fasser¹⁾ unter anderem noch Unterscheidungsmerkmale von natürlichen und künstlichen Graphiten mit. Zur Identifizierung der Graphite kann der Gehalt derselben an Mineralbestandteilen nicht herangezogen werden, ebenso ist in beiden Wasserstoff vorhanden; Stickstoff ist in allen natürlichen, aber nicht in allen künstlichen zugegen. Dagegen enthalten die künstlichen Graphite gar keinen oder nur äusserst geringe Spuren Schwefel, so dass man diesen Umstand zur Unterscheidung benutzen kann. W. H. Woodcock und B. Blount²⁾ haben zwar bei Untersuchung einer Probe künstlichen massiven Acheson-Graphits eine Schwefelwasserstoffentwicklung wahrgenommen. Donath und Lang bleiben aber bei ihrer Ansicht und glauben, dass die auffällige Erscheinung ihren Grund darin hatte, dass der von Woodcock und Blount untersuchte Graphit ein technisch missglücktes Erzeugnis war, denn bei der jetzt allgemein üblichen elektrischen Darstellung des Graphits muss sich aller Schwefel infolge der angewendeten hohen Temperaturen vollständig verflüchtigen.

Eine weitere Möglichkeit, künstlichen von natürlichem Graphit zu unterscheiden, beruht in der von H. L. Dejust³⁾ angegebenen Eigenschaft des letzteren, Farblösungen, wie Lackmustinktur, Indigoschwefelsäure und Rotwein, zu entfärben. Donath und Lang, die 10 natürliche Graphite daraufhin untersuchten und rote Lackmus- und Alkaliblaulösung anwandten, fanden diese Tatsache bestätigt. Elektrische Graphite zeigten diese Adsorptionsfähigkeit nicht⁴⁾.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal besteht darin, dass p-Phenylen-diaminlösung durch natürliche Graphite braun gefärbt wird, durch künstliche nicht.

In einer neuerlichen Mitteilung macht Ed. Donath⁵⁾ Vorschläge zur Reinigung des Graphits von Schwefel und Eisen. Durch Einwirkung von Zinkstaub in der Hitze wird der Schwefel in Schwefelzink und das Eisen in metallisches Eisen verwandelt. Beide können dann durch Einwirkung von Salzsäure entfernt werden.

Bei Graphiten mit hohem Schwefelgehalt rührt man den Graphit mit konzentrierter Natronlauge zu einem dicklichen Brei an und versetzt mit Permanganat, bis auch nach dem Erwärmen die rote Färbung der Lösung nicht mehr verschwindet. Es werden auf diese Weise alle Schwefelverbindungen oxydiert. Die Masse wird in eisernen Gefässen vollständig eingedampft, jedoch so, dass das Natron nicht zum eigentlichen Schmelzen kommt, und hierauf mit roher Salzsäure ausgekocht, wobei alle Metalloxyde und das gebildete Mangansuperoxyd unter Chlorentwicklung in Lösung gehen.

Untersuchung des Kalkstickstoffs. Über diesen Gegenstand hat A. Monnier auf der Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt.

¹⁾ Stahl u. Eisen **35**, 870 (1915). — ²⁾ Analyst **39**, 67 (1914). — ³⁾ Compt. rend. **144**, 1264 (1907). — ⁴⁾ Auf rote Lackmuslösung bewirkte einer der elektrischen Graphite eine gerade noch bemerkbare Entfärbung. — ⁵⁾ Chem. Ztg. **40**, 579 (1916).

Chemiker in Genf 1911¹⁾ einen Vortrag gehalten, dem ich folgendes entnehme.

Der Kalkstickstoff besteht aus Kalziumcyanamid mit etwas Dicyanamid, Kohle, freiem Kalk, Kieselsäure, Eisen und Tonerde.

Die Analyse eines in einer Schweizer Fabrik hergestellten Produktes führte zu den Zahlen:

Kalziumcyanamid (CN-NCa)		54,22 %
Freier Kalk (Ca O)		23,04 »
Kohle		16,50 »
Kieselsäure		1,48 »
Eisen und Tonerde		2,05 »

Der Hauptwert des Kalkstickstoffs beruht natürlich auf seinem Stickstoffgehalt.

Monnier hat nun zunächst den Cyanamidstickstoff nach der Methode von N. Caro²⁾ bestimmt. Dieselbe besteht darin, dass man in dem wässrigen Auszug des Kalkstickstoffs das Cyanamid mit Silbernitrat bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak als Silbercyanamid ausfällt, den Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in verdünnter Salpetersäure löst und in der Lösung den Silbergehalt durch Titration mit Rhodanammoniumlösung bestimmt.

Monnier ging schliesslich dazu über, das Cyanamid durch Behandeln mit Säuren in Harnstoff umzuwandeln und diesen mit Natriumhypobromit im Ureometer zu zersetzen. Er dampfte 25 *ccm* Flüssigkeit in einer Schale mit 10 *ccm* Ameisensäure fast zur Trockne ein. Nach dem Aufnehmen mit Wasser, so dass wiederum 25 *ccm* sich ergaben, brachte er 10 *ccm* in das Ureometer und führte Vergleichsversuche mit einer Lösung aus, welche 0,5 % chemisch reinen Harnstoff enthielt.

Dann ermittelte er den Gesamtstickstoff einmal durch Aufschliessen nach Kjeldahl und ein zweites Mal durch Aufschliessen mit 30 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von entweder 1 g Salizylsäure und 5 g Natriumthiosulfat oder von 2 g Salizylsäure und 2 g Zinkstaub und fand, dass bei Anwendung von Salizylsäure höhere Resultate erhalten wurden, als nach der Kjeldahl-Methode. Es muss also, nach seiner Ansicht, neben dem in Form von Cyanamid gebundenen und dem der verwendeten Kohle entstammenden Stickstoff, solcher noch in einer Verbindung vorhanden sein, die sich nicht nach der Methode von Kjeldahl, wohl aber bei Anwendung von Salizylsäure bestimmen lässt und die, wie der Verfasser noch feststellte, durch Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd leicht in salpetrige und Salpetersäure übergeführt werden kann. Die Stickstoffmengen verteilten sich

¹⁾ Durch Chem. Ztg. 35, 601 (1911). — Vergl. diese Ztschrft. 52, 273 (1913).
 — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 23, 1873 u. 2405 (1910).

in dem Fabrikat, dessen Zusammensetzung oben mitgeteilt ist, folgendermaßen:

1. Cyanamidstickstoff	18,98 %
2. Stickstoff, welcher ganz oder teilweise der als Ausgangsmaterial verwendeten Kohle entstammt	1,52 »
3. Stickstoff in Form einer noch nicht identifizierten, leicht oxydierbaren Verbindung	1 »

Den Angaben von A. Monnier tritt A. Stutzer¹⁾ entgegen.

Er bemängelt die Art, wie ersterer bei der Bestimmung des Cyanamidstickstoffs nach Caro vorgegangen war, da auf diese Weise richtige Ergebnisse nicht erhalten werden konnten. Auch bezweifelt er die Anwesenheit einer besonderen Stickstoffverbindung, welche nur beim Aufschluss mit Schwefelsäure, Salizylsäure und Zinkstaub gefunden würde.

Stutzer hat vergleichende Untersuchungen nach diesem Verfahren und nach der Kjeldahl-Methode angestellt und immer genau übereinstimmende Resultate erhalten.

Schliesslich hält er die Angabe Monnier's, dass 1,52 % des Stickstoffgehaltes der Kohle entstammen, für wesentlich zu hoch. Er selbst hat in einem Kalkstickstoff 0,14 % Kohlenstickstoff festgestellt. Da nun der Gehalt des Kalkstickstoffs an Kohle ungefähr 25 % beträgt, würde dieselbe ursprünglich etwa 0,6 % Stickstoff enthalten haben, während in der Kohle des von Monnier untersuchten Kalkstickstoffs 6 % Stickstoff vorhanden gewesen sein müssten, eine Zahl, die der Wirklichkeit gar nicht entsprechen kann.

Ebenso wie Stutzer hat auch H. Kappen²⁾ die Untersuchungen Monnier's einer Nachprüfung unterworfen und eine Reihe vergleichender Bestimmungen des Gesamtstickstoffs nach den von ersterem herangezogenen Verfahren ausgeführt, die eine genügende Übereinstimmung zeigten. Hierdurch ist also ebenfalls der Beweis erbracht, dass die besondere Stickstoffverbindung, welche bei der gewöhnlichen Kjeldahl-Methode der Bestimmung entgehen soll, nicht existiert. Die Angabe, dass diese durch Wasserstoffsuperoxyd leicht zu salpetriger und Salpetersäure zu oxydieren ist, beruht, wie Kappen experimentell nachwies, wahrscheinlich auf einem Irrtum, welcher durch das Verhalten sowohl des technischen als auch des durch Entschwefeln von Sulfoharnstoff mit Quecksilberoxyd hergestellten Cyanamids gegenüber Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen wurde. Denn auch das aus Sulfoharnstoff bereitete Cyanamid wird oxydiert und reagiert dann sowohl mit Diphenylamin als auch Jodkaliumstärkelösung.

Ausserdem gibt der Verfasser noch ein einfaches und sicheres Verfahren zur Bestimmung des Cyanamid- und Dicyandiamidstickstoffs an, das sich an die Methode von Caro³⁾ anlehnt.

1) Chem. Ztg. **35**, 694 (1911). — 2) Chem. Ztg. **35**, 950 (1911). — 3) Ztschrift. f. angew. Chem. **23**, 1873 u. 2405 (1910).

Zur Gesamtstickstoffbestimmung im Kalkstickstoff, die ganz allgemein nach der Kjeldahl-Methode mit mehr oder weniger geringen Abweichungen ausgeführt wird, macht A. Kirchhoff¹⁾ darauf aufmerksam, dass die häufig mangelnde Übereinstimmung der erzielten Ergebnisse ihre Ursache darin haben kann, dass die konzentrierte Schwefelsäure direkt auf die trockene Probe gegeben wird. Dabei treten nämlich Stickstoffverluste ein. Es ist deshalb ratsam, den Kalkstickstoff vor der Zugabe der Schwefelsäure mit destilliertem Wasser zu einem dünnen Brei anzurühren.

Für die Bestimmung des Karbidgehalts empfiehlt Kirchhoff folgendes Verfahren.

Man wägt 100 g der Probe in eine doppelt tubulierte Flasche, die einerseits mit einem Tropftrichter verbunden ist, welcher 300 ccm mit Azetylen gesättigter Kochsalzlösung enthält. Durch den zweiten Tubus führt eine Verbindung in ein in 0,5 ccm geteiltes Endiometer, in welchem als Sperrflüssigkeit ebenfalls mit Azetylen gesättigte Salzlösung dient.

Nun zersetzt man das vorhandene Karbid durch Zutropfenlassen der im Tropftrichter befindlichen Flüssigkeit, während welcher Zeit das Entwicklungsgefäß in Wasser von gewöhnlicher Temperatur stehen soll, um Veränderungen zu vermeiden.

Nach 15 Minuten liest man ab, reduziert das abgelesene Volumen, nach Abzug von 300 ccm für die zugeflossene Menge Salzlösung, auf 0° und 760 mm Druck und rechnet auf Karbid um.

Bei der Untersuchung von Gemischen von Kalksalpeter und Kalkstickstoff wird der Stickstoffgehalt der beiden Komponenten getrennt nach A. Stutzer²⁾ am besten in der Weise ermittelt, dass man in einer konzentrierten wässrigen Lösung der Substanz Nitrat- und Nitritstickstoff, von welch' letzterem aber immer nur Spuren vorhanden sind, nach Schlösing als Stickoxyd bestimmt. Eine andere Probe wird in einem Kölbchen mit Bunsen-Verschluss unter Zusatz von 5 g trockenem Eisenchlorür und 25 ccm konzentrierter Salzsäure erwärmt, bis ein mit einer Platinöse herausgenommener Tropfen keine Diphenylaminreaktion mehr zeigt. Durch Überführen des salpeterfreien Rückstandes in einen Aufschlusskolben und weitere Behandlung nach Kjeldahl bekommt man die Stickstoffmenge, welche im Kalkstickstoff vorhanden ist. Stutzer erhielt nach diesem Verfahren Resultate, die mit den aus der wirklichen Zusammensetzung der Mischung berechneten genau übereinstimmten. Er macht noch darauf aufmerksam, dass bei Herstellung der Mischung nicht höher als 60° erhitzt werden soll, da sonst Stickstoffverluste eintreten könnten.

Paul Liechti und Ernst Truninger³⁾ haben Vegetationsversuche mit Kalkstickstoffsorten verschiedener Herkunft ausgeführt und sich bei dieser

¹⁾ Chem. Ztg. **36**, 1058 (1912). — ²⁾ Chem. Ztg. **38**, 597 (1914). — ³⁾ Chem. Ztg. **40**, 365 (1916); nach von den Verfassern eingesandtem Separatabdruck.

Gelegenheit auch mit der Bestimmung des Cyanamidstickstoffs in denselben beschäftigt. Sie haben gefunden, dass die Methode von Caro zu niedrige Resultate, ein von der elektrochemischen Fabrik Lonza A.-G. empfohlenes Verfahren, bei welchem die zu untersuchende Probe in Salpetersäure gelöst wird, aber richtige Ergebnisse liefert. Sie schreiben diesen Umstand einem Gehalt des Kalkstickstoffs an basischen Kalziumcyanamidverbindungen zu, welche sich der Extraktion durch Wasser, wie Caro¹⁾ es vorschreibt, entziehen. Längere Extraktion oder Anwendung eines anderen Lösungsmittels wie z. B. 10 %ige Zuckerlösung führen dagegen zu befriedigenden Werten.

Die Art, wie Liechti und Truninger arbeiteten, ist folgende:

Zunächst wird die Menge des vorhandenen Kalkes durch halbstündiges Kochen von 1 g der Probe mit überschüssiger $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ und Zurücktitrieren des Überschusses in einem aliquoten Teile ermittelt.

Dann werden 10 g Kalkstickstoff in eine 1 l-Schüttelflasche eingewogen, 800 ccm Wasser und die zur Neutralisation des vorhandenen Kalkes nötige Menge 10 %iger Salpetersäure (etwa 140—145 ccm) zugegeben, 2 Stunden geschüttelt, dann aufgefüllt und abfiltriert. Aus 50 ccm des Filtrats wird das Cyanamid nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion durch ammoniakalische, 10 %ige Silbernitratlösung ausgefällt und der Niederschlag, damit er sich rasch absetzt, einige Male aufgerührt. Nachdem man sich durch Zusatz des Fällungsmittels zu der überstehenden Flüssigkeit überzeugt hat, dass die Fällung vollständig war, filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus, bringt ihn noch feucht in einen Aufschlusskolben und bestimmt darin den Stickstoff nach Kjeldahl.

Da es sich herausgestellt hat, dass das Dicyandiamid unter gewissen Bedingungen als Pflanzengift wirken kann, ist es von Wichtigkeit, die Menge desselben zu ermitteln. Auch hierbei gibt das Verfahren von Caro — Bestimmung in der vom Cyanamidsilber abfiltrierten Flüssigkeit — zu niedrige Resultate, weil beim Kochen der Lösung mit Kalilauge zum Zweck der Vertreibung des Ammoniaks Dicyandiamid entweicht.

Liechti und Truninger sind im Begriff, ein geeignetes Verfahren auszuarbeiten und werden darüber später berichten.

Zum Schluss empfehlen sie noch die Untersuchung des Kalkstickstoffs auf die Feststellung der vorhandenen Mengen Cyanamid- und Dicyandiamidstickstoff auszudehnen und sich nicht mit der Bestimmung des Gesamtstickstoffs zu begnügen. Nur so könnte Licht gebracht werden in die auffallende Tatsache, dass sich die Wirkungen der Kalkstickstoffdüngung häufig widersprechen.

¹⁾ Siehe oben.

In den landwirtschaftlichen Versuchsstationen wird allgemein nur der Gesamtstickstoff nach Kjeldahl ermittelt. Die Arbeitsweise ist folgende:

Zunächst wird wegen der Schwierigkeit, aus dem so wenig homogenen Material eine ordentliche Durchschnittsprobe herzustellen, die für die Analyse vorbereitete Probe unmittelbar vor dem Abwägen nochmals rasch und sehr sorgsam in einer Reibschale zerrieben. Dann wird sie flach ausgebreitet, und unter Entnahme kleiner Mengen von verschiedenen Stellen werden etwa 5 g abgewogen.

Vor dem Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure ist die Probe mit verdünnter Schwefelsäure zu durchfeuchten, um eine zu starke Wärmeentwicklung zu verhindern. Auch ist es ratsam, beim Aufschluss zunächst mit kleiner Flamme längere Zeit zu erhitzen.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Beiträge zur Mikrochemie einiger Wurzeldrogen liefert O. Tunmann¹⁾. Der Verfasser berichtet über die Mikrochemie der Wurzeldrogen von Ipekakuanha, Hydrastis und Kawa-Kawa. Die Untersuchungen gehen nicht nur auf die Ermittlung der Lokalisation der verschiedenen Körper im Gewebe ein, sondern sie sollen auch praktischen Zwecken dienen: der Diagnose des betreffenden Drogenpulvers. Nach der Ansicht des Verfassers muss der Standpunkt, dass die Untersuchung eines Pflanzenpulvers mit der mikroskopisch-anatomischen Diagnose allein vollendet ist, fallen, zumal man von manchen Seiten anstrebt, Drogenpulver in einem derart feinen Zustande zu liefern, dass man anatomische Charaktere schwer auffinden kann. Ausserdem beansprucht die mikrochemische Prüfung bei grosser Zeitersparnis einen äusserst geringen Aufwand an Material.

Es ist mir nicht möglich, über die interessanten Versuche des Verfassers eingehend zu berichten, ich muss mich damit begnügen, die hauptsächlichsten Ergebnisse kurz mitzuteilen und betreffs der Einzelheiten auf das Original zu verweisen.

Ipekakuanha: Im Mikrosublimat, gewonnen durch direkte Sublimation des durchfeuchteten Pulvers, sind Cephaelin und Emetin zugegen und lassen sich optisch und chemisch unterscheiden. Zur Lokalisationsermittlung eignen sich Natronlauge (Cephaelin), Baryum-Quecksilberjodid-Kaliumdichromat und Pikrinsäure, zur Diagnose des Pulvers, ausser der Sublimation, Fröhde's Reagens, ein Gemisch von Molybdänschwefelsäure und rauchender Salzsäure und Pikrinsäurelösung bei Gegen-

¹⁾ Gehe & Co., Dresden, Handelsbericht 1912, S 165.