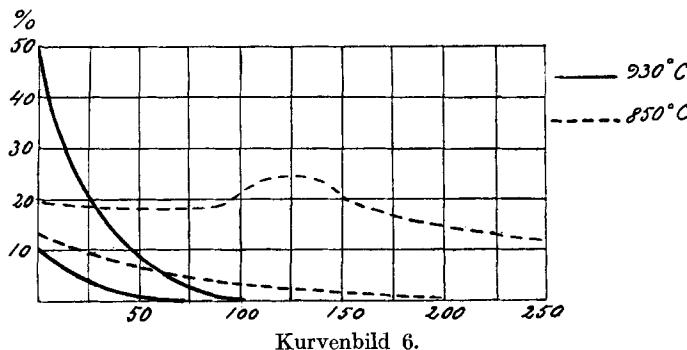


Kurven (6) zeigen die Analyse des abgehenden Gases, wobei die ausgezogenen Linien den Kohlenoxyd- und Kohlensäuregehalt bezeichnen, bei einer Reaktionstemperatur von 930° zwischen Soda,



Kurvenbild 6.

Kohle und Stickstoff. Die gebrochenen Linien zeigen dieselben Gasanalysen bei derselben Reaktion, aber bei 850°. Die ersten zeigen, daß die Reaktion rasch beginnt und rasch abnimmt. Bei der letzteren Temperatur geht die Reaktion langsam vor sich und setzt sich später lange mit derselben Geschwindigkeit fort, bis sie allmählich abnimmt.

(Schluß folgt.)

## Die Bestimmung des Cyanamidstickstoffs im Kalkstickstoff.

(Mitteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Bonn.)

Von H. NEUBAUER.

(Eingeg. am 7./8. 1920.)

Von den bedeutenderen Handelsdüngemitteln ist der Kalkstickstoff das einzige, das bei längerem Lagern verderben kann. Wenn sich bei der Aufbewahrung anderer Handelsdüngemittel zwar auch die mechanische Beschaffenheit oft verschlechtert, namentlich Zusammenballungen und Verhärtungen eintreten, die die Streufähigkeit beeinträchtigen, so bleiben doch die chemisch und physiologisch wirksamen Bestandteile unverändert. Im Gegensatz dazu erleidet der wirksame Stoff im Kalkstickstoff, das Cyanamid, bei der Lagerung eine mehr oder minder große Umwandlung, besonders in Dicyandiamid. Dieses hat nicht wie das Cyanamid die Fähigkeit, sich zum Pflanzennährstoff umzubilden, seine Entstehung hat also den Nährwert des Düngemittels herabgesetzt, ja es wirkt sogar ausgesprochen nachteilig auf die Pflanze: Aus dem mittelbaren Nährstoff Cyanamid ist also durch die Umwandlung in Dicyandiamid ein PflanzenGift geworden. Während die mechanische Verschlechterung leicht zu erkennen ist, bleibt diese innere, chemische Umwandlung dem Auge verborgen und wird auch bei der üblichen Gehaltsbestimmung, der Ermittlung des Gesamtstickstoffs, nicht erkannt. Wir haben hier bei einem Düngemittel eine weitgehende Analogie zum Verderben der Futtermittel. Verdorbener Kalkstickstoff ist zum wenigsten in seiner Wirksamkeit beeinträchtigt, und stark verdorbener Kalkstickstoff kann mehr Schaden als Nutzen bringen.

Es ist daher eine sehr wichtige Aufgabe der Überwachung des Verkehrs mit Düngemitteln, bei jedem Kalkstickstoff den Grad dieser Verderbnis festzustellen, ihn also nicht nur nach seinem Gehalt an Gesamtstickstoff, sondern auch nach dem Anteil des davon als Cyanamid enthaltenen Stickstoffs zu beurteilen. Die Schuld, daß dieser Forderung in der Untersuchungspraxis der landwirtschaftlichen Versuchsstationen noch nicht allgemein nachgekommen wird, trägt nicht mangelnde Einsicht, sondern die Unstetigkeit und Kostspieligkeit der bisher bekannten analytischen Verfahren. Gäbe es eine einfache und zuverlässige Methode der Bestimmung des Cyanamidstickstoffs, so könnte bei der Bewertung des Kalkstickstoffs dieser an die Stelle des Gesamtstickstoffs treten, ebenso wie bei den Thomasmehlen die Gesamtphosphorsäure von der citronensäurelöslichen abgelöst worden ist.

Die Bestimmung des Stickstoffs in Form von Cyanamid wird jetzt in einem wässrigen Auszug des Kalkstickstoffs meist mit Hilfe der zuerst von Carlo und seinen Mitarbeitern für ihre Eignung zur Analyse näher untersuchten Silberverbindungen ausgeführt<sup>1)</sup>. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von H. Kappel<sup>2)</sup>, S. Hals<sup>3)</sup>, Liechti und Truninger<sup>4)</sup>, G. Hager und

J. Kern<sup>5)</sup> und E. Hene und A. van Haaren<sup>6)</sup>. Dazu kommt noch das Verfahren von F. W. v. Dafert und R. Miklauz<sup>7)</sup> der Bestimmung des Dicyandiamids in einem alkoholischen Auszug des Kalkstickstoffs nach Überführung in Dicyandiamidin mit Nickelsalz.

Alle Methoden zur Bestimmung des Cyanamids sind wegen der Verwendung von Silbersalzen teuer und vor allem so umständlich, daß sie sich nur schwer in die gewöhnliche Untersuchungspraxis einführen würden, namentlich da nach Hene und van Haaren zur scharfen Trennung von Cyanamid, Dicyandiamid und Harnstoff doppelte Fällungen nötig sind. Alle Bestimmungsmethoden, die eine wässrige Lösung des Kalkstickstoffs benutzen, leiden überdies an dem Fehler, daß es nicht gelingt, die wirksame Stickstoffsubstanz vollständig, und ohne daß rasche Umsetzung befürchtet werden muß, in Lösung zu bringen. H. Kappel hat sich in seiner zuerst genannten Arbeit die größte Mühe gegeben, dieses Ziel zu erreichen, doch blieb der in der Lösung gefundene Gesamt- und Cyanamidstickstoff fast immer um einen etwa 1% der Probe ausmachenden Betrag hinter dem Stickstoffgehalt der Probe zurück, auch bei ganz frischem Material. Nach Kappel „blieb nichts als der Schluß übrig, daß in den Proben tatsächlich ein Teil des Stickstoffs von Anfang an nicht in der Form von Cyanamid zugegen war“. Ich habe lange geglaubt, die Lösung des Rätsels sei darin zu finden, daß der im Kalkstickstoff enthaltene Kohlenstoff ein starkes Adsorptionsvermögen für das Calciumcyanamid besitze, also einen Teil des wirksamen und an sich wasserlöslichen Stickstoffs durch Oberflächenanziehung festhalte, eine Möglichkeit, an die schon Stutzer und Söll gedacht haben. Sie sagen in ihrer Abhandlung über „die Bestimmung des Stickstoffs, der im Kalkstickstoff in Form von Cyanamid und Dicyandiamid enthalten ist“<sup>8)</sup>: „Wir lassen dahingestellt, ob vielleicht die im Kalkstickstoff enthaltene Kohle auf einen Teil des Cyanamids absorbiert wirkt, und dadurch der Stickstoff so fest gehalten wird. Zweifellos enthält aber auch die verwendete Steinkohle schon vor der Herstellung des Kalkstickstoffs einen geringen Teil des Stickstoffs im festgebrüdenen Zustand.“ Auch durch verdünnte Salpeter- oder Citronensäure gelang Kappel die völlige Lösung nicht, und stärkere Säuren anzuwenden, verbietet sich deshalb, weil sie das Cyanamid sehr bald beginnen in Dicyandiamid (Guanylharnstoff) überzuführen. Ich werde auf die eigentümliche Erscheinung, die auch von mir nicht aufgeklärt werden konnte, zurückkommen, nachdem ich das von mir vorzuschlagende Verfahren der Cyanamidbestimmung beschrieben habe.

Behandelt man eine wässrige Lösung von Kalkstickstoff mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenpulver, wie es K. Ulisch bei seiner Bestimmungsmethode des Nitratstickstoffs vorschreibt, so wird der bei weitem größte Teil des Cyanamidstickstoffs in Ammoniak übergeführt. Es zeigte sich, daß die Reaktion nur mit naszierendem Wasserstoff in saurer Lösung, nicht in alkalischer oder neutraler Lösung eintritt. Bei Verwendung von Zink oder Eisen und Chlorwasserstoffsäure war die Ausbeute schlechter als nach Ulisch, doch erreichten auch die Ergebnisse nach diesem letzteren Verfahren oft die richtigen Werte nicht ganz. Daß die Umwandlung in alkalischer und neutraler Lösung nicht vor sich geht, hat seinen Grund offenbar nur darin, daß nicht Calciumcyanamid, sondern nur freies Cyanamid in dieser Weise reagiert, und daß man in saurer Lösung leicht etwas zu wenig findet, erklärt sich aus der schon erwähnten Neigung des Cyanamids, unter dem Einfluß von Säuren in Dicyandiamidin überzugehen. Aus diesen Beobachtungen mußte geschlossen werden, daß die günstigsten Bedingungen für eine gute Ausbeute eine recht lebhafte Wasserstoffentwicklung bei Gegenwart einer recht schwachen Säure sein mußten.

Ich nahm also die nur sehr schwach dissozierte Essigsäure. Mit dieser geben aber Zink, Eisen, Aluminium, auch Devarda sche Legierung nur eine schwache Wasserstoffentwicklung und deshalb ganz unvollständige Ammoniakbildung. Sehr gut brauchbar erwies sich dagegen die von Th. Arndt für die Nitrat- und Nitritbestimmung angegebene, zu 60% aus Kupfer und zu 40% aus Magnesium bestehende Legierung<sup>9)</sup>.

Aus den vielen von mir angestellten Versuchen, die im einzelnen zu beschreiben zu weit führen würde, ergibt sich folgendes: Während Cyanamid in wässriger Lösung durch verdünnte Mineralsäuren schon beim Stehenlassen in der Kälte sehr bald unter Bildung von Dicyandiamidin angegriffen wird, wirkt verdünnte Essigsäure in der Kälte auch bei stundenlangem Stehen kaum ein, wohl aber beim Erwärmen. In einer mit Essigsäure angesäuerten Kalkstickstofflösung geht beim Verweilen auf dem siedenden Wasserbad der Cyanamidgehalt schon in einer halben Stunde um etwa ein Fünftel seines Betrages zurück. Zusatz von Natriumacetat vermindert diese Wirkung der Essigsäure zwar etwas, bringt aber praktisch

<sup>1)</sup> Zur Kenntnis des Kalkstickstoffs, Angew. Chem. 23, II, 2405 [1910].

<sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. 1909, Bd. 70, S. 445 und Angew. Chem. 29, I, 31 [1916].

<sup>3)</sup> Mitteilungen der D. L.-G. 1915, S. 573.

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 29, I, 313 [1916] und Chem.-Ztg. 1916, S. 365.

<sup>5)</sup> Angew. Chem. 29, I, 309 [1916]; 30, I, 53 [1917].

<sup>6)</sup> Angew. Chem. 31, I, 129 [1918].

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Österreich 1919, S. 1.

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 23, II, 1873 [1910].

<sup>9)</sup> Angew. Chem. 30, I, 169 [1917].

keinen Vorteil, zumal es, in größerer Menge verwendet, auch die Wasserstoffentwicklung in unerwünschter Weise dämpft. Bei der heftigen Wasserstoffentwicklung findet eine starke spontane Erwärmung statt, von der nach dem eben Gesagten zu befürchten war, daß sie schädlich wirkt. Sehr oft wiederholte Versuche ergaben aber, daß die Ausbeute trotz der Erwärmung quantitativ ist, wenn man nur einen größeren Überschluß an Essigsäure vermeidet. Ja die Ausbeute sinkt, wenn man die Flüssigkeit künstlich kühlt, auch wieder, weil die Wasserstoffentwicklung dadurch verlangsamt wird.

Enthält die Lösung neben Cyanamid auch Dicyandiamid, so wird dieses nicht nur bei der Destillation, wie schon H a g e r und K e r n und H e n e und v a n H a a r e n<sup>10)</sup> nachgewiesen haben, sondern besonders auch bei der Wasserstoffbehandlung unter Abspaltung von Ammoniak angegriffen. Auch der im zersetzenen Kalkstickstoff vorkommende Harnstoff wird namentlich beim Erhitzen mit Lauge etwas zersetzt. Diese beiden Stoffe sind also vor der Wasserstoffbehandlung zum Zwecke der Cyanamidbestimmung zu entfernen. Nach S t u t z e r und S ö l l kann Alkohol als Trennungsmittel benutzt werden, in dem Calciumcyanamid unlöslich ist, während sich Dicyandiamid, auch Harnstoff und freies Cyanamid, darin lösen. H a g e r und K e r n führen deshalb die Dicyandiamidbestimmung im alkoholischen Auszug aus, und zwar mit Silbersalz. Auch D a f e r t und M i k l a u z verwenden dazu den alkoholischen Auszug, fällen aber mit Nickelsalz nach Überführung in Dicyandiamidin, wobei allerdings auch das in Alkohol lösliche Cyanamid mit bestimmt wird. D a f e r t und M i k l a u z zeigen jedoch durch eine Reihe von Analysen, daß der in Alkohol lösliche Anteil von Cyanamid selbst in stark zersetzenem Kalkstickstoff sehr gering bleibt und nur in einem der von ihnen geprüften Fälle 0,25% der Probe ausmachte. Dabei wird, wie D a f e r t und M i k l a u z hervorheben, nach dem von ihnen angewandten Verfahren von H a g e r und K e r n der Cyanamidgehalt im alkoholischen Filtrat noch zu hoch gefunden. Der Alkohol hat aber den Nachteil, daß er sehr langsam filtriert, und ich habe ihn deshalb durch Aceton ersetzt, dessen Löslichkeitsvermögen ganz dasselbe wie das des Alkohols ist, das aber wesentlich rascher filtriert. Man hat nur darauf zu halten, daß das Aceton rein und vor allem wasserfrei ist.

Ich gebe nunmehr eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens, das ich für die Untersuchung des Kalkstickstoffs empfehle, und will hinterher noch einige Einzelheiten näher erklären und begründen.

### 1. Bestimmung des Cyanamidstickstoffs nach der Wasserstoffmethode.

Man verwendet 1 g des fein zerkleinerten Kalkstickstoffs und zieht ihn zunächst mit 100 ccm Aceton aus. Diese Behandlung nimmt man am besten in Filterröhren aus Glas von der Form der A l l i h n - schen mit reichlich 20 ccm Fassungsraum vor. Als Filter verwendet man einen kleinen Wattebausch, der mittels eines Drahtes ziemlich locker von unten her so hineingestopft wird, daß eine kleine Kuppe in den weiteren Teil hineinragt. Zum Durchlaufen durch ein solches Filter brauchen 20 ccm Aceton nicht mehr als 20 Minuten. Man wäscht nun den Kalkstickstoff mit den in einem verschließbaren Gläschen abgemessenen 100 ccm Aceton aus, die man in Anteilen von etwa 20 ccm nach jedesmaligem Abtropfen aufgießt. Man wartet mit dem neuen Aufgießen nicht unnötig lange, um keine Zersetzung durch die Luft zu begünstigen, die man auch durch losen Verschluß des Röhrchens möglichst abhält.

Nach der Acetonbehandlung bringt man den Rückstand im Röhrchen mit Wasser in einen etwa 700 ccm fassenden Stickstoffdestillationskolben. Man hält zu diesem Zwecke das Röhrchen mit dem oberen Ende nach unten in den Kolbenhals, lockert die Watte mit einem dünnen Stäbchen und spült den ganzen Inhalt des Röhrchens mit einer 50—60 ccm nicht wesentlich übersteigenden Menge kaltem Wasser in den Kolben. Während der nun folgenden Wasserstoffbehandlung wird der Kolben weder von außen erwärmt, noch gekühlt, sondern nur auf eine die Wärme schlecht leitende Unterlage (Holz, Linoleum oder dergleichen) gestellt. Man fügt, ohne lange zu warten, 3 g fein gepulverte A r n d s c h e Legierung<sup>11)</sup>, 5 ccm einer Lösung von 200 g kristallisiertem Magnesiumchlorid in 1 l Wasser und 15 ccm Eisessig zu und schwenkt um. Am besten verwendet man 20 ccm eines Gemisches von Magnesiumchloridlösung und Eisessig in dem angegebenen Verhältnis. Um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, setzt man sofort, wie es K. U l s c h für seine Salpeterbestimmung vorschreibt, auf den Kolben „ein etwa 25 ccm fassendes birnenförmiges, unten in ein kurzes verschlossenes Rohr auslaufendes Glasgefäß, das mit etwas Wasser beschickt wird, um zugleich als Rückflußkühler zu dienen“. Noch sicherer ist der von U l s c h später empfohlene luftdicht aufzusetzende Verschluß<sup>12)</sup>, doch ist der Schutz durch das einfache Kugelrohr praktisch ausreichend. Nach 10 Minuten spült man den Verschluß und die Wände des Kolbens mit wenig Wasser ab, fügt wieder 3 g Arndlegierung zu, schwenkt um und läßt den wieder sofort bedeckten Kolben nochmals 10 Minuten stehen. Dann wird der Verschluß wieder abgespült,

<sup>10)</sup> An den angegebenen Orten.

<sup>11)</sup> Bezugsquelle: Aluminium- und Magnesiumfabrik A.-G. in Hemelingen bei Bremen.

der Kolbeninhalt mit Wasser auf etwa 300 ccm verdünnt, zur Milderung des ziemlich starken Schäumens etwas Paraffin zugefügt und nach Zugabe von etwas mehr Lauge als zur Neutralisation der Essigsäure nötig ist (30 ccm 30%ige), das entstandene Ammoniak in titrierte Säure abdestilliert, die wegen der ungewöhnlich großen Ammoniakmenge (bis zu 0,2 g Stickstoff) entsprechend reichlich zu bemessen ist. Der Stickstoffgehalt, der sich beim Zurücktitrieren aus dem verbrauchten Anteil der vorgelegten Säure berechnet, ist als Cyanamidstickstoff anzusehen. Die kleine aus den Reagenzien stammende Stickstoffmenge ist durch blinde Bestimmungen zu ermitteln und abzuziehen. Die Essigsäure ist gut vor Ammoniakgas zu schützen.

Dieses einfache Verfahren schlage ich für die Untersuchung des Kalkstickstoffs statt der jetzt üblichen Bestimmung des Gesamtstickstoffs vor. Führt man die letztere auch noch aus, so bildet der Unterschied zwischen Gesamt- und Cyanamidstickstoff ein Maß für den Grad der Zersetzung des Kalkstickstoffs. Bei zweifellos frischem Material kann man das Auswaschen mit Aceton sparen, also namentlich bei der Betriebskontrolle in den Fabriken.

Wie später noch gezeigt werden soll, fällt bei außergewöhnlich stark verdorbenem Kalkstickstoff die Bestimmung des Cyanamidstickstoffs leicht um ein paar Zehntelprozent der Probe zu hoch aus, weil sich bei der Zersetzung in Aceton unlösliche, aber im Analysengang auch etwas Ammoniak abspaltende Stoffe gebildet haben. Will man den kleinen und besonders bei dem stark verdorbenen Material kaum praktisch etwas bedeutenden Fehler möglichst ausschalten, so bestimmt man in einem zweiten, vorschriftsmäßig mit Aceton ausgewaschenen Anteil der Probe den darin noch verbliebenen Gesamtstickstoff und zieht von dem direkt gefundenen Gehalt an Cyanamidstickstoff die mit 0,25 multiplizierte Differenz zwischen Gesamtstickstoff und direkt gefundenem Cyanamidstickstoff im Rückstand der Acetonbehandlung ab.

Beispiel: Es wurden in einem außergewöhnlich stark verdorbenen Kalkstickstoff genau nach der Vorschrift 2,90% Cyanamidstickstoff gefunden. Nun wurde 1 weiteres g der Probe wie zur Bestimmung des Cyanamidstickstoffs mit Aceton ausgezogen. In dem Rückstand wurde der Gesamtstickstoff bestimmt. Ergebnis: 4,10%.

$$(4,10 - 2,90) \cdot 0,25 = 0,30.$$

Es sind also 0,30% von dem direkt gefundenen Wert von 2,90% abzuziehen. Der korrigierte Wert für den Gehalt an Cyanamidstickstoff ist demnach 2,60%.

### 2. Prüfung und Aufarbeitung des Acetons.

Das in gut verschließbaren Flaschen aus braunem Glas aufzubewahrende Aceton muß neutral reagieren und darf keine über 58° siedenden Anteile enthalten. Entwässertes Kupfersulfat darf es bei längerem Schütteln im Verlauf von einer Stunde am besten gar nicht, höchstens ganz blaßblau färben (Abwesenheit von Wasser). Wasserhaltiges Aceton ist unbrauchbar, da es Calciumcyanamid löst. Ein in den Stopfen der Acetonflasche eingeklemmter, in dem Luftraum über dem Aceton hängender angefeuchteter Streifen rotes Lackmuspapier darf sich auch im Verlauf einiger Zeit nicht bläuen.

Das zum Auswaschen des Kalkstickstoffs benutzte Aceton schüttelt man mit etwas Oxalsäure zur Bindung etwa vorhandenen Ammoniaks und destilliert es dann bei einer 58° nicht übersteigenden Temperatur ab. Die Destillate sammelt man in einer Flasche, die mit Kaliumcarbonat beschickt ist. Man erneuert dieses, wenn es infolge Wasseraufnahme schmierig geworden ist. Das über Kaliumcarbonat getrocknete und wieder bei höchstens 58° destillierte Aceton ist aufs neue verwendbar.

### 3. Bestimmung des Stickstoffs im Acetonfiltrat.

Will man in besonderen Fällen auch den Stickstoff im Acetonfiltrat bestimmen, so setzt man das Filterröhren auf ein langhalsiges, für den Aufschluß nach K e l d a h l geeignetes Rundkölbchen, das man mit etwa 1/2 g feingepulverter kristallisierte Oxalsäure zur Bindung etwa vorhandenen Ammoniaks beschickt hat. Man läßt das Filtrat kurze Zeit unter wiederholtem Umschwenken stehen, destilliert dann das Aceton aus dem mäßig erwärmten Wasserbad ab und führt mit dem Rückstand im Kölbchen die Stickstoffbestimmung nach K e l d a h l in der bekannten Weise aus. Es empfiehlt sich beim Aufschluß, auch nach der Entfärbung noch etwa eine halbe Stunde weiter zu kochen, um auch bei größeren Mengen von Dicyandiamid allen Stickstoff sicher in Ammoniak überzuführen. Man erhält auf diese Weise den Stickstoff insgesamt der verschiedenen in Aceton löslichen Zersetzungprodukte Dicyandiamid, Harnstoff und Ammoniak, allerdings auch die durch teilweise oder völlige Kalkabspaltung in Aceton löslich gewordenen Anteile von Calciumcyanamid, die aber, wie schon oben gesagt wurde, nur ganz unbedeutend sind. Zur Bestimmung des Dicyandiamids allein bedient man sich eines der Verfahren, auf die oben verwiesen worden ist. Stark zersetzer Kalkstickstoff enthält merkliche Mengen von Zersetzungprodukten, die nicht in Aceton (und Alkohol) löslich sind. Näheres siehe später.

(Schluß folgt).

<sup>12)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1891, S. 179.