

vorlegen, ob sie nicht diesen Sonderbeitrag ganz streichen oder wenigstens erheblich heruntersetzen.

Ich kann Ihnen die Versicherung geben, daß sie damit die schönsten Erfolge erzielen werden: ihre Werbekraft würde dadurch um ganz erhebliches gesteigert werden, damit aber ihre Mitgliederzahl und damit ihre Leistungsfähigkeit.

Darum weg mit allen Vorschlägen, die irgendwie nach einer Erhöhung des Mitgliedsbeitrages schmecken. Den Rheinischen Bezirksverein jedenfalls werden Sie bei solchen Vorschlägen niemals auf Ihrer Seite haben!“

Prof. Dr. Klöppel: „Ich möchte mich ganz entschieden dem Standpunkt anschließen, den verschiedene Herren soeben vertreten haben. Wozu haben wir die Bezirksvereine geschaffen? Sie sind die lebenden Organe des Hauptvereins, mittels deren der Hauptverein sich vermehren und entwickeln kann. Nur etwa von einer Geschäftsstelle aus den Verein in die Höhe bringen — das ist nicht möglich. Der Rheinische Bezirksverein hat vorbildlich gewirkt, er hat jüngere Leute, die noch nicht in der Lage waren, den Vereinsbeitrag zu zahlen, zunächst als außerordentliche Mitglieder aufgenommen, die später meist treue Vereinsmitglieder geworden sind. Diese Werbetätigkeit würde nicht gefördert werden durch den Vorschlag, der hier gemacht worden ist.“

Dr. Wirth: „Vor Jahren ist in die Satzungen unseres Bezirksvereins die Bestimmung aufgenommen worden, daß kein Mitglied ordentliches Mitglied eines anderen Bezirksvereins sein kann, und ich halte diese Lösung für die beste. Wenn ein Mitglied Mitglied eines anderen Bezirksvereins werden will, soll es dort als außerordentliches Mitglied eintreten.“

Prof. Dr. Müller: „Ich schließe mich bezüglich der Regulierung der Beiträge dem Rheinischen Bezirksverein an; dagegen kann ich ihm in den anderen Punkten nicht zustimmen. Ich bin der Meinung, daß in der Tat jedem Bedürfnis genügt werden kann, wenn der Betreffende als außerordentliches Mitglied einem anderen Bezirksverein angehört. Wohnt jemand in Düsseldorf, der früher in Leverkusen tätig war, so steht selbstverständlich nichts entgegen, daß er nun außerordentliches Mitglied des Rheinischen wird, dagegen wird er ordentliches Mitglied des Vereins Niederrhein sein müssen. Seine Beziehungen zu dem früheren Verein werden dadurch nicht alteriert werden. Wir müssen davon ausgehen, daß eine Rückzahlung an die einzelnen Bezirksvereine unter allen Umständen notwendig ist, und da liegt der Schwerpunkt der ganzen Sache. Woher sollten die Bezirksvereine sonst ihre Tätigkeit bestreiten? Wenn ein Mitglied, das früher in Ludwigshafen gearbeitet hat, nun nach Düsseldorf geht, so kümmert er sich wahrscheinlich um Ludwigshafen gar nicht mehr; Ludwigshafen bekäme aber seine Beiträge, während er an den Unternehmungen des Düsseldorfer Vereins teilnimmt. Es ist keine Gefahr, daß Leverkusen deswegen nach Düsseldorf gravitieren würde, aber die Abrechnung würde außerordentlich erleichtert, und das scheint genügend, um den Vorschlag zu unterstützen.“

Dr. Dressel: „Der Vorschlag, daß die aus einem Bezirk wegziehenden Mitglieder ihrem alten Bezirksverein als außerordentliche Mitglieder beitreten sollen, wenn sie die Beziehung zu ihm aufrecht erhalten wollen, ist meiner Ansicht nach schon deswegen nicht gut ausführbar, weil nur Nichtmitglieder des Hauptvereins außerordentliche Mitglieder eines Bezirksvereins werden können. Wenigstens ist das bei uns im Rheinland so, und anderwärts dürfte

es nicht anders sein. Was ferner die Abgrenzung der Bezirksvereine betrifft, so stellen Sie sich einmal die Aufgabe, den Berliner und den Märkischen Bezirksverein voneinander abzugrenzen.“ (Große Heiterkeit!)

Vorsitzender: „Das ist eine Aufgabe, auf deren Lösung im Sinne des Zusammengehens wir schon längst warten. Vielleicht gelingt sie doch einmal. Im übrigen ist es nur unser Wunsch gewesen, die ganze Frage zur Erwägung zu stellen und wir haben heute hier sehr beachtenswerte Anregungen gehört.“

Was das eine beanstandete Wort „bereichern“ betrifft, so sollte es durchaus keinen Vorwurf bedeuten; im Gegenteil, was die Bezirksvereine an Beiträgen sammeln, kommt ja dem Hauptverein auch wieder zugute.

Dann wollte ich noch einige andere Dinge besprechen, nämlich die weitere Behandlung des Hoffmann-Lexikon. Die Angelegenheit hat bis jetzt noch keinen formellen Abschluß gefunden, obgleich das Lexikon an die Deutsche Chemische Gesellschaft übergegangen ist. Die Lexikonkommission hat sich jedoch offiziell noch nicht aufgelöst. Dies hat zu Rückfragen an die Fachgruppe für anorganische Chemie Veranlassung gegeben, da eine Verpflichtung der Buchhandlung weiterbesteht, unserem Verein eine gewisse Tantième von dem Verkauf zu zahlen. Sie wurde bisher der Fachgruppe überwiesen. Um die Sache nun zu einem formellen Beschluß zu bringen, wollten wir nach Rücksprache mit dem Vorsitzenden der Fachgruppe für anorganische Chemie vorschlagen, daß die weitere Behandlung der Angelegenheit in die Hände des Vorstands übergeht, und der Vorstand zu seiner Unterstützung die Fachgruppe, die bisher mit so gutem Erfolg gearbeitet hat, mit heranzieht bei den Fragen, die noch etwa auftreten sollten. Ich glaube, damit wäre die Sache nach der formellen Seite abgeschlossen.“

Prof. Dr. Wöhler: „Das Lexikon ist größtenteils fertig; aus technischen Gründen und mit Rücksicht auf die Zeitverhältnisse ist aber nicht abzusehen, wann der Rest gedruckt werden kann. Der Vorstand hat es daher für richtig gehalten, noch vor der Fertigstellung die Sache wieder in die Hand zu nehmen, weil die Fachgruppe nicht juristische Person ist. Die Fachgruppe hat dazu dem Vereinsvorstand vorgeschlagen, die Mitglieder der bisherigen Lexikonkommission der anorganischen Fachgruppe als Beirat zu übernehmen, und diese wird den Vorstand redaktionell und in wissenschaftlicher Richtung beraten. Damit kann die Wissenschaft und Industrie nach jeder Richtung zufrieden sein. Da der Vereinsvorstand jetzt als juristische Person die rechtliche Verantwortung übernimmt, so möchte er auch gern die Sache selbst in die Hand nehmen. An Kassenbeträgen ist ohnehin nichts mehr vorhanden, wenn auch noch gewisse Eingänge aus buchhändlerischen Einnahmen zu erwarten sind.“

Vorsitzender: „Ich denke, meine Herren, mit dieser Lösung werden Sie einverstanden sein.“

Auf Wunsch des Herrn Dr. Wirth macht Herr Prof. Dr. Rassow noch einige vertrauliche Mitteilungen über die finanzielle Lage der Vereinszeitschrift.

Vorsitzender: „Meine Herren, wenn sonst niemand etwas vorzubringen hat, dann schließe ich die heutige Sitzung. Ich danke Ihnen für die Ausdauer, die Sie heute bewiesen haben, und hoffe, daß wir uns heute Abend um 8 Uhr — mit einem etwas verlängerten akademischen Viertel — alle wiedersehen.“

(Schluß der Sitzung.)

## Zur Bestimmung des Dicyandiamids in altem Kalkstickstoff.

Mitteilung aus dem agrilkulturchemischen Institut an der Universität Jena (Direktor Hofrat Prof. Dr. Immendorf).

Von Privatdozent Dr. H. KAPPEN.

(Eingeg. 11./I. 1918.)

Zur Bestimmung des Dicyandiamids im Kalkstickstoff gibt es zurzeit zwei Methoden, die beide auf der Fällung des Dicyandiamids als Silberverbindung beruhen. Die ältere dieser beiden Methoden wurde von Caro<sup>1)</sup> ausgearbeitet. Man führt sie derart aus, daß man die zu untersuchende Kalkstickstofflösung mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung im Überschuß fällt; hierbei wird zunächst das vorhandene Cyanamid als gelbes Silbersalz ausgefällt, das nach dem Auswaschen zur Feststellung des Cyanamidgehaltes der Lösung dienen kann. Das Filtrat vom Cyanamidsilber wird mit den Waschwässern eingeeengt und darauf nach Zusatz von Kali-

hydrat bis zum Verschwinden des Ammoniaks erhitzt. Hierbei scheidet sich eine unlösliche Dicyandiamidsilberverbindung aus, in der nach Caro, trotz offener Veränderung beim Kochen, der gesamte in der Form von Dicyanamid in Lösung gewesene Stickstoff enthalten sein soll. Die Brauchbarkeit dieser Methode ist von Caro durch gute Kontrollanalysen belegt; bei Anwendung reiner Stoffe schwanken die von Caro mitgeteilten zwischen 99,5 und 101,5 % der berechneten Werte. Kontrollanalysen, die von mir zur Prüfung der Methode ausgeführt wurden<sup>2)</sup>, ergaben mit reinem Dicyandiamid die folgenden Zahlen (1 g Dicyandiamid auf 500 ccm mit Wasser gelöst; 25 ccm zur Bestimmung benutzt):

Gesamtstickstoff	Dicyandiamidstickstoff nach Caro
32,35 mg	32,78 mg
32,46 „	32,06 „
32,95 „	32,78 „

Die Übereinstimmung der Werte nach Kjeldahl und nach Caro ließ hierbei also nichts zu wünschen übrig.

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

<sup>2)</sup> Habilitationsschrift, Jena 1913, S. 31.

Neuerdings wurden nun von Hager<sup>3)</sup> bei der Anwendung der Caroschen Methode Unstimmigkeiten aufgefunden, als deren Ursache das Kochen der Lösungen mit Kalilauge zur Entfernung des Ammoniaks verantwortlich gemacht wird. Es soll hierbei ein Entweichen von Stickstoff in der Form von Ammoniak aus dem Niederschlag von Dicyandiamidsilber stattfinden, und nach Hager's Untersuchungen unterliegt es keinem Zweifel, daß unter Umständen eine bemerkenswerte Zersetzung in dieser Richtung eintreten kann. Der Grad dieser Zersetzung ist nach Hager nur sehr wenig abhängig von der Dauer des Kochens. Allerdings währt die kürzeste Dauer des Erhitzens bei Hager eine Stunde lang. Ob nicht die Verluste bei kürzerer Kochdauer, die nach meinen Erfahrungen leicht auf 15–30 Minuten eingeschränkt werden kann, niedriger ausfallen, bleibt demnach noch dahingestellt. Immerhin muß aber nach dem Ausfall von Hager's Untersuchungen damit gerechnet werden, daß die Bestimmung des Dicyandiamids nach Caros Methode oft zu niedrige Werte liefern wird. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß Hager sich um die Ausmerzung dieses Mangels der Caroschen Methode bemüht hat. Die neue Hagersche Methode umgeht das Erhitzen der Dicyandiamidlösung und damit jeglichen Verlust von Stickstoff aus dem Dicyandiamidsilber dadurch, daß die Fällung des Dicyandiamidsilbers mit Silbernitrat in Abwesenheit von Ammoniak durch Zusatz von Kalilauge in der Kälte vorgenommen wird.

Beide Methoden, die von Caro und die von Hager, wandte ich nun kürzlich bei der Untersuchung eines alten, schon längere Zeit gelagerten Kalkstickstoffs an. Es handelte sich um einen sogenannten granulierten Kalkstickstoff, der unserem Institute von der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft zur Untersuchung zugesandt war. 10 g einer fein zerriebenen Probe des Kalkstickstoffs wurden 2 Stunden lang mit 1000 ccm Wasser ausgeschüttelt; in je 100 ccm des Filtrates wurde der Gesamtstickstoff nach Kjeldahl und der Dicyandiamidstickstoff nach Caro und nach Hager bestimmt. Cyanamidstickstoff enthielt das Produkt nicht mehr. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen waren die folgenden:

Gesamtstickstoff	Dicyandiamidstickstoff	
	nach Caro	nach Hager
115,9 mg	83,5 mg	92,4 mg
115,6 „	83,5 „	94,4 „
114,8 „	84,9 „	94,9 „

Der Silbernitratzusatz betrug in beiden Fällen 15 ccm einer 10%igen Lösung, die für die Bestimmung nach Caro ammoniakalisch war; der Laugezusatz betrug bei der Caroschen Methode 20 ccm und bei der Hagerschen Methode 7 ccm einer ungefähr 10%igen Lösung.

Wie die erhaltenen Zahlen dartun, und auch schon das völlige Fehlen von Cyanamidstickstoff beweist, handelt es sich also bei dem untersuchten Produkt um einen ganz außerordentlich weit in Zersetzung übergegangenen Kalkstickstoff. Weitaus der größte Teil des wasserlöslichen Gesamtstickstoffs war in der Form von Dicyandiamid vorhanden; nach der Caroschen Methode lagen 72,7% und nach der Hagerschen 82,2% des Stickstoffs in der Form von Dicyandiamid vor.

Die Differenz zwischen den beiden Bestimmungsmethoden erschien aber nun ganz auffallend hoch, denn Hager fand unter ziemlich gleichen Konzentrationsverhältnissen, aber bei vierstündigem Erhitzen nur einen Stickstoffverlust von 4,6 mg bei der Caroschen Methode, während der Verlust bei dem nur 30 Minuten langen Kochen bei den vorstehenden Versuchen rund 10 mg betragen haben mußte, wenn die ganze Differenz zwischen den beiden Methoden ausschließlich auf die Entwicklung von Ammoniak aus dem Dicyandiamidsilber zurückgeführt werden sollte.

Aus diesem Grunde suchte ich nach einer anderen Erklärung für diese hohe Differenz, und da nach den Untersuchungen von Ulpiani<sup>4)</sup> zersetzter Kalkstickstoff neben Dicyandiamid auch Harnstoff enthalten kann, so wandte ich meine Aufmerksamkeit der Beeinflussung der Dicyandiamidbestimmung durch die Gegenwart von Harnstoff zu. Dabei wurden Lösungen hergestellt, die 1, 5, 10 und 50% reinen Harnstoff und eine gleichbleibende Menge von Dicyandiamid enthielten, nämlich 1% Dicyandiamid mit einem zu 66,74% bestimmten Gehalte an Stickstoff. Je 100 ccm dieser Lösungen wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt und in einer Reihe nach Caro und in der anderen Reihe nach Hager behandelt. Nach Caro betrug der Zusatz von Silbernitrat und Kalilauge je 10 ccm einer 10%igen Lösung, nach Hager wurden

ebenfalls 10 ccm Silbernitratlösung und 3,5–4,0 ccm der gleichen Lauge verwandt. Die Ergebnisse der Bestimmungen waren folgende:

Harnstoff.	Dicyandiamidstickstoff	
	nach Caro	nach Hager
1% Harnstoff. . .	67,44 mg	73,25 mg
	68,29 „	71,25 „
5% „ . . .	65,89 „	80,20 „
	65,74 „	80,20 „
10% „ . . .	67,44 „	99,47 „
	67,16 „	98,33 „
50% „ . . .	64,89 „	110,30 „
	63,75 „	110,10 „

Man erkennt, daß die Werte nach Hager eine ganz erhebliche Steigerung gegenüber dem erwarteten Werte von 66,74 mg aufweisen, die mit zunehmendem Harnstoffgehalte noch bedeutend wächst, wogegen die Werte nach Caro zwar auch keine sehr befriedigende Übereinstimmung mit dem berechneten Werte zeigen, immerhin diesem Werte aber doch in allen Fällen ziemlich nahe bleiben.

Auf Grund dieses Versuches stehe ich nicht an, die große Differenz zwischen den Dicyandiamidwerten nach Caro und nach Hager, die bei der oben mitgeteilten Untersuchung des alten gekörnten Kalkstickstoffs auftraten, zum Teil wenigstens auch auf die Gegenwart von Harnstoff in diesem Produkte zurückzuführen. Allerdings gelang es noch nicht, nach der von Ulpiani angegebenen Methode den Harnstoff in diesem Produkte chemisch mit Sicherheit festzustellen, doch ließ sich durch einen Umsetzungsversuch in Erde nachweisen, daß der in Alkohol lösliche Teil dieses Kalkstickstoffs noch eine ammonisierbare Substanz enthielt. Da nun bekanntlich Dicyandiamid durch Bodenbakterien nicht in Ammoniak übergeführt wird, so weist dieses Verhalten wohl auf die Gegenwart von Harnstoff neben Dicyandiamid in dem untersuchten Kalkstickstoff hin.

Von jeder Beeinflussung durch die Gegenwart von Harnstoff frei ist nun aber auch die Carosche Methode nicht. Das hat offenbar auch Caro selbst früher übersehen; denn er verbindet mit seiner Cyanamid- und Dicyandiamidbestimmungsmethode auch gleich die Bestimmung des Harnstoffs, indem er den aus Kalkstickstofflösungen in keiner von diesen Formen fällbaren Stickstoffrest bestimmt und ihn als Harnstoffstickstoff in Rechnung setzt. Der Fehler, der durch die Gegenwart von Harnstoff in die Dicyandiamidbestimmung hineingelangt, ist aber doch bei der Caroschen Methode viel geringer als bei der Methode von Hager; das geht auch noch aus der folgenden Versuchsreihe hervor. 25 ccm einer 1%igen Harnstofflösung wurden nach dem Verdünnen mit 200 ccm Wasser und auf Zusatz von 5, 10 und 15 ccm einer Dicyandiamidlösung, die 1 g Dicyandiamid in 250 ccm Wasser gelöst enthielt, nach Caro behandelt. (10 ccm Silbernitrat und 10 ccm Kalilauge.) Dabei ergaben sich die folgenden Werte für den fällbaren Stickstoff: Harnstofflösung für sich allein: . . . 2,97–2,55–2,40 mg  
mit 5 ccm Dicyandiamidlösung . . . 15,94–14,77 mg (ber. 13,3)  
mit 10 „ „ . . . 28,42–28,42 „ (ber. 26,6)  
mit 15 „ „ . . . 39,73–40,92 „ (ber. 39,9)

Es scheint also, als ob der Einfluß des Harnstoffs bei dieser Methode mit dem Verhältnis von Harnstoff zu Dicyandiamid sich ändere; tatsächlich wurde von mir sowohl früher schon als auch jetzt wiederum bei gewissen Konzentrationen an Harnstoff und Dicyandiamid so gut wie vollständige Übereinstimmung der Analysenergebnisse mit den berechneten Werten angetroffen. Weiterhin hängt die Höhe des Fehlers aber auch nach meinen Erfahrungen von der Größe des Silbernitratzusatzes ab, so daß es wohl auf sehr große Schwierigkeiten stoßen wird, einen sicheren Weg für die Anwendung der Caroschen Methode ausfindig zu machen.

Eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Dicyandiamids in Gegenwart von Harnstoff besitzen wir zurzeit also noch nicht; und da wir nun über die Bildung von Harnstoff im Kalkstickstoff noch sehr wenig unterrichtet sind, so bleiben vorläufig alle Dicyandiamidbestimmungen im Kalkstickstoff, besonders natürlich in älteren, gelagerten Proben mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Bevor daher der Gehalt eines Kalkstickstoffs an Dicyandiamid in die Bewertungsgrundlagen dieses Düngemittels aufgenommen werden kann, ist einmal der Mangel unserer Kenntnisse über die Bildungsmöglichkeiten des Harnstoffs im Kalkstickstoff auszumerzen, und andererseits muß natürlich der Einfluß des Harnstoffs auf die Bestimmung des Dicyandiamids beseitigt werden. Zur Erreichung dieses letzten Zieles gibt es chemische und biologische Möglichkeiten, deren Erprobung bereits im Gange ist. [A. 4.]

<sup>3)</sup> Angew. Chem. 29, I, 309 ff. [1916].

<sup>4)</sup> Gazz. chimica Italiana, 38, II, 28.