

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 53—56

Aufsatzteil

27. Februar 1917

Zur Bestimmung des Dicyandiamids im Kalkstickstoff.

(Mitteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Kempen-Rhein.)

Von G. HAGER und J. KERN.

(Eingeg. 9./I. 1917.)

In Nr. 63 vom 8./8. 1916 dieser Zeitschrift haben wir einige Untersuchungsergebnisse über die Mängel der Caro'schen Methode der Dicyandiamidbestimmung mitgeteilt. Es sei hierzu noch ergänzend erwähnt, daß auch Broux¹⁾ bereits im Jahre 1910 auf die Stickstoffverluste aufmerksam gemacht hat, die beim Kochen der Dicyandiamidsilberlösung entstehen. Er hat auch diejenige Modifikation vorgeschlagen, die an der hiesigen Versuchsstation in einer Abänderung auf Grund unserer Untersuchungen zurzeit angewendet wird. Die Arbeiten des genannten Verfassers waren uns nicht bekannt, weil die betreffende Zeitschrift hier nicht zur Verfügung steht.

Da also demnach die Feststellung, daß bei der Dicyandiamidbestimmung nach Caro Stickstoffverluste unvermeidlich sind, von verschiedenen Seiten unabhängig voneinander gemacht ist, kann wohl an der Richtigkeit dieser kein Zweifel bestehen.

Weil für die Beurteilung des Kalkstickstoffs als Düngemittel unter Umständen auch die Feststellung des Dicyandiamidgehaltes durchaus von Bedeutung ist, erscheint die Ausarbeitung einer exakten Untersuchungsmethode, die schnell auszuführen ist und keine zu großen Kosten verursacht, wohl zweckmäßig.

In allen Fällen, wo die Bestimmung des Cyanamidstickstoffs in dem genannten Düngemittel nicht durchaus notwendig ist, wird die Trennung und Fällung dieser Verbindung mit den nicht billigen Silbersalzen am besten soweit möglich, ganz vermieden, zumal auch nach unseren Untersuchungen die Gefahr des Mitreißens von Dicyandiamid beim Ausfällen des Cyanamidsilbers besteht.

Dem Stutzer'schen Vorschlage entsprechend, wird deshalb bei der alleinigen Dicyandiamidbestimmung der alkoholische Auszug am einfachsten und zweckmäßigsten für die Untersuchung Verwendung finden.

Da bekanntlich Calciumcyanamid in Alkohol so gut wie unlöslich ist, wird der Auszug nur noch die geringen Mengen freien Cyanamids enthalten.

Broux fällt in einem Teil der Lösung das Cyanamid nach Caro mit Silbersalz und Ammoniak und berechnet aus dem Silbergehalt des Niederschlags den Cyanamidstickstoff. In einem anderen Teil des Auszuges wird das Cyanamid und das Dicyandiamid mit Silbernitratlösung und Kalilauge gefällt. Der N wird nach Kjeldahl bestimmt. Die Differenz ergibt den Gehalt an Dicyandiamidstickstoff.

Nach unseren Erfahrungen hat sich die folgende Arbeitsweise als leicht und mit befriedigender Genauigkeit ausführbar erwiesen: 5 g Kalkstickstoff werden in einem trockenen Kolben mit 100 ccm Alkohol (95—96%) übergossen und mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Vom Filtrat werden je 40 ccm in zwei größere Bechergläser abpipettiert und mit ungefähr 150 ccm Wasser verdünnt. In der einen Lösung erfolgt die Bestimmung des Cyanamidstickstoffs durch Fällen mit Silbernitrat und Ammoniak. Die geringen Mengen Cyanamidsilber setzen sich nur sehr langsam ab. Um die Ausflockung zu beschleunigen, werden 2—3 Tropfen Natriumphosphatlösung zugegeben. Da sich in der Lösung stets Kalksalze vorfinden, bildet sich amorphes Calciumphosphat, welches das Cyanamidsilber niederreißt, so daß das Filtrieren bald erfolgen kann. Der abfiltrierte und gut ausgewaschene Niederschlag wird nach Kjeldahl verbrannt.

In der zweiten Lösung wird nach Zugabe von Phenolphthalein das Cyanamid und das Dicyandiamid mit Silbernitratlösung und durch tropfenweises Zufüßenlassen von 5 oder 10%iger Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion gefällt. Nach lebhaftem Um-

¹⁾ Annales de la Science agron. française et étrangère, April 1910; nach briefl. Mitteilung v. S. Hals Christiania.

rühren wird sofort filtriert, der Niederschlag ausgewaschen und feucht nach Kjeldahl verbrannt.

Die Differenz ergibt den Gehalt an Dicyandiamidstickstoff.

Daß diese Arbeitsweise befriedigende Resultate ergibt, zeigen die folgenden Beleganalysen. Unzersetzter Kalkstickstoff wurde mit hochprozentigem Alkohol gereinigt, mit Aceton nachgewaschen und bei geringer Wärme getrocknet. Von diesem Produkt wurden dann sofort je 5 g mit wechselnden Mengen Dicyandiamid von bekanntem Gehalt (66,18% N) versetzt, und zwar mit 0,06, 0,12, 0,24 und 0,4 g.

Von der alkoholischen Lösung wurden dann 20 ccm zur Bestimmung verwendet.

Dicyandiamid:

Vorhanden in % . . .	1,186	2,344	4,581	7,408
Gefunden in % 1 . . .	1,147	2,268	4,533	7,420
Gefunden in % 2 . . .	1,276	2,240	4,600	7,280
Gefunden in % 3 . . .	1,110	2,272	4,572	7,340

Die noch in dem Kalkstickstoff vorhandenen Spuren Dicyandiamid und Cyanamid sind selbstverständlich durch sorgfältige blinde Bestimmungen festgestellt und berücksichtigt worden.

Trotzdem nur 20 ccm der Lösung zur Untersuchung verwendet sind, ist das Resultat ein durchaus befriedigendes.

Auch ein weiterer Versuch ergab dasselbe Resultat. Je 10 g Kalkstickstoff werden mit den doppelten Mengen Dicyandiamid, also 0,12, 0,24, 0,48 und 0,8 g versetzt, mit 200 ccm Alkohol in derselben Weise ausgezogen und 50 ccm vom Filtrat verwendet. Der prozentische Gehalt an Dicyandiamid ist derselbe. Es kamen nur größere Mengen bei der Kjeldahl'schen Bestimmung zur Verbrennung:

Dicyandiamid:

Vorhanden in % . . .	1,186	2,344	4,581	7,408
Gefunden in % 1 . . .	1,188	2,304	4,607	7,500
Gefunden in % 2 . . .	1,103	2,263	4,568	7,430

Die Berechnungen sind bei den Versuchen auf Dicyandiamid und nicht auf Dicyandiamidstickstoff bezogen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß auch Truninger nach einer kurzen Mitteilung in der Chemiker-Zeitung die Caro'sche Methode in gleicher Weise abgeändert hat.

Nun hat A. Stutzer²⁾ vor kurzem in dieser Zeitschrift ein abgeändertes Verfahren der Caro'schen Methode mitgeteilt. Da wir die hier vorgeschriebene Arbeitsweise ebenfalls geprüft haben, seien einige Beobachtungen mitgeteilt, aus denen sich ergibt, daß die Methode noch ergänzender Untersuchungen bedarf, anderenfalls manche Differenzen und unrichtige Ergebnisse je nach der Arbeitsweise und vor allem je nach dem kürzeren oder längeren Stehenlassen der Lösungen unausbleiblich sind.

Durch Zugabe von wechselnden Mengen Ammoniak, Natronlauge und 10 ccm Silbernitratlösung zu einer Lösung von 0,1666 g Dicyandiamidstickstoff bei einem Gesamtvolume der Flüssigkeit von 200—220 ccm suchte Stutzer dasjenige Mengenverhältnis von Ammoniak zu Natronlauge empirisch festzustellen, bei dem unter den angegebenen Arbeitsbedingungen der Stickstoffverlust auf ein zulässiges Minimum beschränkt bleibt.

Bei Verwendung von 10 ccm 10%igen Ammoniaks und 50 ccm 10%iger Lauge waren diese Verluste am geringsten und betrugen 0,9, 2,1, und 5,2%. Nun erscheinen uns die Differenzen unter den drei Paralleluntersuchungen bedenklich groß zu sein. Die Schwankungen überschreiten weit die Fehlertoleranz der Kjeldahl'schen Methode und können ihre Ursache nur in unbekannten Umständen haben. Bevor aber diese Ursachen der abweichenden Resultate nicht erkannt und beseitigt sind, scheinen diese Versuche ohne weiteres keine sichere Grundlage für eine analytische Methode zu bieten. Als Beleg für die Genauigkeit der Methode werden nur zwei Parallelanalysen mit je 0,1333 g Dicyandiamidstickstoff angeführt. Versuche mit wechselnden verschiedenen großen Mengen fehlen. Aus

²⁾ Angew. Chem. 29, II, 417 [1916].

diesem Grunde haben wir einige ergänzende Versuche ausgeführt, aus denen sich das Folgende ergab:

Genau nach Vorschrift von Stutzer wurden alkoholische Lösungen von bekanntem Gehalt an Dicyandiamid in Bechergläser gegeben, mit reinem Alkohol das Volumen zu 50 ccm ergänzt, 180 ccm Wasser, 10 ccm Silberlösung und 10 ccm des vorgeschriebenen Ammoniaks hinzugefügt. Jeder Versuch ist doppelt angesetzt worden, um Irrtümer auszuschließen. Nach dem Umrühren wurden 200 ccm in Bechergläser abpipettiert und mit 50 ccm 10%iger NaOH versetzt.

Die in den fünf verschiedenen Versuchsreihen vorhandenen Dicyandiamidmengen waren:

I.	II.	III.	IV.	V.
10 mg	20 mg	40 mg	60 mg	120 mg

In den 4 Lösungen der Reihen I. und II. entstanden keine Niederschläge. Bei Versuchsreihe III., IV. und V. fiel weißes Dicyandiamidsilber aus. Da in der Vorschrift der Methode keine Angaben gemacht sind, ob das Filtrieren sofort erfolgen, oder ob die Lösung mit dem Niederschlag vor dem Filtrieren längere Zeit stehen soll, wurde bei Reihe IV. bis V. nach halbstündigem Stehenlassen unter öfterem Umrühren filtriert und mit 250—300 ccm Wasser sorgfältig der Niederschlag gewaschen, während die Gläser der Reihen I. und II. zur Beobachtung beiseite gestellt wurden.

Gefunden:

III.	IV.	V.
Erste Lösung 32,18 mg	50,45 mg	116,3 mg
Zweite Lösung 34,33 „	54,17 „	118,5 „

Vorhanden:

40 mg	60 mg	120 mg

Die Fehler betragen also auf 100 Teile Dicyandiamid bezogen:

III.	IV.	V.
Erste Lösung 19,55%	15,92%	3,08%
Zweite Lösung 14,18 „	9,72 „	1,25 „

Die Abweichungen sind also bis auf Reihe V so groß, daß die erhaltenen Resultate durchaus falsch ausfallen müssen.

Diese Versuche lehren, daß bei schnellen Arbeiten nach der Stutzerischen Methode geringe Mengen Dicyandiamid überhaupt nicht wieder gefunden werden, und daß der Fehler mit steigenden Dicyandiamidmengen geringer wird, meist aber so groß bleibt, daß die Resultate unrichtig ausfallen. Der Grund liegt in der Anwesenheit des Ammoniaks. Dasselbe hält eben erhebliche Mengen Dicyandiamidsilber in Lösung.

Die Filtrate der Lösungen wurden nun nach Caro bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches eingedampft, die Niederschläge abfiltriert und nach Kjeldahl verbrannt.

Dicyandiamid im Filtrat:

III.	IV.	V.
Erste Lösung 4,83 mg	8,59 mg	4,30 mg
Zweite Lösung 4,44 „	6,76 „	1,69 „

In den Lösungen der Reihe II. bildete sich nun nach einstündigem Stehen erst an der Oberfläche, dann auch im Inneren der Lösung ein weißbrauner Niederschlag, der bei noch längerem Stehen größer wurde. Bei Reihe I entstand ein Niederschlag erst nach 4—5 Stunden. Es wurden die Lösungen bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen, und dann die entstandenen Niederschläge abfiltriert und wie oben weiter behandelt.

Gefunden:

Erste Lösung	8,59 mg	19,31 mg	Dicyandiamid
Zweite Lösung	8,58 „	17,16 „	
Vorhanden	10,00 „	20,00 „	

Im Filtrat waren noch an Dicyandiamid vorhanden:

Erste Lösung	1,61 mg	1,40 mg	Dicyandiamid
Zweite Lösung	1,68 „	3,36 „	

Bei dem längeren Stehen war der Gehalt der Lösungen an Ammoniak geringer geworden. Infolgedessen fiel das Dicyandiamidsilber nach und nach aus.

Ein weiterer Versuch bestätigte diese Annahme. Neue Lösungen der Reihen III.—V. wurden vor dem Zusatz von 50 ccm NaOH 24 Stunden offen stehen gelassen, dann wurde die Lauge zugegeben und nach zwei Stunden filtriert.

Gefunden	42,1 mg	62,5 mg	123 mg	Dicyandiamid
Vorhanden	40,0 „	60,0 „	120 „	

Verluste sind nicht mehr feststellbar. Im Gegenteil, die Zahlen fallen um ein geringes zu hoch aus. Der Grund hierfür ist mit größter Wahrscheinlichkeit die kolloide amorphe Eigenschaft des Niederschlags und die durch die große aktive Oberfläche begünstigte Adsorption von Ammoniak oder Ammoniaksalzen. Durch Auswaschen mit reinem Wasser lassen sich bekanntlich adsorbierte Substanzen kaum entfernen. Es sei hier nur an die bekannten Eigenschaften des Mangansuperoxyds, des Eisenhydroxyds und der amorphen Kieselsäure erinnert.

Da die Stutzerische Vorschrift nicht angibt, ob die Niederschläge sofort zu filtrieren sind oder nicht, also den gegebenen Fehlerquellen keine Rücksicht trägt, sind Unstimmigkeiten nicht zu vermeiden. Je geringer der Dicyandiamidgehalt der untersuchten Kalkstickstoffproben ist, um so größer fallen die Fehler aus, wenn nicht durch längeres Stehenlassen für ein Entweichen des die Fällung des Dicyandamidsilbers hemmenden Ammoniaks gesorgt wird. Aber auch dann wird die Genauigkeit und Sicherheit der Stutzerischen Modifikation noch sehr zu wünschen übrig lassen. Sie kann aus diesen Gründen nach unseren Erfahrungen für die technische Untersuchung nicht in Frage kommen und stellt, wenigstens in vorliegender Form, kaum eine Verbesserung der ursprünglichen Caroischen Methode dar.

[A. 2.]

Vierteljahresbericht über neue Arzneimittel.

Im Auftrage der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie des Vereins deutscher Chemiker erstattet von

J. MESSNER.

(Schluß von S. 50.)

Mittel zur Behandlung von Wunden und Hautkrankheiten.

Für diese Arzneimittelgruppe interessieren in erster Linie die Ersatzmittel des Glycerins, das Tegoglykol und Mollphorus.

„Tegoglykol“ ist das dem Glycerin chemisch und physikalisch nahe stehende Äthylenglykol, $C_2H_4(OH)_2$, das von Th. Goldschmidt A. G. in Essen nach einem patentierten Verfahren zu billigem Preise hergestellt wird. Es eignet sich nach Bache¹⁷⁾ sehr gut als Ersatz des Glycerins zu pharmazeutischen und kosmetischen Zwecken. Es ist eine neutrale, dicke, etwas süßlich schmeckende Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischen läßt, in Äther hingegen nur wenig löslich ist. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,12, sein Siedepunkt 198° und sein Gefrierpunkt —13°. Es ist sehr hygroskopisch und löst viele organische Stoffe. Wie Glycerin ist es praktisch ungiftig und kann innerlich, subcutan und rectal in entsprechenden Dosen ohne Schaden gegeben werden. Auch zu Salben und Suppositorien kann es verarbeitet werden. Seine abführende Wirkung bei rectaler Applikation wurde bereits festgestellt.

„Mollphorus“ (H. Schmitz, Köln-Müngersdorf) stellt nach Meirowsky¹⁸⁾ eine hochprozentige, besonders präparierte, flüssige Raffinade dar, die Rohrzucker und Invertzucker in bestimmtem Verhältnis enthält. Das Präparat ist dickflüssig und zeigt keine Neigung zum Krystallisieren, auch dann nicht, wenn es in dünner Schicht ausgestrichen wird. Es kann für Trockenpinselungen und zur Herstellung von Zinkleim und Verbandstoffen an Stelle von Glycerin verwendet werden. Meirowsky gibt hierfür eine Reihe von Spezialvorschriften an.

Unter der Bezeichnung „Sano“ kommt jetzt eine Hypochloritlösung in den Handel¹⁹⁾ (Alfred Wasmuth, Köln), die schon vor Jahren von Gerlach²⁰⁾ in zerstäubter Form zur Behandlung von Lungen-tuberkulose versucht worden ist. Sie enthält im Liter angeblich 74,36 g wasserfreies Salz, 7,94 g Gesamchlor, 1,59 g disponibles Chlor, 32,24 g Natriumoxyd und 28,32 g Borsäureanhydrid²¹⁾. Küster und Günzler²²⁾ benutzten Sano in einer Verdünnung, die 0,2% disponiblen Chlor entsprach, in Form von Nebeln im Inhalatorium bei Bronchitiden und bei Rachen- und Kehlkopfkatarrhen sowie bei Meningokokken- und Diphtheriebacillenträgern mit Erfolg. Die

¹⁷⁾ Münch. Med. Wochenschr. **63**, 1475 [1916]; Angew. Chem. **30**, 21 [1917].

¹⁸⁾ Berl. klin. Wochenschr. **53**, 1366 [1916].

¹⁹⁾ Vgl. Angew. Chem. **29**, I, 260 [1916].

²⁰⁾ Therap. Monatsh. **16**, 291 [1902].

²¹⁾ Die in letzter Zeit viel gerühmte Dakinsche Lösung ist demnach ihrer qualitativen Zusammensetzung nach nichts Neues.

²²⁾ Zentralbl. f. Bakteriol. Orig. **78**, 451 [1916].