CIX. Zur Wasserlöslichkeit des Glases;

von

R. Frh. von Walther.

Gelegentlich der Notwendigkeit, Formaldehydlösungen nach der Leglerschen Methode durch Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Gefäß und Zurücktiteren des unverbrauchten Ammoniaks bestimmen zu müssen, wurden unstimmmige Resultate erhalten, die als durch die Wasserlöslichkeit des Glasmaterials verursacht erklärt werden konnten. Auch dem jungen Analytiker ist es wohl bekannt, wie unzuverlässig die billigen Glasgefäße zu quantitativen, genauen Arbeiten sind. Trotzdem wird gegen diese Erfahrung recht oft gesündigt. Da als Lehrmittel der praktisch durchgeführte Versuch die eindringlichste Sprache redet, so empfehle ich für die Vorlesung und als Lehrbeispiele zu Beginn des quantitativen Arbeitens folgenden Versuch.

Eine Kochflasche von 1 Liter Inhalt aus farblosem Glase, wie solche als billige Kochflaschen für die gewöhnlichen Zwecke benutzt werden, wird mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gefüllt und einige Stäubchen eines geeigneten Indikators zugesetzt, z. B. Alizarin. Beim Kochen wird das anfangs ganz schwach gelblich gefärbte Wasser rötlich, ja vielleicht sogar violett werden. Man läßt nun aus einer über dem Kolben stehenden Bürette langsam $\frac{1}{100}$ n- H_2SO_4 zutropfen, bis die gelbe Farbe der Lösung wieder erreicht ist. Unterdessen kocht das Wasser dauernd weiter. Nach kurzem wird das Wasser wieder ins Rötliche umschlagen, und wenn die Tiefe der Färbung gut ausgebildet ist, wird wiederum zurücktitriert bis zur gelben Färbung. Während einer Stunde wurden beispielsweise bei dauerndem Kochen des Kolbeninhalts 18,3 ccm $\frac{1}{100}$ n- H_2SO_4 verbraucht, ohne daß in dem Verhalten des Glases eine Änderung eingetreten war.

Auch die gewöhnlichen Reagensgläser sind für die gleichen Zwecke sehr geeignete Objekte, nach kürzester Zeit beginnt in ihnen der Farbumschlag, der oft recht schnell bis zum Violett vertieft wird.

Preis ausschreiben

betreffend Verwendung des Kalkstickstoffs.

Einleitung.

Für die Dauer des Krieges ist der deutschen Landwirtschaft das beliebteste und am schnellsten wirkende Stickstoffdüngemittel, der Chilesalpeter, ebenso wie der ihm in der Wirkung nahestehende Norgesalpeter entzogen. Das schwefelsaure Ammoniak, das als Ersatz am meisten in Frage kommt, reicht nicht aus, um den Chilesalpeter zu ersetzen. Damit ist die Landwirtschaft mit ihrem Bedarf von stickstoffhaltigen Handelsdüngemitteln in weitgehendem Maße auf den Kalkstickstoff angewiesen. Die Herstellung von Ammoniak auf synthetischem Wege wird zwar auch in vollem Umfange in Anspruch genommen, diese Erzeugung vermag aber nur einen Teil des Bedarfes zu decken. Die deutsche Landwirtschaft muß demnach mit der Tatsache rechnen, daß sie während des Krieges und solange dessen wirtschaftliche Folgen noch nicht ausgeglichen sind, wesentlich auf den Kalkstickstoff angewiesen ist.

Bei der Düngung pflegt man mit Recht neben den in sehr ausgiebigen Mengen vorhandenen Kalisalzen und den phosphorsäurehaltigen Düngemitteln schon mit Rücksicht auf die Kosten den Stickstoff im „Minimum“ zu halten. Damit ist aber neben den Einflüssen des Wetters, der Bodenbearbeitung, der Saat und Pflege, der Ernteertrag abhängig von der Menge des Stickstoffs, der zur Düngung gegeben wird. Gegenüber den Wirtschaftsdüngern — Stallmist, Jauche usw. — haben die Handelsdüngemittel wegen der leichteren Verteilungsmöglichkeit bei geringerer Massenbewegung noch eine ganz besondere Bedeutung.

Die Unabhängigkeit Deutschlands von der Zufuhr stickstoffhaltiger Düngemittel und des Rohstoffes der Salpetersäurefabrikation aus dem Auslande muß mit allen Mitteln angestrebt werden. Sie kann erreicht werden, wenn neben der inländischen Erzeugung von schwefelsaurem Ammoniak auch die Erzeugung und Anwendung von Kalkstickstoff in Deutschland großen Umfang annimmt. In dieser Beziehung hat der Kalkstickstoff den Vorzug, daß er als Rohmaterial nur die Luft und die Kalklager in Anspruch nimmt, die im Inland in unbegrenzten Mengen zur Verfügung stehen, während z. B. die Herstellung des schwefelsauren Ammoniaks auf den zum großen Teil vom Ausland stammenden Schwefelkies angewiesen ist. Mit dem Kalkstickstoff werden dem Boden nun zwei Stoffe zugeführt, die beide für die Ernährung der Pflanzen und die Ertragsfähigkeit des Bodens von Wert sind, was für die zur Bindung des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak benötigte Schwefelsäure jedenfalls nicht in demselben Maße zutrifft.

Ich sehe mich daher zu zwei Preisausschreiben veranlaßt, von denen das eine die Düngewirkung des Kalkstickstoffes, das zweite die Verbesserung seiner Streubarkeit betrifft.

Zwar liegen zahlreiche wissenschaftliche und praktische Versuche über die Wirksamkeit des Kalkstickstoffs vor, es fehlt aber noch an einer übersichtlichen Zusammenfassung der hierbei gewonnenen Ergebnisse. Die Beschaffenheit des Kalkstickstoffs bezüglich seiner Handhabung und Streubarkeit befriedigt noch nicht vollständig, weil trotz mancher Verbesserungsvorschläge immer noch gewisse praktische Schwierigkeiten bestehen, deren vollständige Beseitigung nicht unmöglich erscheint. Die Schwierigkeiten der Verwendung des Kalkstickstoffs beruhen auf seiner Herstellung und chemischen Zusammensetzung. Der Kalkstickstoff wird aus Calciumcarbid gewonnen, das in glühendem Zustande das aus der Luft gewonnene Stickstoffgas aufnimmt. Der Kalkstickstoff ist eine Mischung des Calciumcyanamids mit Kohlenstoff. Das Cyanamid ist an und für sich kein direktes Düngemittel, dagegen wird es scheinbar im Boden durch chemische Umsetzungen, die noch nicht ganz aufgeklärt sind, bei denen aber die alkalischen Erden, das Eisenoxyd und die Absorptionsfähigkeit

des Bodens für Kalk eine Rolle spielen, in Harnstoff und mit Hilfe der Lebewesen des Ackerbodens aus Harnstoff in Ammoniak und Salpeter übergeführt. Diese der Landwirtschaft bekannte Tatsache sollte hier nochmals kurz angedeutet werden, um auch das Interesse fernerstehender Kreise der chemischen Technik für die Lösung dieser Preisaufgabe zu erwecken.

Zur Lösung dieser Frage ist keine Zeit für langjährige Versuche gegeben, wie sie sonst bei Düngungsfragen erforderlich sind. Es muß daher auf die Ergebnisse der bereits ausgeführten Versuche zurückgegriffen werden. Versuche über Streubarkeit für Preis ausschreiben II lassen sich jederzeit unabhängig von Jahreszeit und Wetter ausführen.

Preis ausschreiben I.

Welche Wirkung hat der Kalkstickstoff als Düngemittel bei Anwendung zu verschiedenen Jahreszeiten, auf den verschiedenen Bodenarten, bei verschiedener Bestellung und den verschiedenen Früchten? (Preisschrift.)

Die Wirksamkeit des Kalkstickstoffs hängt in hohem Maße von chemischen und biologischen Umsetzungen im Boden ab. Erschwert wird die richtige Verwendung dadurch, daß er kein direkt assimilierbarer Dünger ist, vielmehr erst durch chemische Umsetzungen im Boden wirksam gemacht wird. Die bisherigen Forschungen haben zumeist ergeben, daß der Kalkstickstoff früher verwendet werden muß, als andere Stickstoffdüngemittel des Handels, jedoch scheint es, als ob die chemische Umsetzung im Boden auch in sehr kurzer Zeit geschehen kann, so daß auch teilweise bei späterer Verwendung eine gute Wirkung erzielt wird. Die Verwendung als Kopfdüngemittel scheint nur unter gewissen Bedingungen möglich. Die Umsetzung im Boden vollzieht sich in che-

mischer Beziehung auf lehmhaltigem Boden leichter als auf Sandboden und in biologischer Beziehung besser auf tätigem, wie auf untätigem Boden. Jedoch haben neuere Versuche bereits ergeben (vgl. die vom Reichsamt des Innern herausgegebenen Berichte über Landwirtschaft, Heft 34, „Feldversuche über die Düngewirkung verschiedener stickstoffhaltiger Düngemittel“ und Wagner, Deutsche Landw. Presse, Nr. 6, 1915), daß unter Umständen auch die Wirkung auf Sandboden im Vergleich zu Leimboden einen gegenüber früheren Versuchen, besonders denen der Düngerabteilung der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft, verhältnismäßig günstig ist, und daß, während die Umsetzung auf Niedermoor ungünstig erschien, sie auf Hochmoor, wo Stickstoffdünger an und für sich auch wirksamer ist, erfolgreich war. Die Ergebnisse der Kalkstickstoffdüngung im Vergleich zu Chilesalpeter schwanken nach den verschiedenen Früchten und Versuchen in ziemlich erheblichen Grenzen. In vielen Fällen ist der Kalkstickstoff in den letzten Jahren auch als Streupulver zur Vertilgung von Hederich und anderen Unkräutern verwendet worden. Die Ergebnisse im Vergleich zu Eisenvitriol stehen noch nicht fest. Besonders wichtig ist es auch, zu wissen, inwiefern eine derartige Verwendung als Streupulver gegen Unkräuter auch als Kopfdünger, besonders zum Ersatz des Chilesalpeters, wirksam ist.

In der Preisschrift sollen auf Grund einer gründlichen kritischen Prüfung der gesamten vorhandenen Literatur über Verwendung des Kalkstickstoffs als Dünger in Deutschland möglichst kurz und volkstümlich die Hauptergebnisse der bisherigen wissenschaftlichen Forschungen und praktischen Erfahrungen dargestellt werden, so daß diese Preisschrift als Anleitung für die Praxis verwendbar ist. Weitschweifige wissenschaftliche Ausführungen, kritische Erörterungen einzelner Arbeiten oder unverarbeitete Anhäufungen von einzelnen Ergebnissen in großer Zahl sind zu vermeiden.

Die Arbeit darf 16 Seiten nicht überschreiten (Format der Thielschen Landwirtschaftlichen Jahrbücher, Verlag Paul Parey-Berlin). Sie muß in Schreibmaschinenschrift oder in gut leserlicher Handschrift, einseitig druckfertig geschrieben, bis zum 1. Juli 1915 an das Ministerium für Landwirtschaft,

Preisausschreiben betr. Verwendg. des Kalkstickstoffs. 337

Domänen und Forsten, Berlin W 9, Leipziger Platz 10, eingereicht werden, ohne Angabe des Verfassers, aber mit einem Kennwort.¹⁾

Als Preise sind ausgesetzt:

1. Preis in Höhe von 3000 *M*
2. " " " " 2000 "
3. " " " " 1000 "

Die mit einem ersten Preis ausgezeichneten Arbeiten werden Eigentum des Kgl. Ministeriums für Landwirtschaft, Domänen und Forsten und von ihm veröffentlicht.

Preisrichter sind:

Geheimer Oberregierungsrat Dr. Ramm, Berlin,
Ökonomierat Vibrans, Calvörde,
Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Stutzer, Königs-
berg i. Pr.,
Hofrat Professor Dr. Immendorf, Jena,
Rittergutsbesitzer von Naehrich, Puschkowa.

Preisausschreiben II.

Verbesserung der Streufähigkeit des Kalkstickstoffs.

Bei der Verwendung des Kalkstickstoffs ist es bisher als Übelstand empfunden worden, daß er stark stäubt und eine ätzende Wirkung für Arbeiter und für Zugtiere besitzt. Die Arbeiter mußten infolgedessen durch Schutzbrillen, Handschuhe, durch anschließende Bekleidung usw. geschützt werden.

Durch verbesserte Fabrikation des Düngers bzw. durch

¹⁾ Der Name des Verfassers ist in einem versiegelten Briefumschlage beizufügen, der dasselbe Kennwort als Aufschrift trägt. Die Briefumschläge mit Namen der Verfasser, die keinen Preis erhalten haben und innerhalb von 6 Monaten nicht zurückgefordert sind, werden uneröffnet verbrannt.

Beimischung von Stoffen, die das Stäuben verhindern, suchte man diesem Übelstande abzuhelpfen.

Die bisherige Verwendung von Öl und ölhaltigen Substanzen ist bei der Knappheit von Ölen aller Art nicht erwünscht. Ferner sind Zusätze vorgeschlagen von 10—15% Raseneisenstein, dessen Eisenoxyd gleichzeitig, wie in der Einleitung ausgeführt, die Umsetzung des Cyanamids in Harnstoff begünstigt. Ferner hat man Versuche gemacht mit Beimengung organischer Stoffe, wie Melasse, um die Entwicklung der Bodenbakterien günstig zu beeinflussen. Dann ist in letzter Zeit besonders vorgeschlagen, den Kalkstickstoff mit Kainit und Thomasmehl zu vermischen. Endlich wurde auch versucht, Kalkstickstoff mit Wasser und Bindemitteln zu versetzen und dem Erzeugnis eine körnige Beschaffenheit zu geben. — Diese letzteren Verfahren lieferten aber nur in kleinerem Umfange ausgeführt gute Ergebnisse, während im Großbetriebe ein Erzeugnis erzielt wurde, das sofort nach der Herstellung oder nach Lagerung in größeren Mengen Verluste an Stickstoff oder Umwandlung von Cyanamid in das unerwünschte Dicyandiamid zeigte.

Für die Auffindung derartiger Verfahren wird folgendes Preisausschreiben erlassen:

Ein Preis von 10000 *M* wird ausgesetzt für ein Verfahren zur Vermeidung des Stäubens des Kalkstickstoffs, das die bisherigen an Wirksamkeit, Leichtigkeit der Anwendung und Billigkeit bei allgemeiner Verwendungsmöglichkeit im Fabrik- und landwirtschaftlichen Großbetrieb übertrifft. Für den fabrikmäßigen Großbetrieb soll das Verfahren so gestaltet sein, daß etwaige beizumengende Stoffe überall billig und in ausreichenden Mengen erhältlich sein müssen, daß bei der Durchführung keinerlei Verluste an Stickstoff oder unerwünschte chemische Veränderungen eintreten und daß das erhaltene Erzeugnis lagerfest ist, d. h. bei Lagerung in Säcken oder in Haufen nicht verhärtet und weder durch Stickstoffverlust noch durch chemische Veränderung eine Wertminderung erleidet. Auch muß sich die anzuwendende Apparatur für den Großbetrieb eignen.

Für den landwirtschaftlichen Betrieb soll das Verfahren eine einfache Lagerung und eine staubfreie Anwendung mit

Mitteln erlauben, die landwirtschaftlichen Betrieben zugänglich sind, ohne daß das Erzeugnis an Wert verliert.

Schriften, die ein derartiges Verfahren in der kurzen, bei Patentbeschreibungen des Kaiserlichen Patentamtes üblichen Form schildern, sind zur Erlangung des Preises an das Königliche Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten, Berlin W 9, Leipziger Platz 10, ohne Angabe des Verfassers mit Kennwort einzureichen. Der Name des Verfassers ist in versiegeltem Briefumschlag beizufügen, der dasselbe Kennwort als Aufschrift trägt.!

Die Arbeiten sind in Maschinenschrift oder in gut leserlicher Handschrift, einseitig druckfertig geschrieben, bis zum 1. August 1915 einzusenden.

Bei den Schriften, deren Vorschläge den Preisrichtern genauere Prüfung geboten erscheinen lassen, werden durch Öffnen der Briefumschläge die Namen der Einsender festgestellt; bei Schriften, deren Inhalt weiterer Prüfung nicht unterzogen wird, soll der Briefumschlag mit Namen, wenn die Arbeit nicht innerhalb sechs Monaten zurückgefordert wird, uneröffnet verbrannt werden.

Die Preisrichter können sodann von den Erfindern die praktische Vorführung ihrer Verfahren verlangen, wobei das neue Erzeugnis bezüglich der Herstellung und des Verhaltens beim Ausstreuen mit den alten verglichen wird. Geeignete Fabrikationsräume, Maschinen und Feldflächen werden den Erfindern für diesen Zweck zur Verfügung gestellt werden.

Vom Ergebnis dieser praktischen Vorführung hängt die endgültige Zuteilung eines Preises ab.

Das Verfahren geht mit der Erteilung des Preises in das Eigentum des Königlichen Ministeriums für Landwirtschaft, Domänen und Forsten über, dem das Recht zusteht, es als Patent beim Kaiserlichen Patentamt anzumelden und von diesem, wie auch im Auslande schützen zu lassen.

Der Erfinder hat keinen Anspruch auf Verkaufslizenzen und dergleichen, da das Verfahren zum freien Gebrauch zur Verfügung gestellt werden soll, jedoch erhält der Preisträger, dessen Verfahren Anwendung in der Großindustrie findet, einen Zusatzpreis von 10000 M.

340 Preisausschreiben betr. Verwendg. des Kalkstickstoffs.

Preisrichter sind:

**Geheimer Oberregierungsrat Dr. Ramm, Berlin,
Ökonomierat Vibrans, Calvörde,
Ökonomierat Dr. Albert, Münchenhof,
Regierungsrat Dr. Günther, Berlin,
Prof. Dr. Caro, Berlin.**

Berlin, den 1. April 1915.

**Der Minister für Landwirtschaft,
Domänen und Forsten
gez. Freiherr von Schorlemer.**