

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 agrilkulturchemischen 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 verlorengelht 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 Gutsherrn 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].

überwiegend während der Behandlung mit kochendem Wasser als Ammoniak entwichen, was auch aus dem starken Ammoniakgeruch zu schließen war. Wenn nun auch hiernach dieser alte Kalkstickstoff dem durchschnittlichen, frisch hergestellten Dünger in seinem Gesamt-N-Gehalt nur wenig nachsteht, und der N. zu mehr als 90% mit heißem Wasser ausziehbar ist, war doch noch die Möglichkeit vorhanden, daß ein erheblicher Teil seines N. in Dicyandiamid umgewandelt sein konnte, wodurch unter Umständen seine Anwendung auf dem Acker bedenkliche Folgen hätte haben können. Es wurde daher nach der Caro'schen Methode, den Angaben von Kappen gemäß²⁾, die Bestimmung des Dicyandiamids vorgenommen. Dabei ergab sich für 1 g Kalkstickstoff in mg:

| | 1. | 2. | 3. | Mittel |
|----------------------|-------|-------|-------|--------|
| Gesamtstickstoff . . | 130,6 | 132,7 | 130,7 | 131,3 |
| Cyanamid-N. . . . | 99,6 | 97,5 | 101,5 | 99,5 |
| Dicyandiamid-N. . . | 2,1 | 2,4 | 2,1 | 2,1 |

Beim viertelstündigen Erhitzen im Destillierkolben wurden außerdem 10 mg Ammoniak-N. gefunden. Unser Kalkstickstoff war hiernach, trotz seines mehr als 2 1/2 Jahre langen Lagerens, in merkwürdig frischem Zustande geblieben. Von dem Gesamt-N. der im Wasserauszug gefunden wurde, war noch mehr als 75% in der ursprünglichen Bindungsform des Cyanamids vorhanden und nur 1,6% in Dicyandiamid umgewandelt. Der Rest des N. dürfte wohl als Harnstoff usw., jedenfalls in einer für die Pflanze nicht schädlichen Form, vorhanden gewesen sein. Somit konnte hier der wohl seltene Fall festgestellt werden, daß der Kalkstickstoff nach langem Lager ohne besondere Vorkehrungen doch nur einen verhältnismäßig sehr kleinen Bruchteil seines Wertes eingebüßt hatte. Interessant ist ein Vergleich mit dem vor einiger Zeit von Kappen untersuchten alten Kalkstickstoff, der nur noch 115,4 mg N auf 1 g Kalkstickstoff in dem Wasserauszug aufwies, wovon überhaupt nichts mehr als Cyanamid-N., dagegen über rund 73% als Dicyandiamid gebunden war³⁾.

Wenn es nun auch nicht in dem Rahmen dieser Untersuchung lag, die Methoden der Dicyandiamidbestimmung einer Prüfung zu unterziehen, so wurden doch mit dem übriggebliebenen kleinen Rest der Probe einige Bestimmungen des Dicyandiamidstickstoffs nach der Methode von Hager und Kern vorgenommen. Da der Wasserauszug wegen seines Gehaltes an Cyanamid sich hierfür nicht eignete, mußte ein alkoholischer Auszug hergestellt werden⁴⁾. Im übrigen wurde wie bei Kappen verfahren. Für 1 g des angewandten Kalkstickstoffs wurde in diesem Auszug gefunden: Dicyandiamid-N. nach Hager 10,8, 11,8, 11,0, im Mittel 11,2 mg.

Obwohl dieser Wert immerhin noch recht klein ist im Vergleich zu dem für Cyanamid-N. gefundenen, ist er doch ein Mehrfaches des Caro'schen. Da bei dem Mangel an weiterem, eigenem Analysenmaterial die Frage nach der Ursache dieses Unterschieds hier nicht erörtert werden kann, sei nur hervorgehoben, daß die hier mitgeteilten Ergebnisse, soweit sie reichen, eine Bestätigung des Kappen'schen Befunds bringen, und daß auch hier die mutmaßliche Anwesenheit von Harnstoff neben der nur geringen Menge von Dicyandiamid eine wesentliche Rolle hätte spielen können.

[A. 103.]

Über ein neuartiges Prinzip für die Herstellung von Metallüberzügen.

Von M. U. SCHOOP, Zürich.

(Eingeg. 24./7. 1918.)

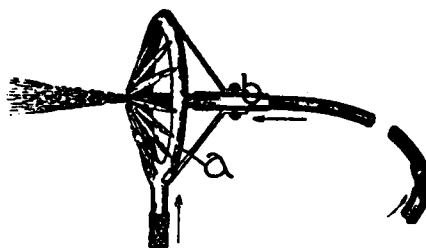
Wie ich anderorts mitgeteilt habe, sind von mir eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen und entwickelt worden, um Metalle zu schmelzen, zu zerstäuben und auf beliebige Objekte aufzuspritzen, wobei man von Blockmetall, Metallstaub oder -draht ausgehen kann. Für die große Praxis sind ohne Frage die beiden letztgenannten Verfahren am wichtigsten, da hierbei, im Gegensatz zu der auch sonst umständlichen Methode mit flüssigem Metall, Gegenstände von beliebiger Größe und Form (und an beliebigem Orte!) ohne weiteres mit Metallüberzügen versehen werden können. Dieser in die Augen springende Vorzug kommt auch dem hier zu besprechenden neuen Arbeitsprinzip zu, welches Eleganz mit außerordentlicher Einfachheit verbindet und in dieser Hinsicht wohl kaum noch zu übertreffen ist.

²⁾ H. Kappen, Angew. Chem. 31, I, 31 [1918].

³⁾ Angew. Chem. 31 I, 32 [1918].

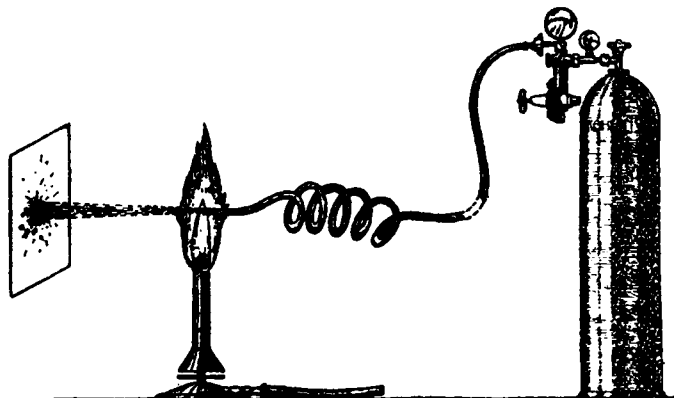
⁴⁾ Hager und Kern, Angew. Chem. 29 I, 312 [1916].

Ein Blick auf die untenstehenden Abbildungen genügt, um ohne langatmige Erklärung zu erkennen, wie die Sache gemeint ist. In eine Bunsenflamme wird das Ende eines Bleiröhrchens hineingehalten, welches an eine Kohlensäureflasche angeschlossen ist. Das im heißen Flammenkegel des Bunsenbrenners stetig abschmelzende Blei wird nun von dem, mittels des Röhrchenkanals zugeleiteten Preßgases gefaßt, mehr oder weniger fein zerteilt und mit Wucht fortgeschleudert. Der erforderliche Druck des Preßgases hängt hierbei selbstverständlich von der Röhrlänge und dem Kanalquerschnitt ab, ist jedoch durch einige Vorversuche leicht zu ermitteln. Das zerteilende und transportierende Medium ist, wie auch



bei früheren Versuchen ähnlicher Art, ein verdichtetes Gas; hingegen ist das neue Verfahren insofern grundsätzlich neu, als das Gas zentral zugeleitet wird, wogegen bei dem sogenannten Drahtspritzverfahren die Flammengase sowie der Zerstäuber- und Transportwind mit der Drahtperipherie in Berührung kommen, und zwar unter Bildung eines Strahlkegels von außerordentlich fein zerstäubtem Metall. Dieser feine Strahlkegel ist bei der obigen Versuchsanordnung nicht vorhanden; vielmehr wird das abschmelzende Metall in Form kleiner Tröpfchen, also ohne eigentliche Zerstäubung aufgespritzt, wobei ein überraschend gleichmäßiger und festhaftender Überzug aus normalem, gesundem Blei entsteht. Die derart erhaltenen Bleiüberzüge sind, wie die mikroskopische Prüfung zeigt, wirklich rein, und ich neige daher zu der Auffassung, daß man mit der vorliegenden Erfindung dem Problem, die homogene Verbleiung, das Schmerzenskind der chemischen Großindustrie, vollständig zu ersetzen, um einen tüchtigen Schritt nähergekommen ist.

Die große Reinheit des Bleiüberzuges wird, wie naheliegender dann besonders gewährleistet, wenn man für den Zerstäuber- und



Transportwind anstatt Preßluft ein inertes oder reduzierendes Gas verwendet; dadurch wird jeder oxydierende Einfluß ausgeschaltet. Die Haftintensität wird unter dieser Voraussetzung so ausgezeichnet gut, daß ein auf diese Weise verbleites Eisenblech beliebig oft hin und her gebogen werden kann, ohne daß ein Abblättern der Bleischicht zu befürchten ist. Will man ganz sicher gehen, so empfiehlt sich, das bespritzte Blech vor dem Versuch von der Rückseite her zu erwärmen.

Der oben beschriebene Elementar- und Schulversuch läßt sich natürlich in mannigfacher Weise abändern; insbesondere kann man die zum Schmelzen des Bleies notwendige Hitze vorteilhafter und wirtschaftlicher erzeugen, z. B. durch eine Anzahl von kreisförmig angeordneten Gasflämmchen oder durch elektrische Widerstandserhitzung usw.

Ich habe als Ausführungsbeispiel Bleirohr gewählt, weil dasselbe verhältnismäßig leicht zu beschaffen ist, und der Schmelzpunkt des Bleies so niedrig ist, daß schon eine Bunsenflamme zum Abschmelzen genügt. Es steht aber nichts im Wege, nach dem oben skizzierten „Röhrenprinzip“ mit jedem beliebigen Metall zu „metallisieren“, ganz besonders, wenn man die Dienste der modernen und schmiegsamen Fee: Elektrizität, in Anspruch nimmt. [A. 94.]