

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE
MAASTRICHT.

Over de bepaling van stikstof, gebonden als calcium-
cyaanamide in kalkstikstof of stikstofkalk,

DOOR

Dr. A. D. BERKHOUT, R. D. HENDRIKSZ en J. WIND.

In een vorige publicatie ¹⁾, waaraan een onzer medewerkte, werd dit vraagstuk reeds nader behandeld en daarbij een methode opgegeven, die in deze publicatie korthedshalve als methode A zal worden aangeduid. Zij luidt als volgt:

„4 gram van de met zorg fijn gewreven kalkstikstof worden in een schudflesch van 1 Liter inhoud, zooals bij het onderzoek van superphosphaat gebruikelijk is, gedurende 1 uur in een roterapparaat geschud. Na het schudden laat men de flesch nog circa 24 uur staan, schudt nog eens flink om en filtreert. Van dit filtraat worden 50 c.c. (= 0,2 gram stof) genomen, daaraan toegevoegd 2 c.c. 10 pct. ammonia en direct daarna onder omroeren 25 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat (bij hooggradige kalkstikstof neemt men 30 c.c. dezer zilvernitraatoplossing). Men laat alles ongeveer $\frac{1}{4}$ uur staan, filtreert door een stikstofvrij filter, wast met water goed uit en brengt neerslag met filter nat in de destructiekolf, overgiet met 10 c.c. 50 pct. zwavelzuur, schudt flink om, voegt 0,6 gram kwik en 20 c.c. phosphor-zwavelzuur toe, destrueert en werkt af volgens Kjeldahl.”

De methode door Kappen aangegeven ²⁾ is sneller en minder kostbaar in de uitvoering. Zij luidt:

„2 gram der fijngewreven kalkstikstof worden in een literkolf met ruim 900 c.c. gedestilleerd water een uur lang in een schudapparaat geschud en de oplossing na opvulling tot 1 L. gefiltreerd. Van dit filtraat worden 100 c.c. = 0,2 gram kalkstikstof in een op 200 c.c. geijkt kolfje met verdund salpeterzuur aangezuurd en vervolgens 5 c.c. 2,5 pct. ammonia toegevoegd, zoo, dat na het neerslaan van cyaanamide de oplossing nog duidelijk alkalisch reageert. Uit een buret worden dan 50 c.c.

¹⁾ Dr. J. C. de Ruyter de Wildt en Dr. A. D. Berkhout, Cyaanamide, Dicyaandiamide en kalkstikstof. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations No. XIII, 1907.

²⁾ Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Band 70, jaar 1902, bl. 455.

2095526

eener $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraatoplossing onder omschudden van het kolfje toegevoegd, de inhoud van het kolfje met gedestilleerd water tot 200 c.c. aangevuld en na flink schudden door een dubbel vouwfilter gefiltreerd. 100 c.c. van dit filtraat worden na aanzuren met salpeterzuur (10 c.c. eener oplossing, die door verdunnen van 25 c.c. geconcentreerd zuiver salpeterzuur op 250 c.c. is verkregen) en na toevoeging van 5 c.c. eener koud verzadigde oplossing van ijzerammoniakaluin als indikator met $\frac{1}{10}$ normaal rhodaankaliumoplossing teruggetireerd. 1 c.c. zilvernitraatoplossing komt overeen met 1,4 m.gr. cyaanamidestikstof; bevat de kalkstikstof chloorcalcium zoo moet nog een tweede titratie in zure oplossing worden uitgevoerd, waarbij het door het chloor verbruikte zilver vastgesteld wordt. (Men titreert hiervoor 50 c.c. der met salpeterzuur aangezuurde kalkstikstofoplossing na toevoeging van 10 c.c. zilvernitraat zonder te filtereren met rhodaankaliumoplossing terug). De in deze zure oplossing verbruikte hoeveelheid zilvernitraat trekt men van de bij de eerste titratie verbruikte hoeveelheid af en rekent het verschil op cyaanamidestikstof om."

De volgens de methode A verkregen resultaten zijn bij normale monsters kalkstikstof of practisch gelijk of iets lager dan die bij de methode Kappen.

In den loop van het jaar 1915 deed zich nu het merkwaardige verschijnsel voor, dat in abnormale monsters kalkstikstof volgens de methode Kappen een aanmerkelijk lager resultaat werd verkregen dan volgens de methode A. Het abnormale der monsters, waarbij zich dit voordeed, bestond hierin, dat zij, niettegenstaande zij reeds voor een groot of zeer groot gedeelte bleken omgezet te zijn in dicyaandiamide, toch nog zeer sterk alkalische oplossingen gaven. Heeft de omzetting van kalkstikstof op normale wijze plaats, doordat bij het bewaren der partij vocht en koolzuur uit de lucht worden aangetrokken, zoo vertoont zulke kalkstikstof, doordien de bij de omzetting van het calciumcyaanamide vrijkomende kalk daarbij tot koolzure kalk wordt omgezet, slechts zwak alkalische eigenschappen. Het vermoeden bestond daarom direct, dat men bij deze abnormale monsters met kalkstikstof te doen had, die kunstmatig en niet door lang bewaren was omgezet. Waar al deze monsters een korrelvorm vertoonden, is het zeer waarschijnlijk, zoo niet zeker, dat bij de fabricage tot verkrijging van niet stuivende waar, toevlucht is genomen tot een werkwijze, waarbij tevens een aanzienlijke ontleding van calciumcyaanamide in dicyaandiamide en kalk heeft plaats gehad, b.v. door toevoeging van water ter verkrijging van de korrelstructuur.

Wanneer men nu bedenkt, dat het neerslaan van dicyaandiamide met zilvernitraatoplossing wordt bevorderd of door toevoeging van salpeterzuur of door toevoeging van alkali- (niet door ammonia, dat zoowel oplossend werkt op zilvercyaanamide als op zilverdicyaandiamide) of aardalkali-oplossing, zoo is de

verklaring voor bovengenoemde waarneming bij het analyseeren gevonden.

Bij de methode Kappen toch wordt de kalk vooraf geneutraliseerd, bij de methode A niet; de overmaat zilvernitraat, die toegevoegd wordt, zal dus in het laatste geval bij oplossingen, die veel vrije kalk en dicyaandiamide bevatten (zoals bij de bovengenoemde abnormale, kunstmatig omgezette monsters kalkstikstof het geval was), aanleiding kunnen geven tot het met het zilvercyaanamide neerslaan van zilverdicyaandiamide. Dat hierin inderdaad de oorzaak moest gezocht worden, werd bewezen door de waarneming, dat, wanneer de methode A werd uitgevoerd, doch vóór de toevoeging der 2 c.c. 10 pct. ammonia en $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat de oplossing met 10 pct. salpeterzuur werd geneutraliseerd, wederom met deze methode, vergeleken tegenover de methode Kappen, of gelijke of lagere gehalten aan cyaanamide stikstof werden gevonden.

Tevens deed zich de vraag voor in hoeverre de aanwezigheid van dicyaandiamide bij gebruik van een vrij groote of groote overmaat zilvernitraat, berekend op de voor het neerslaan van de in den vorm van cyaanamide voorkomende stikstof, ook na de bovengenoemde voorafgaande neutralisatie der oplossingen, nog aanleiding kon geven tot het medeneerslaan van zilverdicyaandiamide. Vooral de methode Kappen gebruikt een zeer groote overmaat aan zilvernitraat (methode Kappen 50 c.c., terwijl de methode A 25 c.c., zoo noodig meer, b.v. 30 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraatoplossing per 0,2 gram stof voorschrijft).

Volgens Kappen blijft een hoeveelheid van 0,01 gram dicyaandiamide zonder wezenlijken invloed op het resultaat der titratie. Deze hoeveelheid heeft hij beschouwd als practisch nauwelijks in aanmerking komende voor het onderzoek van kalkstikstof-monsters. De practijk leert in deze wel anders. De hoeveelheid dicyaandiamide toch is in omgezette monsters dikwijls aanzienlijk meer. Nemen wij eens een voor de helft omgezet monster aan (in de practijk komen herhaaldelijk veel verder omgezette monsters voor). Bij een gehalte van 15 pct. totaal-stikstof is dan in eene hoeveelheid oplossing, die Kappen in bewerking neemt (100 c.c. = 0,2 gram) reeds ongeveer 23m.gram dicyaandiamide aanwezig. Bovendien heeft Kappen dit punt nagegaan met zuivere cyaanamide-oplossing, waaraan bepaalde hoeveelheden dicyaandiamide door hem waren toegevoegd. De resultaten, door hem verkregen, mogen dus niet zonder meer bij beschouwingen over oplossingen van kalkstikstof worden gebruikt, waar meerdere storende invloeden werkzaam kunnen zijn, doordien zich hier meer bestanddeelen dan alleen cyaanamide en dicyaandiamide in oplossing bevinden.

Om zooveel mogelijk vast te stellen wanneer en waardoor zich storende invloeden merkbaar maken bij de bepaling van het cyaanamidegehalte volgens methode A en die van Kappen werden bepalingen aangezet, met 5 beschikbare verschillende quali-

teiten van monsters kalkstikstof, hieronder nader omschreven.

Monster 1. Bijna niet omgezet, zeer goed versch monster van hoog alkaliteit met sporen koolzure kalk.

Monster 2. Een voor ongeveer $\frac{4}{5}$ gedeelte omgezet overjarig monster van geringe alkaliteit met hoog gehalte koolzure kalk.

Monster 3. Een bijna geheel omgezet overjarig monster van geringe alkaliteit met hoog gehalte koolzure kalk.

Monster 4. Een voor ongeveer $\frac{3}{4}$ gedeelte omgezet monster met sterke alkaliteit en nog zeer weinig koolzure kalk.

Monster 5. Een bijna geheel omgezet monster met sterke alkaliteit en nog zeer weinig koolzure kalk.

De oplossingen werden steeds bereid door 2 gram van de zeer goed met gedestilleerd water fijn gewreven kalkstikstof in een schudflesch, zooals gebruikelijk bij het onderzoek van superphosphaat, na aanvullen met gedestilleerd water tot 1 L. gedurende 1 uur machinaal te schudden en daarna te filtreeren. Van dit filtraat werden 100 c.c. (= 0,2 gram stof) genomen en op stikstof in den vorm van cyaanamide geanalyseerd zoowel volgens de reeds nader onder A omschreven methode als volgens de methode Kappen. Tevens werd de alkaliteit dezer kalkstikstofoplossingen bepaald door titratie met $\frac{1}{10}$ normaal zwavelzuur en phenolphthaleïne als indicator. Bij toepassing der methode A werd gewerkt zoowel met als zonder neutralisatie der oplossingen met 10 pct. salpeterzuur, alvorens de daarbij voorgeschreven hoeveelheid verdunde ammonia en het $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat werden toegevoegd.

De hoeveelheden $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat voor het neerslaan van het zilvercyaanamide gebruikt, werden als volgt gekozen:

Ten eerste werden de voor beide methoden voorgeschreven hoeveelheden $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat gebruikt (zie I).

Ten tweede werd ongeveer 1 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat meer gebruikt dan theoretisch voor het neerslaan van de stikstof aanwezig in den vorm van cyaanamide noodig was (zie II).

Monster.	Koolzure kalk in pct.	Stikstof totaal in pct.	100-c.c. opl. 0,2 gr. monster gebruiken ter neutralisatie c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zwavelzuur.	Percentage stikstof gebonden in den vorm van cyaanamide volgens					
				methode A				methode Kappen.	
				zonder neutralisatie.		met neutralisatie.			
1	0,2	19,15	38,7	I	17,70	I	17,70	I	18,15
				II	17,70	II	17,60	II	17,95
2	35,9	10,25	11,1	I	2,40	I	1,90	I	3,85
				II	1,90	II	1,75	II	1,45
3	52,7	8,95	1,5	I	niets	I	0,30	I	2,90
				II	niets	II	niets	II	niets
4	3,2	14,70	29,7	I	6,65	I	3,80	I	5,70
				II	4,15	II	3,50	II	3,40
5	4,4	13,90	27,4	I	5,55	I	1,10	I	5,50
				II	1,10	II	0,65	II	0,65

Uit deze bepalingen blijkt duidelijk, dat bij de abnormale monsters 4 en 5 die, niettegenstaande zij voor het grootste gedeelte omgezet waren, toch nog sterk alkalische oplossing gaven, volgens de methode A zonder voorafgaande neutralisatie der oplossing belangrijk te hooge resultaten worden gevonden en wel door het medeneerslaan van dicyaandiamide met de overmaat zilvernitraat in deze oplossingen met hooge alkaliteit. Wordt slechts weinig meer zilvernitraat toegevoegd dan voor het neerslaan van de stikstof aanwezig in den vorm van cyaanamide noodig is, zoo blijft het dicyaandiamide, door de afwezigheid van belangrijke overmaat zilvernitraat, in oplossing.

Bij de analyses volgens methode A bij de monsters 2 en 3, die door lang liggen grootendeels waren omgezet en dus nog slechts een oplossing van geringe alkaliteit gaven, bleek het al of niet voorafgaande neutraliseeren evenals een al of niet groote overmaat van zilvernitraat, zooals ook verwacht mocht worden, een geringen of geen invloed uit te oefenen.

Vergelijkt men de resultaten in bovenstaande tabel verkregen volgens de methode Kappen, zoo blijkt, dat ook bij de voorafgaande neutralisatie, die de methode Kappen voorschrijft, toch, wanneer men de door Kappen voorgeschreven aanzienlijke hoeveelheid $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat (50 c.c.) gebruikt, dit bij sterk omgezette monsters (monsters 2, 3, 4 en 5) tot belangrijk te hooge resultaten voert en wel doordien daarbij eveneens zilverdicyaandiamide door de zeer groote overmaat zilvernitraat zelfs nog na de voorafgaande neutralisatie, wordt medeneergeslagen. Gebruikt men bij de methode Kappen ongeveer 1 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat meer dan voor het neerslaan van de aanwezige stikstof in den vorm van cyaanamide noodig is, dan zijn de resultaten volgens de methode Kappen weer in overeenstemming met die volgens de methode A met voorafgaande neutralisatie.

Om nu nog vast te stellen bij welke overmaat $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat, werkende volgens de methode Kappen, bij grootendeels omgezette monsters kalkstikstof gevaar ontstaat voor het vinden van belangrijk te hooge resultaten, werden de in bovenstaande tabel onder 2, 3, 4 en 5 opgenomen monsters nog eens geanalyseerd volgens de methode Kappen, doch werden respectievelijk toegevoegd:

- I. 25 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat (zooals bij de methode A);
- II. ongeveer 10 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat meer en
- III. ongeveer 5 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat meer dan voor het neerslaan van de stikstof in den vorm van cyaanamide noodig was.

Het resultaat was het volgende:

		gevonden pct. stikstof gebonden in den vorm van cyaanamide.
Monster 2	I	1,90
	II	1,75
	III	1,50
Monster 3	I	0,55
	II	0,40
	III	0,25
Monster 4	I	3,80
	II	3,65
	III	3,50
Monster 5	I	1,15
	II	0,95
	III	0,90

Zooals uit de resultaten, ook vergeleken met die opgenomen in de vorige tabel, blijkt, zijn de waarden, gevonden volgens de methode Kappen, doch waarbij slechts 25 c.c. inplaats van 50 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat gebruikt werden, reeds vrij goed. Een niet te groote overmaat $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat, berekend op het neerslaan van de hoeveelheid stikstof, aanwezig in den vorm van cyaanamide, schaaft dus bij de methode Kappen weinig of niet; er dient echter zorg voor gedragen te worden, dat deze overmaat niet meer dan 5 c.c. en in ieder geval niet meer dan 10 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat bedrage.

Waar bij het verkrijgen van bovenstaande analyses gewerkt was met zeer belangrijk omgezette monsters kalkstikstof (met opzet waren monsters gekozen, waarbij de te maken fout door aanwezigheid van een zeer belangrijke hoeveelheid dicyaandiamide zoo groot mogelijk moest zijn), werd ook nog eens nagegaan in hoeverre het resultaat der analyses wordt beïnvloed, wanneer monsters A en B worden geanalyseerd die een hooger gehalte aan stikstof in den vorm van cyaanamide en een lager gehalte aan stikstof in den vorm van dicyaandiamide bevatten.

Geanalyseerd werd volgens de methode Kappen, doch behalve met 50 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat, d.i. voorschrift Kappen (zie I), werd ook gepraecipiteerd met slechts resp. ongeveer 10 c.c. (zie II), 5 c.c. (zie III) en 1 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat (zie IV) meer dan voor het neerslaan van de stikstof in den vorm van cyaanamide noodig was; met deze laatste 3 hoeveelheden $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat werd tevens geanalyseerd volgens de reeds beschreven methode A met voorafgaande neutralisatie.

De resultaten zijn in de volgende tabel opgegeven.

	Gevonden pct. stikstof gebonden in den vorm van cyaanamide		
		volgens methode Kappen.	volgens methode A met voorafgaande neutralisatie.
Monster A, een voor ongeveer $\frac{5}{10}$ gedeelte omgezet monster.	I	11,65	—
	II	11,25	10,85
	III	11,15	10,65
	IV	10,95	10,65
Monster B, een voor ongeveer de helft omgezet monster.	I	9,15	—
	II	8,00	7,85
	III	8,10	7,85
	IV	7,85	7,65

Uit deze analyses blijkt, dat, werkende volgens de methode Kappen, ook bij minder sterk omgezette monsters bij gebruik van 50 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat aanmerkelijk te hooge waarden kunnen worden gevonden en het dus ook in deze gevallen noodig is de hoeveelheid toe te voegen $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat liefst niet grooter te maken dan 5 of hoogstens 10 c.c. boven de hoeveelheid benodigd voor het neerslaan van de stikstof aanwezig in den vorm van cyaanamide.

Uit het bovenstaande blijkt tevens weer, dat, onder overigens gelijke omstandigheden werkende, volgens de methode Kappen iets hoogere gehalten werden gevonden dan volgens methode A. De oorzaak moet gezocht worden in het feit dat met het zilverschytaanamide ook geringe hoeveelheden niet stikstofhoudende bestanddeelen kunnen mede neerslaan, wat op het resultaat van de methode Kappen wel, op die van de methode A niet van invloed is.

In het kort samengesteld blijkt uit onze ervaringen tot heden opgedaan aan de ten onderzoek ingezonden monsters kalkstikstof: dat de methode A zonder voorafgaande neutralisatie bij abnormale monsters kalkstikstof, d.w.z. monsters, die een sterk alkalische oplossing geven en toch slechts weinig calciumcyaanamide meer bevatten (vermoedelijk ten gevolge van behandeling met water voor het granuleerproces), dus reeds voor een belangrijk gedeelte langs kunstmatigen weg zijn omgezet, aanmerkelijk te hooge resultaten kan opleveren. Hetzelfde geldt voor de methode Kappen bij gebruik van 50 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat, doch hier voor alle monsters die dicyaandiamide van beteekenis bevatten, dus zoowel voor langs abnormalen als langs normalen weg omgezette monsters.

De oorzaak is in beide gevallen het medeneerslaan van dicy-

aandiamide. Om dit tegen te gaan moeten de oplossingen van monsters kalkstikstof, waarin stikstof in den vorm van cyaanamide zal bepaald worden, vóór het toevoegen van de verdunde ammonia en $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat eerst met verdund salpeterzuur (10 pct.) worden geneutraliseerd en tevens voege men niet veel meer $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat-oplossing toe, dan noodig is voor de praecipitatie van de stikstof in den vorm van cyaanamide.

De beste methode voor de tot heden door ons geanalyseerde monsters kalkstikstof van zeer verschillende samenstelling is volgens onze ervaringen de volgende:

2 gram van het zeer zorgvuldig fijngemaakte en gemengde monster worden in een mortiertje nog zeer fijn gewreven, onder herhaalde aanslibbing met gedestilleerd water quantitatief in een L. schudkolf gebracht, daarna, na toevoeging van totaal \pm 950 c.c. gedestilleerd water, 1 uur geroteerd, vervolgens tot 1 L. aangevuld, goed doorgeschud, gefiltreerd en met dit filtraat volgens een der beide volgende methoden gehandeld.

Methode I. $\frac{50 \text{ c.c.} = 0.1 \text{ gram}}{100 \text{ c.c.} = 0.2 \text{ gram}}$ worden in een op $\frac{100 \text{ c.c.}}{200 \text{ c.c.}}$ geijkt kolfje gebracht, met 10 pct. salpeterzuur geneutraliseerd, waarna $\frac{2\frac{1}{2} \text{ c.c.}}{5 \text{ c.c.}}$ $2\frac{1}{2}$ pct. ammonia-oplossing toegevoegd worden. Direct daarna voegt men onder omschudden uit een buret zooveel $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat-oplossing, tot in $\frac{1}{20}$ c.c. nauwkeurig, toe, dat al de stikstof gebonden in den vorm van cyaanamide als zilvercyaanamide is neergeslagen en slechts een geringe overmaat $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat in de oplossing aanwezig is. De oplossing moet ook na neerslaan van het cyaanamide duidelijk alkalisch reageren. Na met gedestilleerd water tot de deelstreep te hebben aangevuld wordt flink omgeschud en gefiltreerd, zoo noodig door een dubbel filter.

$\frac{50 \text{ c.c.} = 0.05 \text{ gram}}{100 \text{ c.c.} = 0.1 \text{ gram}}$ van het volkomen helder filtraat worden met 10 c.c. 10 pct. salpeterzuur aangezuurd, waarna de overmaat $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat volgens de methode Volhard wordt teruggetitreerd. Van het voor het neerslaan van het cyaanamide verbruikte zilvernitraat vertegenwoordigt 1 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat de waarde van 1.4 mgr. stikstof gebonden in den vorm van cyaanamide. Indien chloriden of andere halogenen aanwezig zijn, moeten deze afzonderlijk volgens Volhard bepaald en in rekening gebracht worden.

Methode II. 100 c.c. = 0,2 gram stof worden in een beker-glas van 250 c.c. met 10 pct. salpeterzuur geneutraliseerd en na toevoeging van 2 c.c. 10 pct. ammonia onder omroeren zooveel $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat toegevoegd, dat alle stikstof in den vorm van cyaanamide als zilvercyaanamide is neergeslagen en slechts een geringe overmaat $\frac{1}{10}$ normaal zilvernitraat in de oplossing aanwezig is. Daarna wordt door een stikstofvrij filter quantitatief gefiltreerd, met water uitgewasschen en neerslag

met filter nat in een destructiekolf gebracht, met 10 c.c. 50 pct. zwavelzuur overgoten, flink omgeschud, daarna 0,6 gram kwik en 20 c.c. phosphor zwavelzuur toegevoegd en op de gebruikelijke wijze gedestruëerd en afgewerkt volgens de methode Kjeldahl.

**Ueber die Bestimmung von Stickstoff, gebunden als
Calcium-cyanamid in Kalkstickstoff oder
Stickstoffkalk.**

(Kurze Zusammenfassung obiger Abhandlung.)

Die Methoden zur Cyanamidbestimmung in Kalkstickstoff aufgenommen in „Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations N°. XIII 1907“ und von Kappen in „Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Band 70, Jahr 1909, Seite 455 ¹⁾“ können unter bestimmten Verhältnissen zu hohe Resultaten geben. Als Ursachen dieser Fehler wurden gefunden: bei der ersten Methode das Arbeiten bei abnormalen Proben in nicht vorher mit verdünnter Salpetersäure neutralisierter Lösung und bei der Methode Kappen die zu grosse Menge Silbernitrat, wodurch in beiden Fällen mit Silbercyanamid auch viel Silberdicyandiamid zugleich niedergeschlagen werden kann.

Die beste Methode für die bis heute analysierten Proben Kalkstickstoff von sehr verschiedener Zusammenstellung ist nach unseren Erfahrungen die folgende:

2 Gramm der sehr fein zerriebenen Probe Kalkstickstoff wird in einem kleinen Mörser wiederholt mit destilliertem Wasser angerieben und unter decantiren quantitativ mit circa 950 c.c. destilliertem Wasser in einem Literkolben eine Stunde lang im Schüttelapparat geschüttelt. Die Lösung wird nach dem Auffüllen auf 1000 c.c. kräftig durchgeschüttelt und mit diesem Filtrate nach einer der beiden folgenden Methoden weiter gearbeitet.

Methode I. $\frac{50 \text{ c.c.} = 0.1 \text{ Gramm}}{100 \text{ c.c.} = 0.2 \text{ Gramm}}$ Kalkstickstoff werden in einem $\frac{100 \text{ c.c.}}{200 \text{ c.c.}}$ fassendem geeichtem Kölbchen mit 10 pct. Salpetersäure neutralisiert und mit $\frac{2\frac{1}{2} \text{ c.c.}}{5 \text{ c.c.}}$ 2½ pct. Ammonia versetzt. Gleich darauf fügt man unter umschütteln aus einer Bürette so viel $\frac{1}{10}$ Normal Silbernitratlösung (bis auf $\frac{1}{20}$ c.c. genau) hinzu, dass sämtlicher Stickstoff gebunden als Cyanamid als Silbercyanamid gefällt ist und nur ein geringer Ueberschuss $\frac{1}{10}$ Normal Silbernitrat in der Lösung anwesend ist. Der Inhalt des Kölbchens wird mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach tüchtigem Schütteln (wenn nötig, durch ein doppeltes Falterfilter) filtrirt. Auch nach dieser Fällung des Cyanamides muss die Lösung noch deutlich alkalisch sein.

¹⁾ Beide Methoden sind in dieser Abhandlung aufgenommen.

$\frac{50 \text{ c.c.}}{100 \text{ c.c.}}$ dieses Filtrates werden nach dem Ansäuern mit $\frac{5 \text{ c.c.}}{10 \text{ c.c.}}$ 10 pct. Salpetersäure titirt und nach Zusatz von $\frac{2\frac{1}{2} \text{ c.c.}}{5 \text{ c.c.}}$ kalt gesättigten Eisenammoniakalaun Lösung als Indikator mit $\frac{1}{10}$ Normal Rhodanammonium Lösung zurücktitirt.

Sind Chloriden anwesend so führt man noch eine zweite Titration in saurer Lösung aus und bringt diese in Rechnung.

Methode II. 100 c.c. = 0,2 Gramm der Probe werden in einem 250 c.c. fassendem Becherglase mit 10 pct. Salpetersäure neutralisiert und nach Zugabe von 2 c.c. 10 pct. Ammonia unter umschütteln soviel $\frac{1}{10}$ Normal Silbernitrat zugegeben dass sämtlicher Stickstoff gebunden als Cyanamid als Silbercyanamid gefällt ist und nur ein geringer Ueberschuss $\frac{1}{10}$ Normal Silbernitrat in der Lösung anwesend ist. Das Silbersalz wird quantitativ filtrirt, gut ausgewaschen und das noch feuchte Filter nach Zufügung von 10 c.c. 50 pct. Schwefelsäure (umschütteln) 0,6 Gramm Quecksilber und 20 c.c. einer Mischung von 1 L. Schwefelsäure s.g. 1,84 und 200 Gramm Phosphorpenoxyde destruiert, und weiter wie bei der Methode Kjeldahl verfahren.