daß Englands pharmazeutisch-chemische und medizinische Literatur und Fachpresse leider sehr häufig in gehässigen Ausfällen gegen Deutschland und seine Industrie vorgegangen ist, während man sich anscheinend kein Gefühl für die Unrechtmäßigkeit der Patentverletzungen mehr hat bewahren können. In der rein wissenschaftlichen und chemischen Literatur sind jedoch auch andere Stimmen zu Worte gekommen. Jedenfalls hat man auf dem Gebiet der pharmazeutisch-chemischen Industrie eine eifrige Tätigkeit entfaltet, die im Kriege selbst nicht als gänzlich erfolglos bezeichnet werden

³⁾ Den nach englischer Anschauung überaus erfolgreichen Kampf gegen die deutschen „Monopole“ versinnbildlicht auch eine reklametechnisch höchst geschickt gemachte „Landkarte“ der Firma Burroughs Wellcome & Co., die im Anzeigenteil auf S. 31 der Nummer des „Chemist and Druggist“ vom 30./9. 1916 abgebildet ist. Hier nach stellt diese Firma jetzt bereits größere Mengen folgender Chemikalien dar: Atropin, Pilocarpin, photographische Chemikalien, Glycerophosphate, Eserin, Homatropin, salicylsäure Salze, Aspirin, Kharsivan, Hexamin, Phenacetin und Benzaminsalze.