

Es kommen Systeme von 1—12 Röhren in einem Ofen vereinigt in Frage, so daß allen Wünschen der Interessenten gedient werden kann. Dieselben leisten entsprechend von 0,8—1,0 t 97/98er Säure oder 1,2—1,5 t 93/94er Säure. Als Feuerung kommen je nach Heizmaterial einfache Rostfeuerungen, für größere Systeme die Topfische Schrägrostfeuerungen und am vorteilhaftesten Gasfeuerungen in Frage, deren Anwendung von örtlichen Verhältnissen abhängt.

Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, daß die Röhre rechtzeitig von Schlammabsonderungen und Inkrustationen gereinigt werden, da sie sonst verbrennen und ausgewechselt werden müssen. Weitere Einzelheiten in bezug auf Bau dürfen hier im Kriegsinteresse nicht gegeben werden. [A. 76].

Schoppinitz, den 22. Mai 1918.

Beiträge zur Gewichtsanalyse VI¹⁾.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 17./6. 1918.)

VIII. Bestimmung des Calciums.

1. Bestimmung als Calciumoxalat. Um bei dem Fällen des Calciums als Oxalat einen körnigen Niederschlag zu erhalten, muß das Fällen aus kochendheißer Lösung in Gegenwart reichlicher Mengen Ammoniumchlorid und Essigsäure erfolgen. — Es wird zweckmäßig wie folgt verfahren:

Die 100 ccm betragende, höchstens 0,1 g Calcium enthaltende neutrale, nötigenfalls mit Ammoniak oder mit Salzsäure genau neutralisierte Lösung (Anzeiger Methylorange) wird mit 3,0 g Ammoniumchlorid und 10 ccm n. Essigsäure versetzt; hat sich bei dem Neutralisieren schon Ammoniumchlorid gebildet, so wird man davon entsprechend weniger nehmen. Die Flüssigkeit wird bis zum Aufkochen erhitzt, dann 20 ccm „2,5% ige“ Ammoniumoxatlösung [2,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu 100 ccm gelöst] hinzugefügt; man hält die Flüssigkeit noch weiterhin mit ganz kleiner Flamme etwa 5 Minuten lang in ruhigem Sieden. Wird in angegebener Weise verfahren, so gelangt das Calciumoxalat als grobkörniger Niederschlag zur Abscheidung, welcher nach dem Entfernen des Becherglases von der Kochplatte fast sofort zu Boden sinkt; die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit ist nach einigen Minuten krystallklar. Nimmt man weniger Ammoniumchlorid oder Essigsäure, als vorgeschrieben, so ist der Niederschlag feinpulverig, verursacht, daß die Flüssigkeit beim Kochen heftig stößt und verstopft bei dem Seihen den Wattebausch. Die letzten Spuren des Calciumoxalates scheiden sich aber aus der Flüssigkeit nur nach dem Erkalten allmählich aus, so daß man bei genauen Untersuchungen über Nacht stehen lassen muß. Der auf den Wattebausch gebrachte Niederschlag wird mit 50 ccm kaltem Wasser ausgewaschen. Es lohnt sich nämlich nicht, anstatt destillierten Wassers als Waschflüssigkeit gesättigte wässrige Calciumoxatlösung zu nehmen, da 50 ccm Wasser kaum 0,3 mg Calciumoxalat lösen. Bei größeren Niederschlagsmengen benutzt man bei dem Auswaschen des Niederschlages vorteilhaft die Wasserstrahlpumpe; mit dem Seihen und Auswaschen ist man in $\frac{1}{4}$ Stunde fertig. Werden die letzten Anteile des Waschwassers abgesaugt, so genügen zum Trocknen kleiner Niederschlagsmengen (einige Zentigramme) 2—3 Stunden, für größere Niederschlagsmengen (einige Dezigramme) 3—4 Stunden. Man kann den Niederschlag anstatt auf einem Wattebausch auch auf einem Papierfilter oder im Goochtiiegel sammeln und dann trocknen. Das Trocknen erfolgt bei 100°; es bleibt $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurück.

Es wurden 25,6770 g wasserklaren isländischen Doppelspates in einem Kolben mit eingeschnürtem Halse²⁾, mit Verwendung eines Wattebausches als Verschuß, in verdünnter Salzsäure, unter Erwärmen auf dem Dampfbade, gelöst. Die Lösung wurde dann in einer Platinschale auf dem Dampfbade möglichst eingeeengt, um den Überschuß der Salzsäure zu verjagen.

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46, 80 u. 101 [1918].

²⁾ Angew. Chem. 29, I, 218 [1916].

Das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Calciumchlorid wurde in destilliertem Wasser auf 5000 ccm gelöst. Von der neutralen Lösung gelangten Anteile von 50, 10 und 1 ccm zur Abmessung. Die Proben wurden auf 100 ccm verdünnt, dann das Fällen, das Auswaschen und Trocknen des Niederschlages in beschriebener Weise vorgenommen. Nach dem Fällen blieb die Flüssigkeit über Nacht stehen; das Seihen usw. wurde dann erst vorgenommen. Die berechneten Mengen $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind 374,84, 74,97 und 7,50 mg, während die Versuche folgendes ergaben:

| | | |
|----------|---------|--------|
| 377,3 mg | 75,7 mg | 6,8 mg |
| 377,4 „ | 75,1 „ | 7,0 „ |
| 376,9 „ | 75,7 „ | 7,1 „ |
| 377,1 „ | 75,4 „ | 6,9 „ |
| 376,2 „ | 75,4 „ | 7,1 „ |
| 376,3 „ | 75,0 „ | 6,9 „ |

Mittel: 376,87 mg 75,38 mg 6,97 mg

Die Verbesserungswerte berechnen sich aus diesen Zahlen wie folgt:

| Gewicht d. Niederschlages | Verbesserungswert |
|---------------------------|-------------------|
| 0,40 g | —2,1 mg |
| 0,35 „ | —2,0 „ |
| 0,30 „ | —1,8 „ |
| 0,25 „ | —1,5 „ |
| 0,20 „ | —1,3 „ |
| 0,15 „ | —1,0 „ |
| 0,10 „ | —0,6 „ |
| 0,05 „ | —0,1 „ |
| 0,02 „ | +0,3 „ |
| 0,01 „ | +0,5 „ |

Wurde nach dem Fällen die kochendheiße Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser vollständig abgekühlt und das Seihen nach zwei Stunden vorgenommen, so führten die Bestimmungen mit 50, 10 und 1 ccm auf 100 ccm verdünnter Calciumchloridlösung zu folgenden Zahlen:

| | | |
|----------|---------|--------|
| 373,7 mg | 74,6 mg | 5,8 mg |
| 374,5 „ | 75,5 „ | 6,0 „ |
| 374,9 „ | 75,7 „ | 5,2 „ |
| 375,1 „ | 75,9 „ | 5,4 „ |
| 376,1 „ | 75,4 „ | 5,3 „ |
| 375,2 „ | 75,4 „ | 5,2 „ |

Mittel: 374,9 mg 75,4 mg 5,5 mg

Das Seihen nach 2 Stunden kann also dann angewendet werden, wenn in 100 ccm Lösung 0,10—0,02 g Calcium enthalten ist, und man auf die erreichbare größte Genauigkeit verzichtet. Beträgt die Calciummenge in 100 ccm nur wenige Milligramme, so ist die Bestimmung nicht mehr ausführbar. Verbesserungswerte kommen keine zur Anwendung.

Die Gegenwart größerer Mengen Ammoniumchlorid als vorgeschrieben beeinflussen das Ergebnis kaum. Wurden nämlich von der Calciumchloridlösung 50 ccm genommen, auf 100 ccm verdünnt, 10 ccm n. Essigsäure hinzugefügt und in der Flüssigkeit 5,0 und 10,0 g Ammoniumchlorid gelöst und nach dem Fällen am anderen Tage geseiht, endlich das Gewicht des getrockneten Niederschlages bestimmt, so wurden die Zahlen 377,5 und 377,2 mg erhalten. In Gegenwart von 3,0, 5,0 und 10,0 g Ammoniumnitrat betrug das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlages der Reihe nach 376,0, 376,9 und 376,6 mg.

Es wurde auch die Wirkung von gegenwärtigem Kalium- und Natriumchlorid untersucht, indem Versuche mit 50, 10 und 1 ccm auf 100 ccm verdünnter Calciumchloridlösung ausgeführt wurden. In diesem Falle enthält die Lösung außer den weiter unten angegebenen Mengen KCl und NaCl nur 1 g NH_4Cl . Das Ansäuern erfolgte wie gewöhnlich mit 10 ccm n. Essigsäure, und als Fällungsmittel wurden 20 ccm „2,5% ige“ Ammoniumoxatlösung genommen. Geseiht wurde am anderen Tage. Die berechneten Mengen $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind 374,84, 74,97 und 7,50 mg, während

das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlages wie folgt gefunden wurde:

| | | | |
|----------|----------|---------|--------|
| 3 g KCl | 375,9 mg | 74,5 mg | 7,2 mg |
| 5 „ „ | 376,8 „ | 75,4 „ | 7,2 „ |
| 10 „ „ | 376,6 „ | 75,7 „ | 7,0 „ |
| 3 „ NaCl | 379,9 „ | 77,1 „ | 7,2 „ |
| 5 „ „ | 381,6 „ | 77,1 „ | 7,6 „ |
| 10 „ „ | 383,5 „ | 77,3 „ | 6,4 „ |

Gegenwärtiges Kaliumchlorid und andere Kaliumsalze (vgl. weiter unten) sind also fast wirkungslos, während Natriumchlorid oder im allgemeinen Natriumsalze, nicht zu kleine Niederschlagsmengen bedeutend vermehren.

Sind in der Lösung Sulfate zugegen, so enthält der Niederschlag in beträchtlicher Menge Calciumsulfat. Da aber das Molekulargewicht des $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ mit dem des $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fast gleich ist (145,14 und 146,10), so wird hierdurch kein merkbarer Fehler verursacht. Bei den Versuchen mit 50 ccm auf 100 ccm verdünnter Calciumchloridlösung enthielt die Flüssigkeit außer 3 g Ammoniumchlorid und 10 ccm n. Essigsäure 0,25, 0,50 und 1,0 g Ammoniumsulfat. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlages wurde der Reihe nach zu 377,0, 377,7 und 377,3 mg gefunden. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn das Calcium in Gegenwart von Sulfaten als Oxalat gefällt wird, aber nicht dieses, sondern das daraus durch Glühen erhaltene Calciumoxyd gewogen wird (vgl. weiter unten).

Wird das Calcium in Gegenwart von Chromsäure in beschriebener Weise (Ammoniumchlorid- und Essigsäurezusatz) als Oxalat abgeschieden, so ist der Niederschlag chromatfrei und dementsprechend nach dem Auswaschen rein weiß. Bei einem Versuche in Gegenwart von 1,0 g K_2CrO_4 betrug das Gewicht der aus 50 ccm auf 100 ccm verdünnter Calciumchloridlösung erhaltenen Niederschlagsmenge 376,6 mg.

Endlich soll noch das Ergebnis einiger Versuche mitgeteilt werden, bei welchen 50 ccm auf 100 ccm verdünnte Calciumchloridlösung benutzt wurde, die außer dem hinzugefügten Chlorammonium und der Essigsäure je 1,0 g von dem fremden Salze enthielt; der bei 100° getrocknete Niederschlag wog:

| | |
|---|----------|
| in Gegenwart von 1,0 g KNO_3 | 375,9 mg |
| „ „ „ 1,0 „ KClO_3 | 376,0 „ |
| „ „ „ 1,0 „ $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ | 378,7 „ |

Die Ergebnisse der Versuche bezüglich der Bestimmung des Calciums neben Magnesium beabsichtige ich in einer besonderen Abhandlung zu veröffentlichen.

2. Bestimmung als Calciumoxyd. Das Fällen des Calciums als Oxalat wurde in der weiter oben beschriebenen Weise in Gegenwart von Ammoniumchlorid und Essigsäure vorgenommen, am anderen Tage der Niederschlag auf einem Papierfilter gesammelt und mit 50 ccm ammoniumoxalathaltigem, warmem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde in feuchtem Zustande samt dem Filter in einen Platintiegel gebracht und das Filter „naß“ verbrannt³⁾. Der Rückstand wurde $\frac{1}{2}$ Stunde mit dem Teclubrenner, zuletzt $\frac{1}{2}$ Stunde mit der Gebläselampe möglichst heftig geglüht. Der „leere“ und „volle“ Platintiegel gelangte noch im warmen Zustande in das Wägegäschchen und wurde nach $\frac{1}{2}$ Stunde gewogen⁴⁾.

Die bei den Versuchen benutzte Calciumchloridlösung war dieselbe wie die bei den weiter oben beschriebenen Versuchen. Es gelangten von der Lösung wieder Anteile von 50, 10 und 1 ccm zur Abmessung, die auf 100 ccm verdünnt wurden. Die berechneten

Mengen CaO sind diese: 143,85, 28,77 und 2,88 mg; die Versuche ergaben das Folgende:

| | | |
|----------|---------|--------|
| 144,7 mg | 29,2 mg | 3,0 mg |
| 144,3 „ | 29,4 „ | 3,0 „ |
| 144,5 „ | 29,4 „ | 2,8 „ |
| 144,2 „ | 29,4 „ | 2,8 „ |
| 144,7 „ | 29,4 „ | 2,8 „ |
| 144,2 „ | 29,0 „ | 2,8 „ |

Mittel: 144,43 mg 29,30 mg 2,87 mg

Die Verbesserungswerte berechnen sich wie folgt:

| Gewicht d. Niederschlages | Verbesserungswert |
|---------------------------|-------------------|
| 0,150 g | —0,6 mg |
| 0,050 „ | —0,6 „ |
| 0,020 „ | —0,4 „ |
| 0,010 „ | —0,2 „ |
| 0,003 „ | ±0,0 „ |

Das Überführen des Calciumoxalates in Calciumoxyd gelingt durch Glühen leicht, es möge aber bemerkt werden, daß auch nach dem heftigsten Glühen mit der Gebläselampe bis zum unveränderten Gewichte der Rückstand nicht aus reinem Calciumoxyd besteht, sondern immer etwas Calciumcarbonat enthält; deshalb müssen eben die gefundenen Zahlen entsprechend verkleinert werden. Stellt man nach dem Fällen das Becherglas in kaltes Wasser und führt das Seihen nach 2 Stunden aus, so wird dieser Fehler durch die in Lösung gebliebenen Calciumspuren bei nicht zu kleinen Niederschlagsmengen nahezu ausgeglichen, man gelangt also auch ohne Verbesserung zu fast richtigen Zahlen. Zum Glühen des Tiegels genügt in diesem Falle der Teclubrenner. Glüht man nämlich mit dem Teclubrenner $\frac{1}{2}$ Stunde lang, so ändert sich das Gewicht des Rückstandes auch beim Glühen mit der Gebläselampe kaum mehr. Es wog z. B. der Rückstand bei einem Versuche nach dem Glühen mit dem Teclubrenner 144,9, nach dem Glühen mit der Gebläselampe 144,7 mg.

Daß durch stundenlanges Glühen mit der Gebläselampe nicht nur das aus feuchtem Calciumoxalat gebildete zusammengesinterte Calciumcarbonat, sondern auch das krystallische Calciumcarbonat nicht zu reinem Calciumoxyd gebrannt werden kann, zeigen folgende Versuche, die mit zu feinem Pulver zerriebenem und bei 100° getrocknetem isländischem Kalkspat ausgeführt wurden:

| Kalkspat | Glührückstand |
|----------|---------------|
| 1,1368 g | 0,6379 g |
| 0,9002 „ | 0,5053 „ |
| 0,5351 „ | 0,3003 „ |
| 0,5286 „ | 0,2967 „ |

Der Glührückstand betrug also 56,11, 56,13, 56,12, 56,13%, während die berechnete Menge 56,025% beträgt.

Es muß an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß das Bestimmungsverfahren des Calciums als Oxyd in Gegenwart von Sulfaten zu unrichtigen Zahlen führt. Wie schon oben erwähnt wurde, enthält in diesem Falle das zur Fällung gelangte Calciumoxalat in ansehnlicher Menge Calciumsulfat, welches beim Glühen nicht zersetzt wird und daher das Gewicht des Glührückstandes vergrößert. So betrug z. B. bei einem Versuche mit 50 ccm auf 100 ccm verdünnter Calciumchloridlösung, die 3 g Ammoniumchlorid, 10 ccm n. Essigsäure und 1,0 g Ammoniumsulfat enthielt, der Glührückstand 147,9 mg, anstatt 144,4 mg. Der im Tiegel verbliebene Rückstand wurde in 10%iger Salzsäure gelöst und die Bestimmung der Schwefelsäure in der schon früher beschriebenen Weise ausgeführt⁵⁾; es wurden 11,4 mg Bariumsulfat erhalten. In Gegenwart von 0,25 g Ammoniumsulfat betrug die Menge des Glührückstandes 146,4 mg und die des Bariumsulfates 6,6 mg.

(Schluß folgt.)

⁵⁾ Vgl. Angew. Chem. 30, I, 259 [1917].

³⁾ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. analyt. Chem. Bd. II, S. 62 [1917].

⁴⁾ Es ist ganz überflüssig, ja sogar schädlich, den den Glührückstand enthaltenden Platintiegel stundenlang im Exsiccator zu lassen und dann erst in das Wägegäschchen zu geben. Man arbeitet schneller und genauer, wenn man den weißglühenden Tiegel eine Minute lang an der Luft sich abkühlen läßt, den noch warmen Tiegel in das Wägegäschchen gibt und sofort verschließt; gewogen wird genau nach $\frac{1}{2}$ Stunde.

richtes! Weniger systematischer Einzelstoff! Dafür Vertiefung und Belebung des Unterrichtes, stärkere Hervorhebung der Bedeutung der Chemie für Natur, Kultur, Technik, Wirtschaft! Kein Unterricht ohne „verbindliche“ (nicht freiwillige) Übungen! Für diese sind neue Unterrichtsstunden kaum nötig. Zweckmäßig wird $\frac{1}{8}$ — $\frac{3}{8}$ der zur Verfügung stehenden Unterrichtszeit auf Übungen verwendet. Es schadet nichts, wenn der mündliche Unterricht dadurch etwas eingeschränkt wird. Nur ungewöhnlich tüchtige Lehrer wissen wirklich Nützliches mit den vielen Stunden anzufangen, die jetzt z. B. an manchen preußischen Oberrealschulen für den mündlichen Chemie-Unterricht verwendet werden. Das Übermaß des auf der Schule erworbenen chemischen Einzelwissens verleitet manchen für Chemie völlig unbegabten Abiturienten der Realanstalten zum Studium der Chemie und trägt zur Züchtung eines in jeder Hinsicht unerfreulichen Chemiker-Proletariates bei. Gerade den Lehrern der Realanstalten sei besondere Vorsicht beim Hinleiten ihrer Schüler zum Chemiestudium empfohlen; der für die Praxis brauchbare Chemiker hat andere Eigenschaften nötiger als eingetrichtertes Prüfungswissen!

Schulmänner bedauern, daß die Chemie in neuerer Zeit an den Realgymnasien, z. B. durch Fortfall der schriftlichen Reifeprüfungs-Arbeit seit der Reform von 1901 und durch Wegnehmen von Unterrichtsstunden für die Biologie, mehrfach gegenüber der Physik zurückgesetzt worden ist, sowie daß der Chemieunterricht in U II, von der viele Schüler mit dem „Einjährigen-Zeugnis“ abgehen, nicht ausreicht (nur eine Wochenstunde in einem Halbjahr). Dem Wunsche, daß die Chemie an den Realanstalten in jeder Hinsicht als vollwertiges Hauptfach wie die Physik behandelt werde, muß man sich anschließen.

(Schluß folgt.)

Beiträge zur Gewichtsanalyse. VI.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Schluß von S. 188.)

3. Bestimmung als Calciumcarbonat. Während bei der Bestimmung des Bariums und des Strontiums als Carbonat es sich als nötig erwies, zur Lösung Kaliumnitrat zu geben, um einen körnigen Niederschlag zu erhalten, erhält man aus einer Calciumchloridlösung auch ohne Kaliumnitratzusatz, bei richtigem Arbeiten, einen körnigen Niederschlag:

Die 100 ccm betragende, höchstens 0,1 g Calcium enthaltende neutrale und ammoniumsalzfreie Lösung wird bis zum Aufkochen erhitzt, dann mit 10 ccm „10%iger“ Natriumcarbonatlösung versetzt; man erhält die Flüssigkeit noch einige Minuten in ruhigem Sieden. Geseiht wird am anderen Tage. Gewaschen wird mit 50 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser, das mit Calciumcarbonat gesättigt ist, oder mit 50 ccm destilliertem Wasser, das 1 ccm Ammoniak und einige ccm Ammoniumcarbonatlösung enthält. Der auf dem Wattebausch befindliche Niederschlag wird bei 132° getrocknet.

Zu den Versuchen wurde dieselbe Calciumchloridlösung benutzt wie bisher. Es wurden Anteile von 50, 10 und 1 ccm abgemessen und auf 100 ccm verdünnt. Das Gewicht des Niederschlages sollte 256,77, 51,35 und 5,14 mg betragen, während in Wirklichkeit folgende Zahlen erhalten wurden:

| | | |
|-------------------|----------|---------|
| 259,4 mg | 51,9 mg | 4,4 mg |
| 259,6 „ | 51,2 „ | 5,1 „ |
| 259,2 „ | 51,9 „ | 4,8 „ |
| 259,8 „ | 51,6 „ | 4,6 „ |
| 260,1 „ | 51,4 „ | 4,6 „ |
| 259,4 „ | 51,8 „ | 4,4 „ |
| Mittel: 259,58 mg | 51,63 mg | 4,65 mg |

Die Verbesserungswerte berechnen sich aus diesen Zahlen:

| Gewicht d. Niederschlages | Verbesserungswert |
|---------------------------|-------------------|
| 0,25 g | —2,7 mg |
| 0,20 „ | —2,2 „ |
| 0,15 „ | —1,6 „ |
| 0,10 „ | —1,0 „ |
| 0,05 „ | —0,3 „ |
| 0,02 „ | +0,3 „ |
| 0,01 „ | +0,4 „ |

Beim Glühen mit der Gebläselampe betrug der Glührückstand des bei 132° getrockneten Niederschlages 55,63, 55,70 und 55,61, im Mittel 55,65%.

Es wurden auch einige Versuche in Gegenwart fremder Salze ausgeführt, indem auf 100 ccm Flüssigkeit (= 50-ccm Calciumchloridlösung) je 1,0 g des fremden Salzes genommen wurde:

| In Gegenwart von | Getr. Niederschlag |
|---|--------------------|
| NH ₄ Cl | 217,5 mg |
| KCl | 260,1 „ |
| NaCl | 259,4 „ |
| KNO ₃ | 260,0 „ |
| KClO ₃ | 259,6 „ |
| Na(C ₂ H ₃ O ₂) | 259,9 „ |
| K ₂ CrO ₄ | 261,1 „ |

Chlorammonium verhindert also das vollständige Ausfällen des Calciumcarbonates; in Gegenwart von Ammoniumsalzen wird man als Fällungsmittel ein Gemenge von Natronlauge und Natriumcarbonatlösung verwenden und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erwärmen. In Gegenwart von Chromsäure ist der Niederschlag chromathaltig und dementsprechend gelblich gefärbt.

Zusammenfassung.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungsverfahren des Calciums als Calciumoxalat, Calciumoxyd und Calciumcarbonat wurden auf ihre Genauigkeit geprüft und die beigenauen Untersuchungen nötigen Verbesserungswerte ermittelt. Die Bestimmung als Calciumoxyd ist in Gegenwart von Sulfaten unrichtig. Am besten läßt sich das Calcium als CaC₂O₄·H₂O bestimmen. [A. 82.]

Kurze Notiz über die Umwandlung des Kalkstickstoffs beim Lagern.

Von Dr. J. P. VAN ZYL.

(Mitteilung aus dem agrkulturchemischen Institut der Universität Göttingen.
(Eingeg. 15./8. 1918.)

Es ist allgemein bekannt, daß der Kalkstickstoff verhältnismäßig leicht zur Umsetzung neigt, so daß bereits unter dem Einfluß der Feuchtigkeit und Kohlensäure der Luft dieses Düngemittel weitgehende Umwandlungen erleiden kann, wobei gewöhnlich ein beträchtlicher Teil des Stickstoffs überhaupt verlorengeht oder in Dicyandiamid, einen für die Pflanze als Gift zu bezeichnenden Körper, umgewandelt wird. Daher besteht in der Praxis auch der Brauch, den Kalkstickstoff möglichst bald nach der Anschaffung auf den Äckern zu verwenden, um also der Gefahr der Entwertung, die unter Umständen nach längerem Lagern fast vollständig werden kann, vorzubeugen.

Vor einigen Monaten ist unserem Institute eine Probe eines ungefähr 2½ Jahre alten Kalkstickstoffes von einem Gute in dem Landkreis Göttingen zugestellt worden. Untersucht wurde die zerpulverte Probe eines größeren Postens dieses Düngers, welcher zu ebener Erde in einer offenen Scheune lagerte und infolge langer, dann tödlicher Krankheit des Gutsheeren und späteren, fast vollständigen Wechsels des Personals wohl versehentlich nicht zur Anwendung gekommen war. Der Dünger soll bei der Lieferung etwa 19% Gesamtstickstoff enthalten haben; indessen gelang es uns unter den erwähnten Umständen leider nicht, genauere Einzelheiten über denselben zu erfahren.

Die Untersuchung im hiesigen Institut ergab einen noch immerhin auffallend hohen Gehalt an Gesamtstickstoff, nämlich 14,64% (im Mittel von 3 Analysen). Um einigen Aufschluß über die Art der Bindung des Stickstoffs zu erlangen, wurde eine größere Probe mit Wasser angerührt, ungefähr 30 Min. aufgekocht und die Flüssigkeit dann abgesaugt¹⁾. Der lufttrockene Rückstand enthielt nunmehr nur noch 1,39, 1,23, 1,34, im Mittel 1,32% N.; d. h. nur 9% des vorhandenen Stickstoffs wurde dem Kalkstickstoff durch diese Behandlung nicht entzogen. Aus dem Filtrat konnten in 100 g Kalkstickstoff rund 11 g umkrystallisierten, reinen Dicyandiamids, entsprechend also 7,3 g N., d. h. 50% des vorhandenen N., gewonnen werden. (Die Reinheit des Produktes wurde durch die Analyse bewiesen. Der N-Gehalt desselben betrug 66,48%. Der theoretische Wert ist 66,66%.) Der Rest von rund 40% des Stickstoffs war wohl

¹⁾ Söll und Stützer, Ber. chem. Gesell. Berlin 42, 4533 [1909].