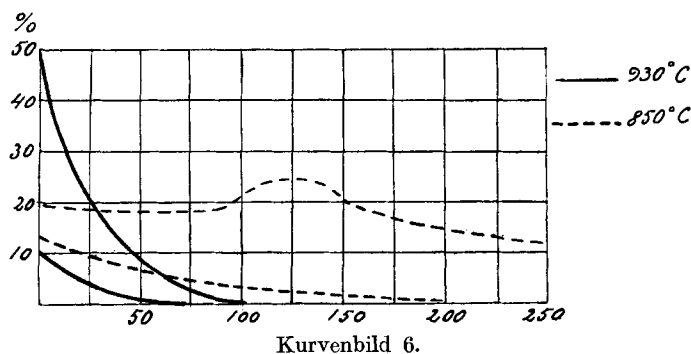


Kurven (6) zeigen die Analyse des abgehenden Gases, wobei die aus-
gezogenen Linien den Kohlenoxyd- und Kohlensäuregehalt be-
zeichnen, bei einer Reaktionstemperatur von 930° zwischen Soda,



Kurvenbild 6.

Kohle und Stickstoff. Die gebrochenen Linien zeigen dieselben Gas-
analysen bei derselben Reaktion, aber bei 850°. Die ersteren 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 Kalkstick-
stoff das einzige, das bei längerem Lagern verderben kann. Wenn
sich bei der Aufbewahrung anderer Handelsdüngemittel zwar auch
die mechanische Beschaffenheit oft verschlechtert, namentlich Zu-
sammenballungen 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 Pflanzen-
nährstoff umzubilden, seine Entstehung hat also den Nährwert
des Düngemittels herabgesetzt, ja es wirkt sogar ausgesprochen
nachteilig auf die Pflanze: Aus dem mittelbaren Nährstoff Cyan-
amid ist also durch die Umwandlung in Dicyandiamid ein Pflanzen-
gift 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 Ver-
derben der Futtermittel. Verdorbener Kalkstickstoff ist zum wenig-
sten 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 nach-
gekommen wird, trägt nicht mangelnde Einsicht, sondern die Um-
ständlichkeit 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 Gesamtposphorsäure 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 Caro und seinen Mitarbeitern für ihre Eignung
zur Analyse näher untersuchten Silberverbindungen ausgeführt¹⁾.
Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von H. Kappen²⁾,
S. Hals³⁾, Liechti und Truninger⁴⁾, G. Hager und

J. Kern⁵⁾ und E. Hene und A. van Haaren⁶⁾. Dazu kommt
noch das Verfahren von F. W. v. Daffert und R. Miklauz⁷⁾
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. Kappen hat sich in seiner zuerst ge-
nannten Arbeit die größte Mühe gegeben, dieses Ziel zu erreichen,
doch blieb der in der Lösung gefundene Gesamt- und Cyanamid-
stickstoff fast immer um einen etwa 1% der Probe ausmachenden
Betrag hinter dem Stickstoffgehalt der Probe zurück, auch bei ganz
frischem Material. Nach Kappen „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 elementare 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 Kalk-
stickstoff in Form von Cyanamid und Dicyandiamid enthalten ist“⁸⁾:
„Wir lassen dahingestellt, ob vielleicht die im Kalkstickstoff ent-
haltene Kohle auf einen Teil des Cyanamids absorbierend 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 festgebun-
denen Zustande.“ Auch durch verdünnte Salpeter- oder Citronen-
säure gelang Kappen die völlige Lösung nicht, und stärkere
Säuren anzuwenden, verbietet sich deshalb, weil sie das Cyanamid
sehr bald beginnen in Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) überzu-
führen. 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. Ulsch 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 Chlor-
wasserstoffsäure war die Ausbeute schlechter als nach Ulsch,
doch erreichten auch die Ergebnisse nach diesem letzteren Ver-
fahren 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 er-
wähnten 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 dissoziierte 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. Arnd für die Nitrat- und Nitritbestim-
mung angegebene, zu 60% aus Kupfer und zu 40% aus Magnesium
bestehende Legierung⁹⁾.

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 Kalkstickstoff-
lösung 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

¹⁾ Zur Kenntnis des Kalkstickstoffs, Angew. Chem. **23**, II, 2405 [1910].

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

³⁾ Mitteilungen der D. L.-G. **1915**, S. 573.

⁴⁾ Angew. Chem. **29**, I, 313 [1916] und Chem.-Ztg. **1916**, S. 365.

⁵⁾ Angew. Chem. **29**, I, 309 [1916]; **30**, I, 53 [1917].

⁶⁾ Angew. Chem. **31**, I, 129 [1918].

⁷⁾ Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Österreich **1919**, S. 1.

⁸⁾ Angew. Chem. **23**, II, 1873 [1910].

⁹⁾ 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 Überschuß 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 Hager und Kern und Hene und van Haaren¹⁰⁾ nachgewiesen haben, sondern besonders auch bei der Wasserstoffbehandlung unter Abspaltung von Ammoniak angegriffen. Auch der im zersetzten 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 Stutzer und Söll kann Alkohol als Trennungsmittel benutzt werden, in dem Calciumcyanamid unlöslich ist, während sich Dicyandiamid, auch Harnstoff und freies Cyanamid, darin lösen. Hager und Kern führen deshalb die Dicyandiamidbestimmung im alkoholischen Auszug aus, und zwar mit Silbersalz. Auch Dafert und Miklauz verwenden dazu den alkoholischen Auszug, fällen aber mit Nickelsalz nach Überführung in Dicyandiamidin, wobei allerdings auch das in Alkohol lösliche Cyanamid mit bestimmt wird. Dafert und Miklauz zeigen jedoch durch eine Reihe von Analysen, daß der in Alkohol lösliche Anteil von Cyanamid selbst in stark zersetztem Kalkstickstoff sehr gering bleibt und nur in einem der von ihnen geprüften Fälle 0,25% der Probe ausmachte. Dabei wird, wie Dafert und Miklauz hervorheben, nach dem von ihnen angewandten Verfahren von Hager und Kern 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 Filterröhrchen aus Glas von der Form der Allihn'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 Zersetzungen durch die Luft zu begünstigen, die man auch durch losen Verschuß 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 Arnd'sche Legierung¹¹⁾, 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. Ulsch 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 Ulsch später empfohlene luftdicht aufzusetzende Verschuß¹²⁾, doch ist der Schutz durch das einfache Kugelrohr praktisch ausreichend. Nach 10 Minuten spült man den Verschuß 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 Verschuß wieder abgespült,

der Kolbeninhalt mit Wasser auf etwa 300 ccm verdünnt, zur Milde rung 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 Filterröhrchen auf ein langhalsiges, für den Aufschluß nach Kjeldahl geeignetes Rundkölbchen, das man mit etwa 1/2 g feingepulverter kristallisierter 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 Kjeldahl 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 Zersetzungsprodukte 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 zersetzter Kalkstickstoff enthält merkliche Mengen von Zersetzungsprodukten, die nicht in Aceton (und Alkohol) löslich sind. Näheres siehe später. (Schluß folgt).

¹²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1891, S. 179.

¹⁰⁾ An den angegebenen Orten.

¹¹⁾ Bezugsquelle: Aluminium- und Magnesiumfabrik A.-G. in Hemelingen bei Bremen.