

fruchtbringend für den wissenschaftlichen Fortschritt erwiesen hat.

Ein weiteres Gebiet, auf welchem ausgedehnte Arbeiten von *Loew* vorliegen, ist das Studium der Wirkungen der verschiedenen Gifte. Sein 1893 erschienenes Werk „Ein natürliches System der Giftwirkungen“ ist noch heute von grundlegender Bedeutung. An diese Untersuchungen schlossen sich seine Versuche über den stimulierenden Einfluß von kleinen Giftmengen und anderen Stoffen, wie Mangan, Fluornatrium, Jodkalium usw., auf das Wachstum der Pflanzen. Auch dies sind Fragen, die gerade heute wieder das Interesse der Fachkreise auf das lebhafteste erregen.

Wenn die Arbeiten von *Loew* trotz ihrer bahnbrechenden Bedeutung in Deutschland nicht immer nach Verdienst bekannt sind, so liegt dies zum Teil in dem bescheidenen Wesen dieses echt deutschen Gelehrten begründet, zum Teil aber auch darin, daß er über 22 Jahre seines Lebens im Auslande zubrachte. Von 1868–1871 arbeitete er als Pflanzenphysiologe in New York. 1871 kehrte er nach München zurück. Im Jahre 1872 ging er aufs neue nach Amerika und nahm bis 1876

an einer großen Expedition teil, die ihn nach Texas, Mexiko, Kolorado und Südkalifornien führte. Von 1877 bis 1893 arbeitete er unter Prof. *Nägeli* am Botanischen Institut München. 1893 erhielt er einen Ruf als ordentlicher Professor an die Universität Tokio. Von 1898–1901 war er als „Expert in Physiology“ am U. S. Department of Agriculture in Washington tätig. 1901 folgte er erneut einem Ruf nach Tokio. Als 61jähriger kehrte er 1907 nach Deutschland zurück. Im Jahre 1913 wurde ihm die biochemische Abteilung des Botanischen Instituts der Universität München übertragen. Nachdem ihm die Inflation Hab und Gut zerrissen hatte, nahm er wieder einen ausländischen Forschungsauftrag an und schiffte sich nach Brasilien ein. 1926 kehrte er nach Deutschland zurück. Die chemische Fabrik, die sein Präparat „Kalzan“ herstellt, hat ihm 1927 einen Forschungsauftrag erteilt, und seitdem lebt er in Berlin. Der Verein deutscher Chemiker hat *Oskar Loew* 1924 zu seinem Ehrenmitglied ernannt.

Wünschen wir, daß es ihm noch lange vergönnt sein möge, in fruchtbarer Weise an der Förderung der chemischen Wissenschaft weiterzuarbeiten. *A. Jacob.* [A.55.]

Zur Kenntnis der Bleiglätte-Glycerinkitte.

Von Dr. HANS STÄGER, Baden (Schweiz).

Chemisches Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Cie.

(Eingeg. 28. Januar 1929.)

Die Bleiglätte-Glycerinkitte werden heute verschiedentlich verwendet zur Befestigung von Metallteilen an Porzellan. Obschon der Verbindung dieser beiden Konstruktionselemente vor allem in der Elektroindustrie große Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, sind dennoch durch die Literatur nur wenige systematische Untersuchungen bekanntgeworden.

Nagel und *Crüss*¹⁾ haben sich in einer größeren Arbeit mit dem Problem der Haftfestigkeit von Kitten befaßt und vor allem die Systeme Zinkoxyd-Zinkchlorid und Magnesiumoxyd-Magnesiumchlorid neben einigen Kunstharzmischungen untersucht. Hierbei gaben sie ein Gerät an zur Messung der Abbindezeit und der Festigkeit der verschiedenen Mischungen.

Der Erhärtungsvorgang von Gemischen, bestehend aus schwerlöslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze, wie z. B. Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid, wurde von *Feitknecht*²⁾ eingehend untersucht. Im folgenden sollen einige Mitteilungen gemacht werden über Versuche mit Bleiglätte-Glycerinkitten.

Das Bleioxyd kommt in der Natur in zwei kristallisierten Formen vor, als gelbe Bleiglätte und als roter Massicot. Diese beiden Naturformen lassen sich auch laboratoriumsmäßig herstellen. Die beiden Bleioxyde entstehen durch Einwirkung von Alkali auf die Lösungen von Bleisalzen³⁾. So bildet sich z. B. bei der Einwirkung einer siedenden 15%igen Lösung von Bleiacetat auf siedende 5%ige Natronlauge eine rotbraune Modifikation, und wenn an Stelle der 5%igen Lösung eine 50–60%ige Kalilauge verwendet wird, bildet sich das rote Oxyd. Diese Umwandlungen sind aus dem vorstehenden Schema ersichtlich.

Glasstone kommt auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen im Gegensatz zu anderen Autoren, die die beiden Arten von Bleioxyd als polymorphe Formen deuten, wobei die gelbe Form rhombisch und die rote tetragonal kristallisieren soll, zum Schluß, daß die gelbe Bleiglätte lediglich ein Agglomerat des roten Oxydes sei. Die von ihm untersuchte rote Form enthielt Teilchen in der Größe von 3–5 μ , die nach dem Erhitzen auf 700° die gelbe Bleiglätte bildeten, deren Teilchen größer, und zwar 10–20 μ groß sein sollen. Bei geringem Druck zerfallen jedoch diese in Teilchen, die kleiner sind als die ursprünglichen roten (0,7–1,5 μ), die rotbraune Form besteht aus Teilchen von 1–2 μ .

Dieser Anschauung gegenüber stehen die Untersuchungen von *Appelby* und *Reid*⁴⁾. Sie halten an den bereits erwähnten zwei polymorphen Formen fest auf Grund von Bestimmungen des spezifischen Gewichtes, das von ihnen für rotes Oxyd zu 9,27 und für gelbes zu 8,7 angegeben wird.

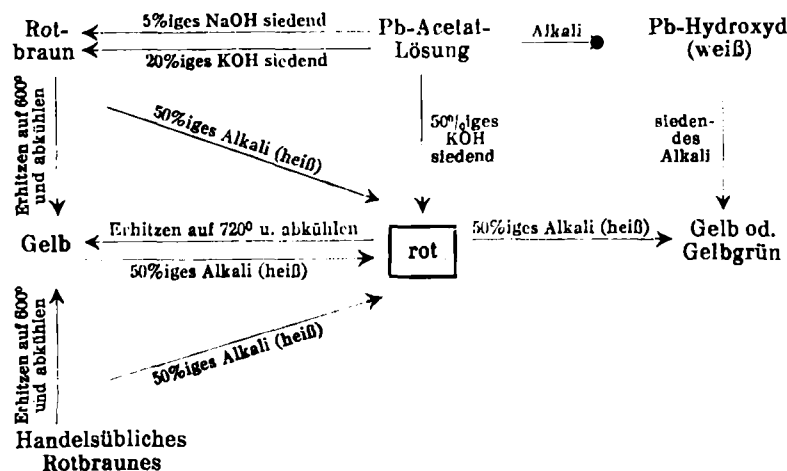
Die endgültige Entscheidung dieser Streitfrage erfolgte durch die röntgenologische Untersuchung von *Kohlschütter* und *Scherrer*⁵⁾. Der erstgenannte Forscher hat schon früher gemeinsam mit *Roesti*⁶⁾ die Herstellung der verschiedenen Bleioxyde

¹⁾ *Glasstone*, Journ. chem. Soc. London 119, 1689 [1921].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 2129 [1922].

³⁾ Helv. chim. Acta 7, 337 [1924].

⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1, 275 [1923].



¹⁾ Wissensch. Veröffentl. Siemens-Konzern 6, 150 [1927].

²⁾ Helv. chim. Acta 9, 1018 [1926]; 10, 140 [1927].

studiert. Nach diesen Untersuchungen soll sich gelbes Bleioxyd immer dann bilden, wenn es aus einem molekularen Verteilungsgrad, sei es aus Lösung oder aus Dampf, entsteht. Rotes Bleioxyd dagegen bildet sich auf dem Umwege über das feste Hydrat $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Kristallabbau oder einen anderen topochemischen Vorgang. Die röntgenologische Untersuchung hat nun ergeben, daß es sich bei gelbem und rotem Bleioxyd um wesensverschiedene, polymorphe Formen handelt, deren Umwandlungspunkt bei 587° liegt.

Beschreibung der verwendeten Bleioxyde.

Um die Versuche auf möglichst großer Basis aufzuziehen, wurden von uns die verschiedensten Bleioxyde verwendet. In der folgenden Zusammenstellung sind die bezüglichlichen Bezeichnungen und Darstellungsarten angegeben:

Bezeichnung	Farbe	Darstellungsart
Oxyd Nr. 1	gelbrot	Aus Bleiacetat mit überschüssigem Ammoniak. Glühen des Hydroxydes bei 250° .
„ Nr. 2	gelb	Aus Bleioxalat durch Glühen bei 500° .
„ Nr. 3	rot	Aus Bleioxalat durch Glühen bei 300 bis 330° .
„ Nr. 4	braungelb	Aus Bleiacetat, Ammoniak und Natronlauge. Glühen des Hydroxydes bei 250° .
„ Nr. 5	gelbbraun	Handelsbleiglätte.
„ Nr. 6	hellgelb	{ Sog. Tegoglätte der Firma Goldschmidt in Essen. Durch Oxydation von dampfförmigen Blei erhalten.
„ Nr. 7		

In den eingangs erwähnten Arbeiten von Feitknecht wird nachgewiesen, daß beim Erhärtungsvorgang von Magnesiaementen der Morphologie der verwendeten Oxyde eine wichtige Rolle zukommt. Von dieser Tatsache ausgehend, war es für uns daher die erste Aufgabe, nach Möglichkeiten zu suchen, um die zur Herstellung der verschiedenen Kitte verwendeten Bleioxyde besser zu kennzeichnen, als es in obiger Zusammenstellung durch die Farbe und die Art der Darstellung möglich war.

Die mikroskopische Untersuchung der verschiedenen in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bleioxyde ist in den Abb. 1 bis 7 festgehalten. Diese Bilder wurden dadurch erhalten, daß je eine beliebig ausgewählte Probe der 7 Oxyde auf einem Deckglas fein verteilt und dann bei 50facher Vergrößerung aufgenommen wurde. An Hand dieser Aufnahmen kann man feststellen, daß die einzelnen Oxyde sehr verschieden große Teilchen enthalten. Das rote Oxyd Nr. 3 zeigt eine verhältnismäßig große Gleichheit, wie es ja auch von Glasstone festgestellt worden ist. Die verschiedenen gelben Produkte hingegen enthalten, mit Ausnahme der beiden Tegoglätten, sehr verschieden geformte Anteile, die von dem eben erwähnten Forscher als Agglomerate angesprochen worden sind. Es scheint, daß es sich bei den größeren Teilchen um in der Hitze, bei der Umlagerung des Hydroxydes agglomerierte Formen handelt, die die wirkliche Größe der Teilchen nicht erkennen lassen.

Der mikroskopische Befund sollte noch durch eine ungefähre Größenbestimmung der einzelnen Bestandteile ergänzt werden, was mit Hilfe der Sedimentation zu erreichen versucht wurde. Die Pulver wurden zu diesem Zwecke so verwendet, wie sie angefallen sind,

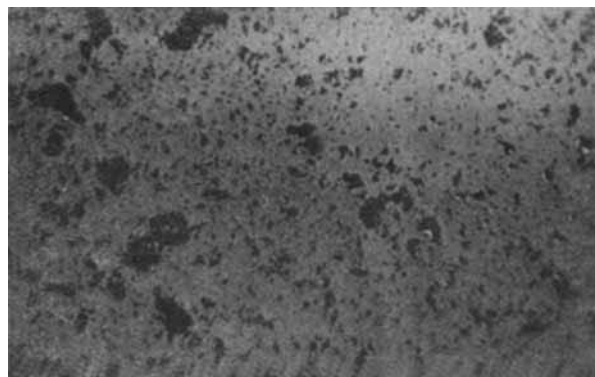


Abb. 2 Oxyd 2 $\times 50$

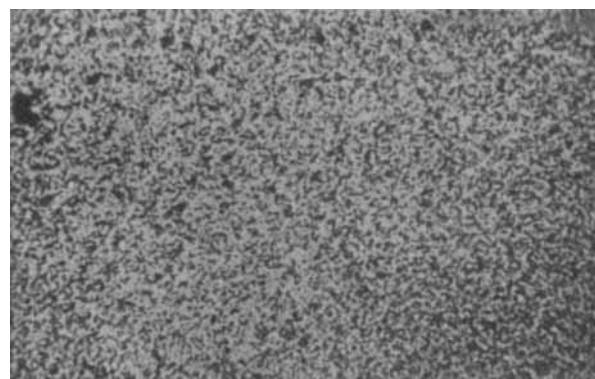


Abb. 3 Oxyd 3 $\times 50$

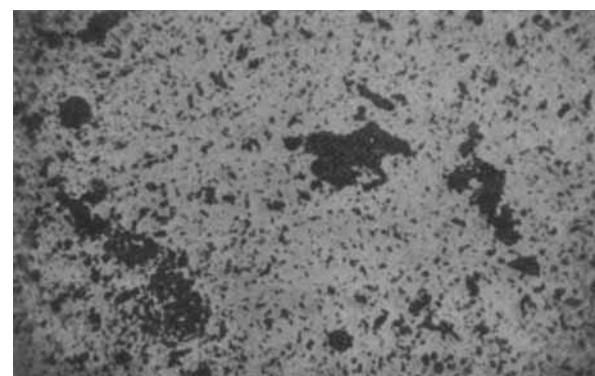


Abb. 4 Oxyd 4 $\times 50$

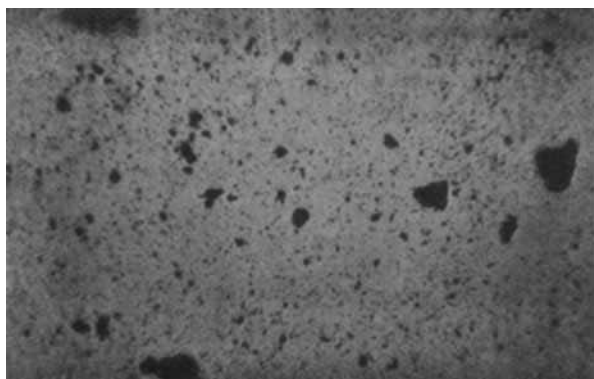


Abb. 1 Oxyd 1 $\times 50$

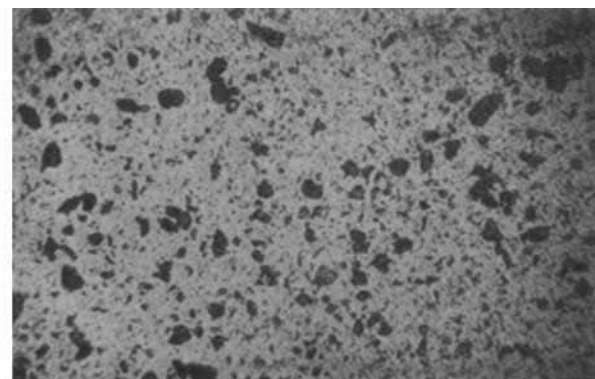


Abb. 5 Oxyd 5 $\times 50$

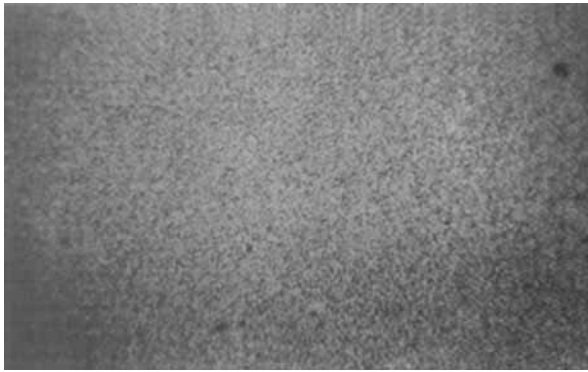


Abb. 6

Oxyd 6

× 50

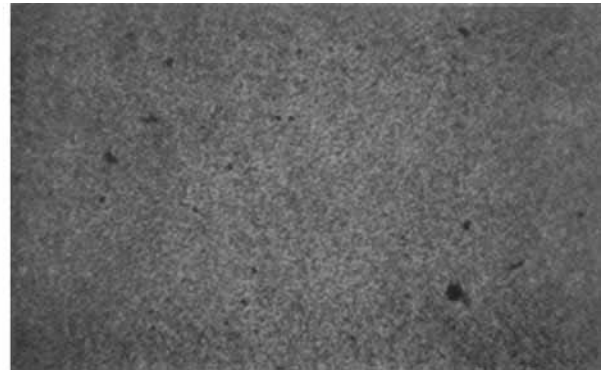
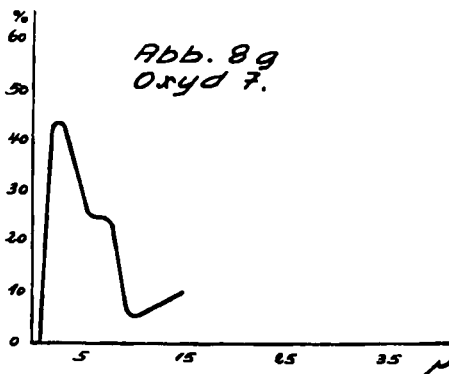
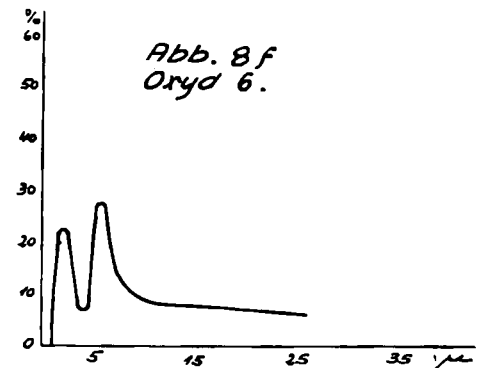
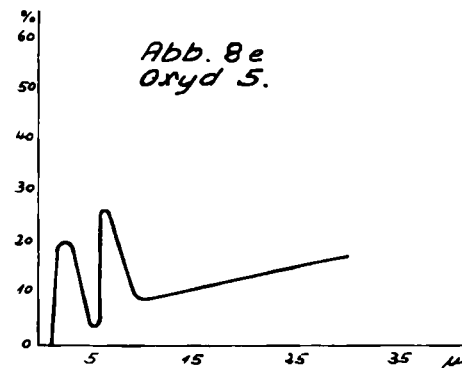
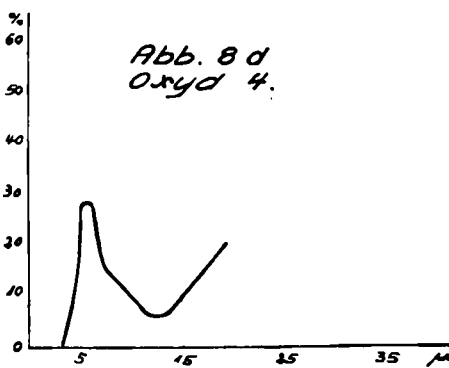
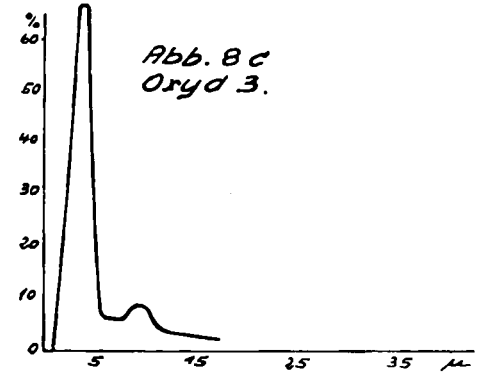
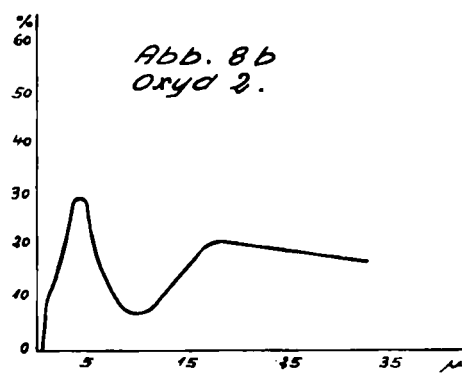
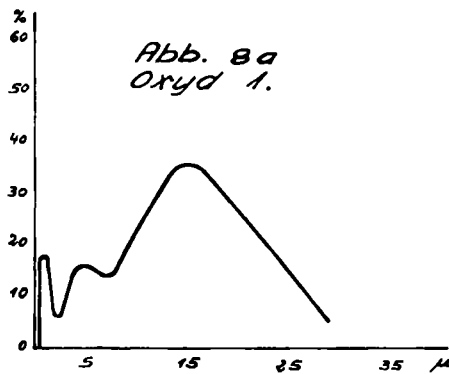


Abb. 7

Oxyd 7

× 50



nachdem sie vor der Durchführung der Untersuchung im Vakuum nach Möglichkeit entlüftet wurden. Diese Methode ist in neuerer Zeit verschiedentlich verwendet worden zur Kennzeichnung von Farbpigmenten⁷⁾. Als Dispersionsmittel wurde in unserem Falle immer Wasser verwendet. Die ungefähre Größe der Teilchen wurde nach den üblichen Methoden berechnet⁸⁾. Ich muß hier ausdrücklich betonen, daß wir auf diesem Wege nicht eine genaue Messung der Teilchengrößen durchführen wollten, sondern lediglich nach einer Vergleichsmöglichkeit der einzelnen Oxyde unter sich suchten. Die so erhaltenen Verteilungskurven sind in den Schaubildern

Abb. 8a—g zusammengestellt. In Übereinstimmung mit den mehrfach erwähnten Arbeiten von Glasstone ergibt sich, daß das rote Oxyd aus Teilchen zwischen 2 und 6 μ besteht, die verschiedenen gelben Oxyde enthalten zum großen Teil solche bis zu 30 μ . Von allen gelben Oxyden enthalten die beiden Tegglätten die feinsten Teilchen, was jedoch durch diese Art der Sedimentation nicht so sehr zum Ausdruck kommt, da sich wahrscheinlich während der Sedimentation größere Teile durch Zusammenballung bilden.

Zur Kennzeichnung der Feinheit von Pulvern wird auch vielfach der Quotient, Gewicht durch Volumen, verwendet. Als das „feinere“, feinteiligere Pulver wird dasjenige bezeichnet, das in diesem Falle einen kleineren Wert aufweist. Für unsere Oxyde wurde dieser Quotient aus dem Sedimentationsvolumen berechnet und ergab folgende Werte:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
	1,02	1,53	1,0	0,95	2,14	1,10	0,60

Für die Reaktion zwischen festem Bleioxyd und der flüssigen Phase, in unserem Falle Glycerin, ist nicht so sehr die Teilchengröße als vielmehr die aktive Oberfläche und deren Beschaffenheit maßgebend. Um diese Eigenschaften einigermaßen erfassen zu

7) Siehe Blom, Farbe u. Lack 25 [1927]; Farben-Ztg. 32 [1928].
8) Hebler, Kolloidchemische Technologie. Steinkopf 1927.

können, wurde wiederum eine Methode angewendet, die zur Kennzeichnung von Pigmenten in der Anstrichtechnik mit Erfolg verwendet wird. Es ist dies die Bestimmung der sogenannten Ölzahl⁹⁾. Unter der Ölzahl 1 versteht man diejenige Anzahl Kubikzentimeter entflocktes Leinöl, die zur Bildung einer eben zusammenhängenden Paste von 100 g Pigment nötig sind. Bei der Bestimmung der Ölzahl ist es erforderlich, daß das Leinöl innig mit dem Bleioxyd verrieben wird. Durch diese Behandlung werden natürlich die größeren Teilchen zerstört, und es ergeben sich daher Werte, die mit denen der Sedimentation nicht mehr übereinstimmen, da dort die agglomerierten Teilchen als solche bestimmt werden. Für unsere Oxyde ergaben sich folgende Ölzahlen:

	Nr. 1	2	3	4	5	6	7
Ölzahl 1	13,5	7,5	12,2	12,5	6	11,0	17,0
Quotient G/V	1,02	1,53	1,0	0,95	2,14	1,15	0,6

Zum Vergleich sind noch die oben mitgeteilten Werte des Quotienten Gewicht/Volumen hinzugefügt. Es zeigt sich, daß dieser bereits einen besseren Vergleich mit der Ölzahl zuläßt als die Verteilungskurve, die die Teilchengröße angibt. Je niedriger die Ölzahl, um so größer der Quotient, mit anderen Worten, um so kleiner die aktive Oberfläche. Aus diesem Vergleich können wir schon feststellen, daß der obenerwähnte Zusammenhang zwischen Oberfläche und Reaktionsfähigkeit auch hier bestehen muß.

Die Eigenschaften der Oxyde wurden weiter untersucht durch die Fähigkeit zur Seifen- und Glyceridbildung¹⁰⁾. Die Seifenbildung wurde in der Art bestimmt, daß die verschiedenen Bleioxyde auf einem Objektträger mit reiner Ölsäure angerieben und nach 48 Stunden Einwirkungsdauer unter dem Mikroskop beobachtet wurden. Die sich bildenden Bleiseifen sind optisch aktiv und daher im polarisierten Licht sehr gut sichtbar. In Abb. 9a und 9b sind zwei solche Aufnahmen im polari-

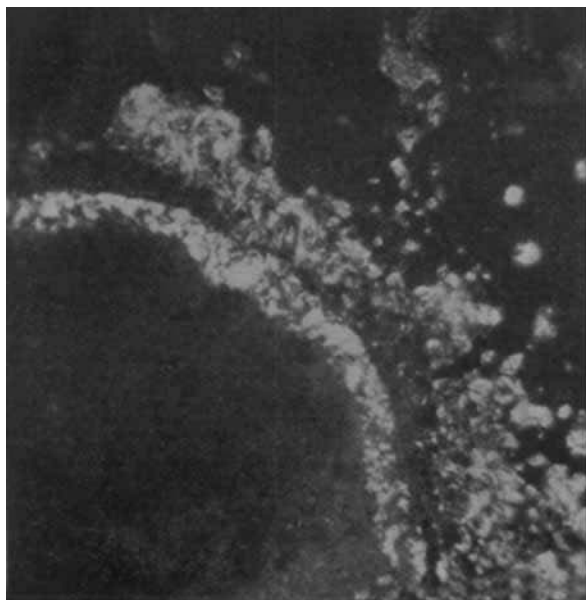


Abb. 9a

× 50

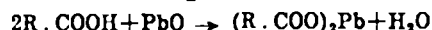
sierten Licht bei 50facher Vergrößerung gezeigt. Digg s und C a m p b e l l¹¹⁾ haben in neuester Zeit nachweisen

⁹⁾ Gardner, Farben-Ztg. 32, 1313 [1927]. Blom, loc. cit.

¹⁰⁾ Über die Seifenbildung von Pigmenten mit Leinölsäuren siehe die schon erwähnte Literatur von Blom u. Gardner, ferner Ragg, Vom Rost- und Eisenschutz. Deutsche Verlagsgesellschaft, 1928.

¹¹⁾ Ind. Engin. Chem. 20, 828 [1928].

können, daß bei Verwendung von Ölsäure mit Bleioxyd sich die Bleiseife nach folgender Formel bildet:



währenddem die Reaktion mit Neutralfett verwickelter verläuft; daher wurde bei unseren Versuchen reine Öl-

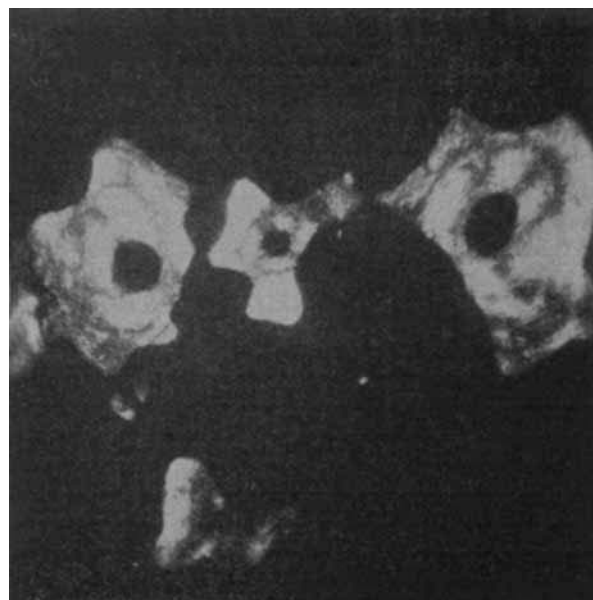


Abb. 9b

× 50

säure verwendet. Es ergibt sich auch in diesem Falle, daß die Oxyde mit der größeren Ölzahl rascher Bleiseifen zu bilden vermögen. Um nun den direkten Vergleich mit den später zu beschreibenden Bleioxyd-Glycerinkitten zu haben, wurde auch die Bildung von Glyceriden untersucht, ohne jedoch auf die Einzelheiten der Reaktion selbst und der entstehenden Reaktionsprodukte einzugehen. Die Bleioxyde wurden zu diesem

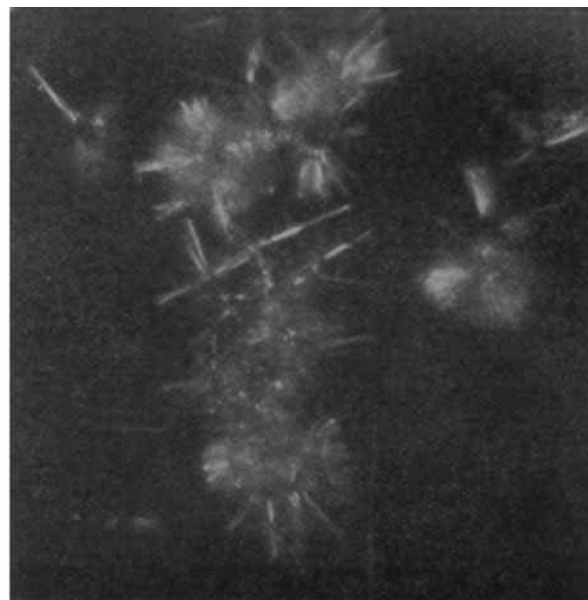


Abb. 10

× 650

Zwecke mit chemisch reinem Glycerin, das 15% Wasser enthält, auf dem Objektträger zusammengebracht und der Fortgang der Reaktion im Mikroskop verfolgt. Die entstehenden feinnadeligen Glyceride sind auch optisch aktiv, so daß sich der Vorgang im polarisierten Licht sehr gut verfolgen läßt. In Abb. 10 ist eine Aufnahme von optisch aktiven Glycerinbleiverbindungen, wie sie bei diesem Vorgehen erhalten wurden, gezeigt. Die

vorhin mitgeteilte Erfahrung bei der Bildung von Bleiseifen konnte auch durch diese Versuche bestätigt werden: Die Reaktionsfähigkeit steigt wiederum mit der größeren Oberfläche.

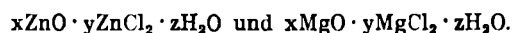
Zur Kennzeichnung der zur Kittherstellung von uns verwendeten sieben verschiedenen Arten von Bleioxyd können wir auf Grund obiger Mitteilungen folgendes festhalten:

In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Glasstone hat sich gezeigt, daß das rote Bleioxyd sehr einheitlich ist, und daß die Größe der Hauptmenge der Teilchen zwischen 2 und 6 μ liegt. Die gelben Oxyde können sehr verschieden große Teilchen enthalten, die bis zu 35 μ hinaufreichen können. Diese zerfallen aber sehr leicht durch Reiben in kleinere Teilchen, die, wie die Bestimmung der Ölzahl zeigt, zum Großteil sogar kleiner sind als die Teilchen des roten Oxydes. Die Reaktionsfähigkeit ist jedoch von der Größe nur bedingt abhängig, vielmehr ist es die aktive Oberfläche, die einen Einfluß ausübt. Die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Oxyde wurde bestimmt durch Messung der Ölzahl, der Seifen- und Glyceridbildungsfähigkeit. Das gelbe Oxyd Nr. 2 und die Handelsbleiglätte 5 ließen sich durch das Anreiben der Ölpaste nicht mehr zerkleinern und wiesen dementsprechend auch die kleinsten Ölzahlen und die geringste Reaktionsfähigkeit auf. Das hochdisperse Oxyd 7 war am aktivsten.

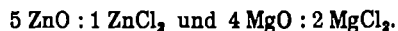
Nachdem durch diese Untersuchungen das eine der Ausgangsmaterialien zur Kittherstellung einigermaßen gekennzeichnet war, konnte zur Untersuchung der Kittbildung übergegangen werden.

Untersuchung der einzelnen Kitten.

Schon bei der praktischen Verwendung der Bleiglätte-Glycerinkitte hat es sich gezeigt, daß es nur gewisse Mischungsverhältnisse sind, in denen die beiden Komponenten zusammengebracht werden müssen, damit überhaupt ein einigermaßen harter Kitt entsteht. So sind denn auch heute dem Praktiker einige empirische Rezepte für die Zusammensetzung der Kitten bekannt, ohne genauere Kenntnis der Reaktionsbedingungen. In den Arbeiten von Nagel und Größ über Zinkoxyd-Zinkchlorid- und Magnesiumoxyd-Magnesiumchlorid-Kitte wurde zum ersten Male für diese beiden Systeme die Abhängigkeit der mechanischen Festigkeit und der Abbindezeit von den Mischungsverhältnissen untersucht. Sowohl für die zinkhaltigen als auch für die magnesiumhaltigen Kitten ließen sich einwandfrei bestimmte Maxima für die Festigkeit feststellen. Die beiden Autoren nehmen an, daß sich dabei chemische Verbindungen bilden, die z. B. folgende allgemeine Formeln aufweisen:



Die größten Festigkeiten sind dabei vorhanden bei den Verhältnissen



Auf Grund der Versuchsergebnisse dieser Autoren mußten wir uns in erster Linie mit der Frage der Mischungsverhältnisse von Bleiglätte und Glycerin für unsere Kittmischungen befassen. Die Festigkeitswerte der einzelnen Mischungen wurden in einer Apparatur ermittelt, die wir uns schon vor Erscheinen der obenerwähnten Arbeit zusammengestellt und nachträglich modifiziert haben, um vergleichbare Versuchsergebnisse zu erhalten.

Das Gerät, mit dem die Abbindezeit und die Kittfestigkeit bestimmt wurden, ist sehr einfach gebaut. In einen Stahlklotz von gegebenem Durchmesser und bestimmter Dicke wurden am Rande 10 Löcher gebohrt von je 10 mm Durchmesser

und 20 mm Tiefe. Diese Löcher wurden mit Kittmasse vollgestrichen. Dann wurde je ein mit einer Marke versehener Stift von 8 mm Durchmesser 19 mm tief in je ein Loch eingesetzt. Als Kittschichtdicke ergibt sich am Boden und an den Wänden je 1 mm. Abb. 11 zeigt die Anordnung schematisch.

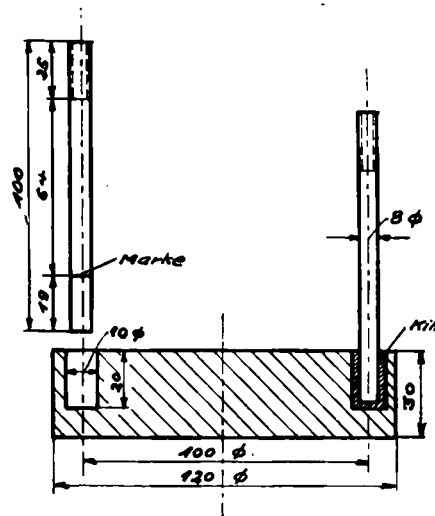


Abb. 11

Am oberen freien Ende der Stifte ist ein Gewinde angebracht, und man schraubt dort eine einfache Haltevorrichtung auf, die in die Klemmbanken einer gewöhnlichen Amslerschen Zerreißmaschine hineinpaßt. Abb. 12 zeigt die Anordnung der ganzen Apparatur fertig zum Versuch. Abb. 13 läßt die Einzelheiten noch etwas deutlicher erkennen. Die Eignung dieser Anordnung wurde durch eine große Reihe

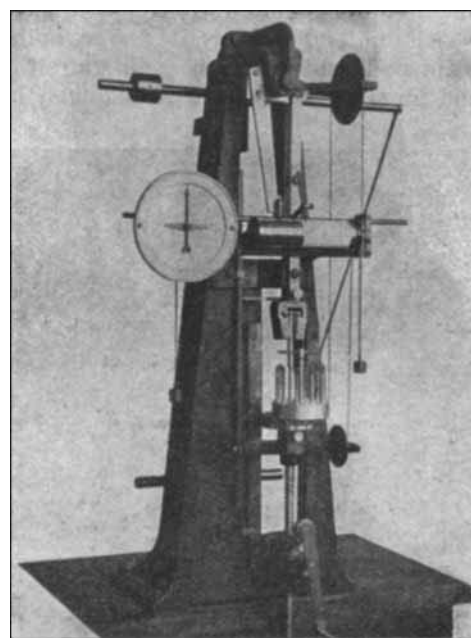


Abb. 12

von Vorversuchen ermittelt. Es hat sich im Verlaufe der Untersuchungen gezeigt, daß in den so erhaltenen Festigkeitswerten bzw. Ausreißwerten wohl Streuungen vorhanden sind; diese können aber vernachlässigt werden, weil man eindeutige Resultate erhält, wenn man die Gesamtheit der Meßergebnisse berücksichtigt.

Bei unseren Untersuchungen gingen wir so vor, daß die verschiedensten Mischungsverhältnisse verfolgt wurden, vorerst immer mit der gleichen Glycerinkonzentration (85% Glycerin, chemisch rein) und nach der gleichen Abbindezeit (40 Stunden). Auch bei den Bleiglätte-Glycerinkitten ergaben sich einwandfrei bestimmte gün-

stigste Mischungsverhältnisse. Ausgehend von der Annahme, daß sich zwischen Glycerin und Bleiglätte irgendwelche chemische Verbindungen bilden, wurden die Mischungen in molaren Verhältnissen angesetzt. Die im folgenden in der Arbeit angegebenen Festigkeitswerte sind immer Mittelwerte aus den Ergebnissen von min-

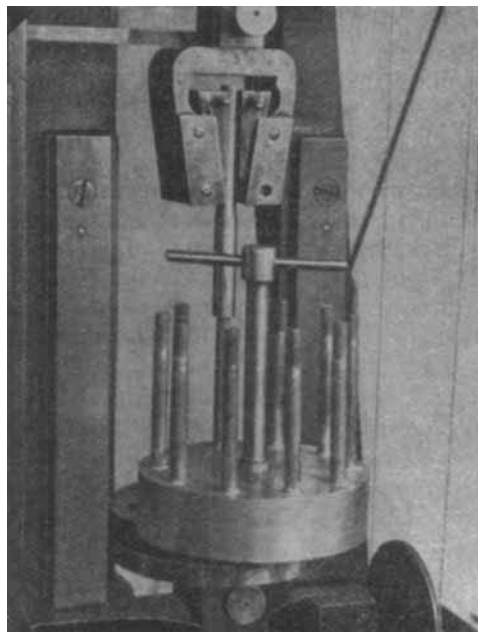


Abb. 13

destens zehn Ausreißversuchen. Aus Tabelle 1 sind die Werte der verschiedenen Mischungen ersichtlich.

Tabelle 1.

Ausreißfestigkeit in Kilogramm nach 40 Std. Abbindezeit.

Oxyd-Nr.	Mischungsverhältnis PbO : Glycerin			
	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2
1	—	189	76	2
2	—	119	30	4
3	—	227	32	2
4	—	242	114	3
5	286	153	89	2
6	—	—	163	15
7	—	—	232	26

Die Mischung 3PbO : 1 Glycerin war bei den meisten Oxyden nicht mehr zu messen, da die Erstarrung der Masse sofort, d. h. schon beim Anreiben erfolgte. Damit haben diese Kite für die Praxis auch keine Bedeutung. Nur bei Kitt 5 war es möglich, die Mischung 3 : 1 einwandfrei zu messen. Bei den hochdispersen Tegoglätten 6 und 7 war es sogar aus dem gleichen Grunde nicht möglich, die Mischung 2PbO : 1 Glycerin zu bestimmen; dagegen fällt auf, daß bei diesen beiden Sorten die Werte für 1PbO : 1 Glycerin verhältnismäßig hoch sind. Die Mischung 1PbO : 2 Glycerin ergab keine brauchbaren Werte mit Ausnahme der beiden Tegoglätten, bei denen allein noch eine meßbare Ausreißfestigkeit festzustellen war. Es ist wohl an dieser Stelle von Interesse, auf Grund der früheren Mitteilung, noch einmal auf die mehrfach erwähnte Ölzahl zurückzukommen. Es zeigen sich, wie aus den untenstehenden Zahlen hervorgeht, interessante Parallelen zwischen den Ausreißfestigkeiten der günstigsten Kittmischungen und den Ölzahlen.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Ölzahl	13,5	7,5	12,2	12,5	6	11,0	17,0
Ausreißfest.							
2 PbO : 1 Glyc.	189	119	227	242	153	—	—
1 PbO : 1 Glyc.	—	—	—	—	—	163	232

Aus Abb. 14 sind die Verhältnisse ebenfalls ersichtlich.

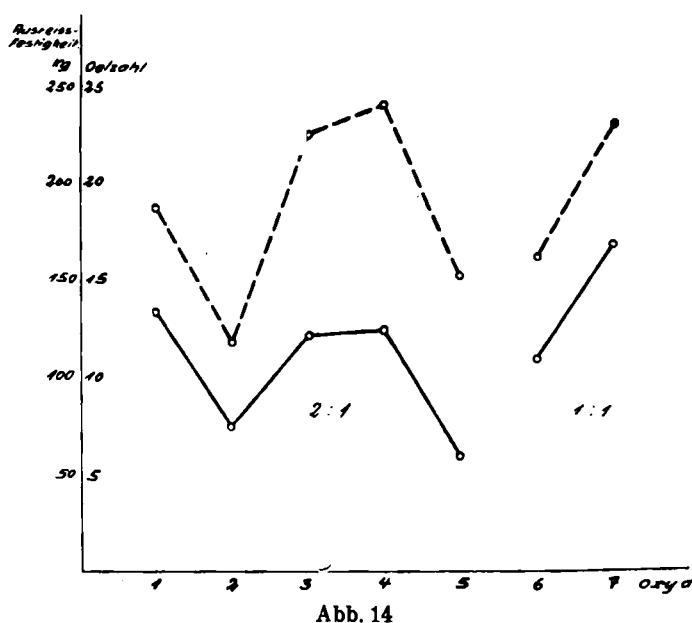


Abb. 14

Bei den Oxyden 1—5, deren günstigste Verhältnisse allgemein bei 2PbO : 1 Glycerin liegen, ergeben diejenigen mit den niedrigeren Ölzahlen auch die ungünstigsten Werte für die Ausreißfestigkeit. Bei den dispersen Tegoglätten sind die besten Mischungsverhältnisse 1 : 1, aber auch da entspricht der höheren Ölzahl die höhere Festigkeit. Obschon ein gewisser Vergleich möglich ist, so wäre es, glaube ich, doch unzulässig, auf Grund der Ölzahl allein Schlüsse auf die Kittbildungsfähigkeit eines Oxydes zu ziehen. Am besten ist das ja zu beweisen an Hand der erwähnten Tegoglätten.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die günstigsten Mischungsverhältnisse für die einzelnen Oxyde die folgenden sind:

Oxyd 1	2PbO : 1 Glycerin
" 2	2PbO : 1 Glycerin
" 3	2PbO : 1 Glycerin
" 4	2PbO : 1 Glycerin
" 5	3PbO : 1 Glycerin
" 6	1PbO : 1 Glycerin
" 7	1PbO : 1 Glycerin

Für die weiteren Versuche wurden denn auch diese Mischungen allein verwendet. Dadurch, daß wir sieben verschiedene Bleioxyde zur Herstellung der Kite verwendet haben, waren von dieser Seite aus verschiedene Möglichkeiten gegeben, und es mußte daher auch der Einfluß der anderen Komponente, nämlich des Glycerins, genauer studiert werden. Zu diesem Zwecke wurden Versuchsreihen mit den oben erwähnten besten Mischungen durchgeführt, wobei das Glycerin verschiedene Wassergehalte aufwies. Normalerweise wurde eine 85%ige Glycerinlösung verwendet, und von dieser sind wir daher auch ausgegangen. Daneben benutzten wir chemisch reines Glycerin mit einem Gehalt von 97%, von 75% und 65% Glycerin. In Tabelle 2 sind die mit diesen Lösungen erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 2.

Ausreißfestigkeit in Kilogramm nach 40 Std. Abbindezeit.

Oxyd-Nr.	PbO : Glycerin	Wassergehalt des Glycerins		
		3%	25%	35%
1	2 : 1	202	182	103
2	2 : 1	89	75	46
3	2 : 1	100	138	62
4	2 : 1	232	176	95
5	3 : 1	215	132	91
6	1 : 1	95	155	111
7	1 : 1	82	164	124

In graphischer Darstellung sind diese Ergebnisse in Abb. 15 enthalten.

Die Veränderung des Wassergehaltes im Glycerin bedingt einige sehr interessante Erscheinungen. Bei 97%igem Glycerin sind die Werte eines Teiles der Kiste, nämlich diejenigen, die mit Oxyd 1, 2, 4 und 5 hergestellt worden sind, praktisch geblieben wie beim 85%igen Glycerin. Dagegen ist sehr auffallend, daß der Kitt aus Oxyd 3 und diejenigen aus 6 und 7 sehr schlechte Eigenschaften aufweisen. Bei 25% Wassergehalt im Glycerin gehen die Festigkeitswerte gegenüber dem 15%igen durchgehend etwas zurück. Dagegen sind im Vergleich mit den Werten des 3% Wasser enthaltenden Glycerins die Festigkeiten der Kiste mit 6 und 7 wieder wesentlich besser geworden. Beim größten Wassergehalt, d. h. also bei 35%, sind alle Festigkeitswerte sehr schlecht. Am günstigsten sind diejenigen der Kiste 6 und 7.

Daraus ergibt sich, daß ein Wassergehalt von 15% im Glycerin in bezug auf die Haft- und Ausreißfestigkeit im allgemeinen die besten Werte liefert. Ein bestimmter Wasserzusatz für die richtige Erhärtung des Kittes

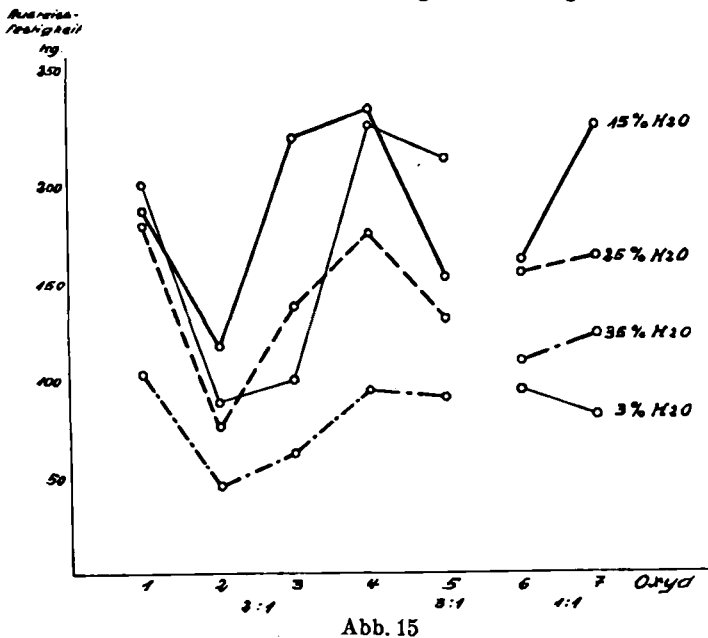


Abb. 15

ist also erforderlich. Aus dem Verhalten der beiden Tegoglätten läßt sich sogar vermuten, daß die Bleioxyde zuerst Wasser anlagern und sich dabei hydratisieren und erst nachher die Glyceridbildung erfolgen kann. Es wäre in diesem Falle anzunehmen, daß ein Wassergehalt von 3% zur Auslösung dieser Reaktion bei den Tegoglätten ungenügend ist und damit die schlechten Festigkeitswerte eine Erklärung finden würden.

Nachdem der Einfluß des Wassergehaltes bei der Kittherstellung erkannt war, lag es nahe, zu verfolgen, welche Rolle die Luftfeuchtigkeit beim Erhärten solcher Kiste spielen kann. In dieser Richtung wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, und zwar so, daß man die verschiedenen Kiste in der günstigsten Zusammensetzung hergestellt und in einer Atmosphäre von 100% relativer Luftfeuchtigkeit abbinden ließ. Dabei ergaben sich folgende Werte (zum Vergleich sind noch diejenigen in gewöhnlicher Zimmerluft angeführt):

	Nr. 1	2	3	4	5	6	7
Zimmerluft	189	119	227	242	286	163	232
100% relat.							
Luftfeuchtigk.	177	114	156	280	253	—	240

Für die praktische Herstellung kann aus diesen Werten geschlossen werden, daß die Luftfeuchtigkeit für die

Erhärtung und die Festigkeit der Kiste keine Rolle spielt. Nur bei Nr. 3 ist eine wesentliche Erniedrigung in feuchter Atmosphäre festzustellen, die andern Werte liegen alle innerhalb der Methodenfehler. Ob also Bleiglätte-Glycerinmischungen bei feuchtem oder trockenem Wetter angemacht und verarbeitet werden, hat für die Festigkeit der Kittstelle keine Bedeutung, wenn das Glycerin, das verwendet wird, den richtigen Wassergehalt aufweist.

Im Betriebe können gelegentlich Verkittungen beobachtet werden, die an der Oberfläche eine weiße, krümelige Ausscheidung besitzen, die sehr leicht weggeschwemmt werden kann. Die chemische Untersuchung solcher Massen ergab, daß es sich dabei um Bleicarbonat, unter Umständen basisches Bleicarbonat, handelt. Dieses muß sich durch den Einfluß der in der Luft enthaltenen Kohlensäure bilden können. Die im folgenden zu besprechende Versuchsreihe sollte darüber Aufschluß geben, inwieweit Kohlendioxyd im-

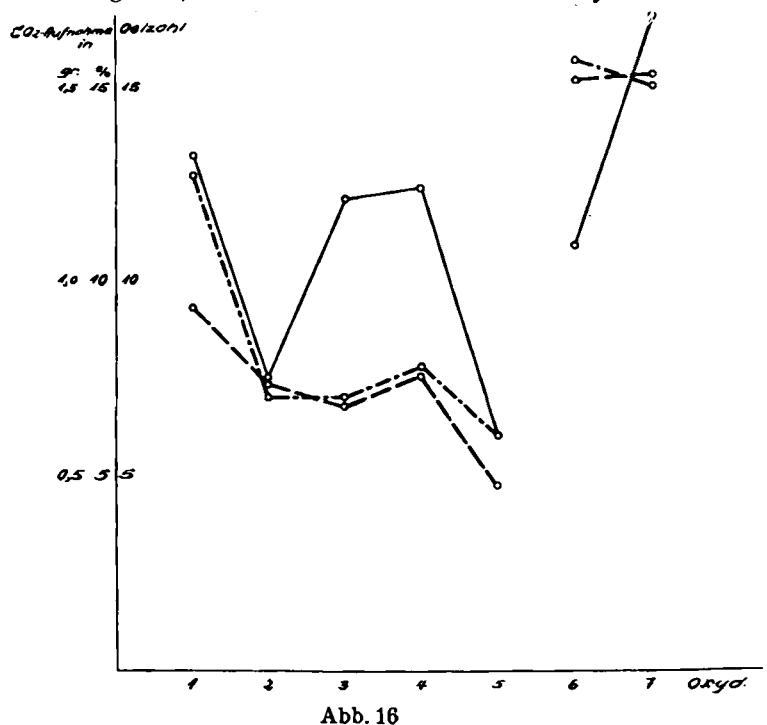


Abb. 16

stande ist, freie Kittoberflächen zu zerstören. Aus den zur Verfügung stehenden Oxyden wurden Kiste hergestellt, in Ringe von etwa 50 mm Durchmesser, etwa 10 mm Höhe bei einer freien Oberfläche von ungefähr 12 qcm eingespachtelt und oberflächlich gut geglättet. Nach dem Erhärten dieser Proben wurden sie in einem Exsikkator in trockener Luft unter Durchleiten von Kohlendioxyd während mehrerer Tage aufbewahrt. Nach 10 bzw. 20 Tagen wurden die Proben gewogen und Gewichtszunahme als % CO₂ berechnet. Als Ergänzung dieser Bestimmungen wurde von den gleichen Proben nach 20tägiger Einwirkung von Kohlendioxyd die oberste Schicht vorsichtig entfernt und der Kohlensäuregehalt darin quantitativ bestimmt. Auf diesem Wege kamen wir zu folgenden Werten:

Oxyd-Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Verhältnis PbO : Glyc.	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	3 : 1	1 : 1	1 : 1
CO ₂ -Aufnahme nach 20 Tagen in g	0,94	0,74	0,69	0,77	0,48	1,53	1,55
CO ₂ -Gehalt d. obersten Schicht in %	12,9	7,1	7,1	7,9	6	15,9	15,2

Die schon mehrfach zum Vergleich herbeigezogenen Ölzahlen sind in Abb. 16 mit den Werten über die

CO₂-Aufnahme zusammengestellt. Es zeigt sich bei einigen Oxyden eine gute Übereinstimmung in den Kurven. Theoretisch läßt sich aus diesem Ergebnis der Schluß ziehen, daß die feineren, dispersen Bleioxyde, also diejenigen, mit den größten Ölzahlen, wahrscheinlich ein lockereres oder poröseres Gefüge haben, was den Zutritt der Kohlensäure begünstigt. Diejenigen Kite, die aus den Oxyden mit niedrigsten Ölzahlen hergestellt sind, nehmen am wenigsten das Kohlendioxyd auf. Aus der Reihe heraus fallen allerdings die Proben 3 und 4, wobei jedoch betont werden muß, daß die CO₂-Bestimmung nicht ganz fehlerlos durchzuführen ist.

jenigen von 17 b. Im Gegensatz zu diesem hat der mit Oxyd 6 hergestellte Kitt ein eigenartig verschwommenes Gefüge mit nur wenigen angedeuteten Kristalliten. Gerade dieser Kitt ist aber sehr aufnahmefähig für Kohlendioxyd.

Schon früher hat Meyer¹²⁾ Untersuchungen veröffentlicht über die Härteprüfung von Isoliermaterialien. Er hat festgestellt, daß es unmöglich ist, irgendeine der üblichen Härteprüfmethoden für diesen Zweck zu verwenden, und hat daher vorgeschlagen, an Stelle von Kugeln oder Spitzen einen Druckstempel von 9,5 mm Durchmesser aus gehärtetem Stahl zu ver-

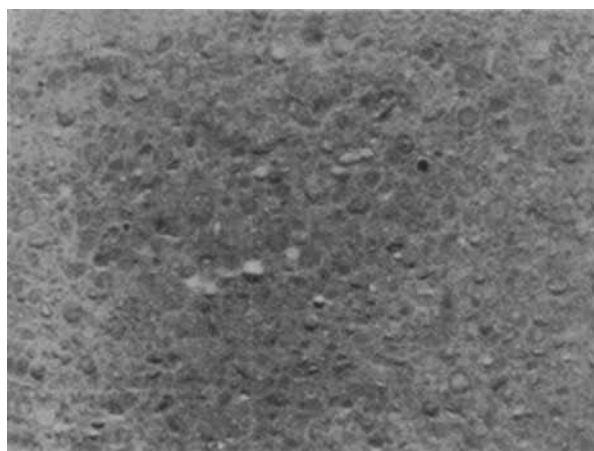


Abb. 17a Oxyd 3 × 10

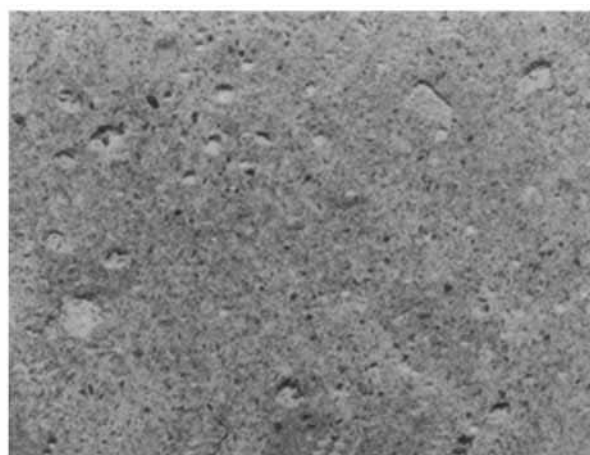


Abb. 17c Oxyd 5 × 10

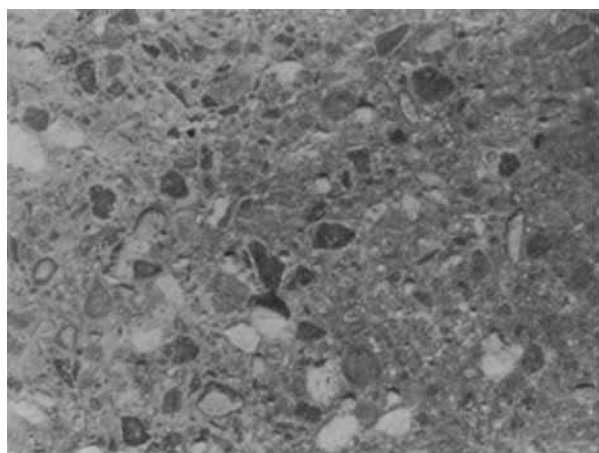


Abb. 17b Oxyd 4 × 10

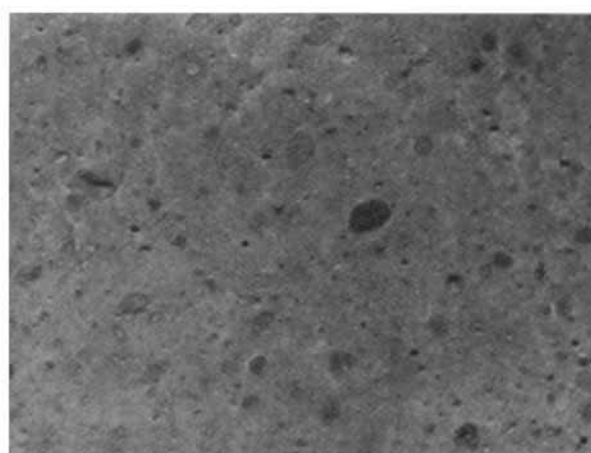


Abb. 17d Oxyd 6 × 10

Dieses Verhalten konnte auch auf einem anderen Wege nachgeprüft werden, und zwar durch die Stempeldruckprobe. Eine Bestimmung der Härte der Kite mit Hilfe der Brinellschen oder einer andern ähnlichen Prüfmethode war infolge des ungleichmäßigen Gefüges unmöglich. In den Abb. 17 a bis d sind einige solcher Gefüge in 10facher Vergrößerung wiedergegeben. Wir ersehen daraus, daß die einzelnen Kite sehr verschieden aufgebaut sind: Die größten Unterschiede im Gefüge treffen wir beim Kitt aus Oxyd 4 (17 b) an. In diesem Bilde sieht man eine große Zahl verschiedenartig scharf umgrenzter Kristallite. In bezug auf die CO₂-Aufnahme verhält sich dieser Kitt besser, als sich aus der Ölzahl vermuten ließe, was wohl mit dem Gefüge in Zusammenhang gebracht werden kann. Das Bild 17 c ist die mit Oxyd 5 hergestellte Probe. Das Gefüge ist geschlossen, allerdings durchsetzt von einigen Kristalliten. Das Gefüge 17 a weist auch wieder verschiedene Bestandteile auf, die aber kleiner sind als die-

wenden. Diese Methode hat sich für unsere Untersuchungen sehr gut bewährt. Im Martensapparat wurde die Kugel durch einen Stempel mit den angegebenen Dimensionen ersetzt und bei einem bestimmten Druck von 400 kg die Eindringtiefe in den einzelnen Kittproben bestimmt. Abb. 18 veranschaulicht das Verhalten unserer Kite bei dieser Probe. Die Prüfungen wurden über 20 Tage ausgedehnt. Die Proben wurden in möglichst kohlenstofffreier Atmosphäre gelagert. Bei dieser Untersuchung lassen sich wiederum die Kite in zwei voneinander im Verhalten stark abweichende Gruppen unterscheiden: Die Mischungen aus den Oxyden 1 bis 5 sind wesentlich härter und steigern im Verlaufe der Zeit ihre Härte eher noch etwas. Auffallend ist die bei fast allen zu beobachtende Erweichung zur Zeit des vierten Prüftages. Es muß angenommen werden, daß sich beim Abbinden irgendwelche Vorgänge abspielen,

¹²⁾ Elektrotechn. Ztschr. 42, 1285 [1922].

die diese Erscheinung verursachen, für das Verhalten des Kittes im Betriebe aber keine Bedeutung haben. Grundsätzlich verschieden verhalten sich die Kitten aus den Oxyden 6 und 7. Nr. 7 war bei einer Belastung von

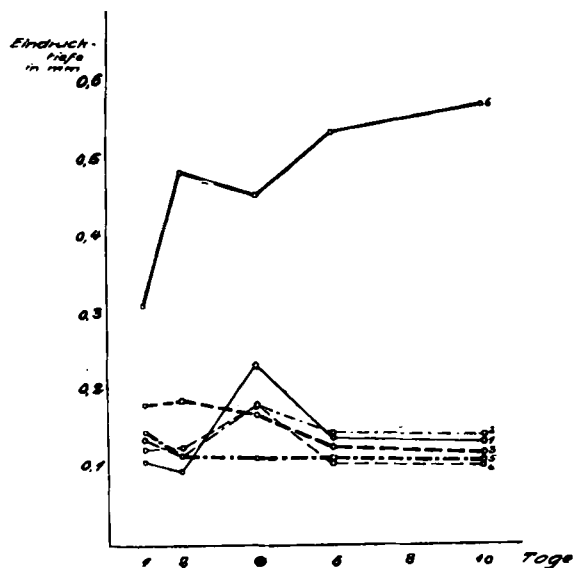


Abb. 18

400 kg überhaupt nicht mehr zu prüfen, die Eindrücke waren schon bei einer Belastung von 290 kg größer als 0,6 mm. Die schon oben ausgesprochene Vermutung, daß diese Kitten poröser seien, scheint auch hier wieder eine Bestätigung zu finden, sie sind schon im Anfange viel weicher als alle übrigen und werden im Laufe der Zeit immer weicher. Aus diesen Ergebnissen und den entsprechenden Festigkeiten muß geschlossen werden, daß es sich bei der Bildung von Kitten aus Bleioxyden und Glycerin nicht um eine reine Glyceridbildung und damit Kristallisation der Masse handelt, sondern daß noch andere Vorgänge die Abbindeung begleiten. In diesem Zusammenhange ist auch wieder auf die früher schon erwähnte Hydratbildung der Bleioxyde hinzuweisen. Erst nach diesem Vorgange ist mit einer Glyceridbildung zu rechnen. Dabei bilden sich aber nicht etwa einfache Verbindungen wie im Falle der Magnesia- und Zinkoxydzemente, sondern es bilden sich wahrscheinlich komplizierte Aggregate, auch Aggregationen genannt, bei denen nicht nur die reinen Valenzkräfte, sondern auch sogenannte Micellarkräfte und Assoziationskräfte eine ausschlaggebende Rolle spielen. Auf diesem Wege ließen sich dann auch die Erscheinungen der hohen Plastizität bei der Druckprobe und die zugleich hohe Festigkeit bei der Ausreißprobe erklären. Da diese Aggregationen noch von Wasserhüllen (Solvatbildung) umgeben sein können, so ist wohl auch das Verhalten in der Kohlensäureatmosphäre erklärlich.

Für die Praxis ist es von Bedeutung, zu wissen, wie rasch ein gegebener Kitt abbinde, d. h. seine maximale Festigkeit aufweist. In diesem Zusammenhange wurden daher einige Versuchsreihen durchgeführt mit Kittmischungen, wie wir sie oben beschrieben haben. Die Ausreißfestigkeiten wurden nach 2, 5, 10 und 20 Stunden bestimmt. Die schon mitgeteilten Werte für 40 Stunden sind früher angegeben worden, und die Tabelle 3 enthält dementsprechend nur diejenigen bis 20 Stunden. Die Kitten wurden, entsprechend früheren Erfahrungen, mit 85%igem Glycerin hergestellt.

Die Erhärtung erfolgt bei den günstigen Mischungsverhältnissen sehr rasch. Nach 20 Stunden ist in allen untersuchten Fällen die höchste Festigkeit erreicht. Für

weitere Untersuchungen auf dem Gebiete der Kittfestigkeiten empfiehlt es sich, nur Abbindezeiten von dieser Größenordnung zu wählen, es sei denn, daß die Einzeltvorgänge am Anfange der Reaktion genauer studiert werden sollen.

Tabelle 3.

Oxyd-Nr.	Abbindezeit in Std.	Verhältnis PbO : Glycerin		
		3 : 1	2 : 1	1 : 1
1	2	—	173	24
	5	—	193	50
	10	—	204	86
	20	—	204	86
2	2	—	88	22
	5	—	103	25
	10	—	116	25
	20	—	120	31
3	2	—	97	3
	5	—	115	11
	10	—	196	25
	20	—	196	33
4	2	—	203	37
	5	—	225	64
	10	—	225	69
	20	—	240	128
5	2	206	54	7
	5	220	142	34
	10	225	142	34
	20	271	175	60
6	2	—	—	129
	5	—	—	147
	10	—	—	192
	20	—	—	192
7	2	—	—	128
	5	—	—	144
	10	—	—	168
	20	—	—	215

Als Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen kann folgendes festgehalten werden:

Die Bildung eines einwandfreien Bleiglätte-Glycerinkittes ist in hohem Maße abhängig von den Ausgangsmaterialien Bleioxyd und Glycerin. Zur Beurteilung eines Bleioxydes auf seine Eignung bzw. Reaktionsfähigkeit ist die Sedimentationsanalyse, die die Teilchengröße angeben soll, nicht brauchbar. Es kommt für die Aktivität nicht so sehr auf die Teilchengröße als vielmehr auf die reaktionsfähige Oberfläche der Oxyde an. Einen besseren Anhaltspunkt gibt der Quotient Gewicht/Sedimentationsvolumen. Zur Ermittlung der Oberfläche der Gesamtheit der Teilchen ist die Ölzahl verhältnismäßig gut geeignet. So lassen sich Beziehungen feststellen zwischen diesem Wert und der Ausreißfestigkeit. Die Bildung der Kitten ist aber auch abhängig vom Wassergehalt des verwendeten Glycerins. Zur Erzeugung guter Kitten soll es ungefähr 15% Wasser enthalten. Im Gegensatz zu den Zinkoxyd- und Magnesiumoxydkitten, die ein ausgesprochenes Festigkeitsmaximum bei einem bestimmten Mischungsverhältnis der festen Oxyden und der flüssigen Salzlösung haben, ist die Erhärtung der Bleiglättekitte von anderen Faktoren als der Bildung chemischer Verbindungen in stärkerem Maße abhängig. Es ist festgestellt worden, daß je nach der aktiven Oberfläche des Bleioxydes bei verschiedenen Mischungsverhältnissen die besten Festigkeitswerte auftreten. So ergibt z. B. das Oxyd mit der geringsten Ölzahl, vermutlich der geringsten reaktionsfähigen Oberfläche, die besten Festigkeitswerte bei der Mischung 3PbO : 1 Glycerin, während das Oxyd mit der höchsten Ölzahl praktisch

ebenso gute Werte bei der Mischung $1\text{PbO} : 1$ Glycerin ergibt. Es kann daher nach meiner Auffassung gesagt werden, daß die sich bei der Erhärtung abspielenden Vorgänge nicht wie bei Zinkoxyd- und Magnesiumoxydkitten in erster Linie auf die Bildung von chemischen Verbindungen zurückführen lassen. Der Vorgang läßt sich, wie bereits erwähnt, so auffassen, daß sich zuerst Bleioxyd hydratisiert, je größer die Oberfläche, um so besser (siehe Oxyd 6 und 7 bei 3% Wassergehalt). Nachher bilden sich die optisch aktiven Glyceride, die aber stark zur Bildung von Aggregaten neigen und dadurch das Gefüge des fertigen Kittes bedingen. Wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit der entstehenden Glyceride sehr groß ist, was unter bestimmten Bedingungen der Fall sein kann, dann können ausgesprochen kristalline Kitten entstehen. Die speziellen

Verhältnisse müssen noch genauer untersucht werden. Ein Kitt mit stark kristallinem Gefüge wird sich dementsprechend anders verhalten als ein solcher mit einem dispersen, wenig kristallinen. So hat sich gezeigt, daß die Festigkeitswerte der zweiten Art von Gefügen (Kitten aus Oxyd 6 und 7) bei anderen Mischungsverhältnissen ebenso hoch sind wie diejenigen der ersten Art. Die Druckfestigkeit ist jedoch infolge der plastisch deformierbaren aggregierten Bestandteile bedeutend geringer als diejenige der härteren Kristallite. Mit diesen Eigenschaften hängt auch das Verhalten in Kohlensäureatmosphäre zusammen. Die Abbindegeschwindigkeit ist bei allen günstigen Mischungsverhältnissen sehr groß. Praktisch kann wohl gesagt werden, daß ein guter Kitt in längstens 20 Stunden die maximale Festigkeit erreicht hat. [A. 16.]

Über ein Verfahren zur bequemen Darstellung luftbeständiger Salze des Methylguanidins.

Von WILHELM TRAUBE und KURT GORNIK.

Chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 5. Februar 1929.)

Das wegen seiner Beziehungen zu physiologisch bedeutsamen Stoffen wie Kreatin und Kreatinin wichtige Monomethylguanidin, das auch selbst als ein nie fehlender Bestandteil des Fleisches und des Harnes nachgewiesen wurde, kann synthetisch auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt werden. Dessaignes¹⁾ entdeckte es 1854 gelegentlich der von ihm studierten oxydativen Spaltung des Kreatins und Kreatinins, und einige Zeit später stellte E. Erlenmeyer²⁾ das Methylguanidin künstlich durch Erhitzen von Cyanamid mit Methylammoniumchlorid dar. Es entsteht ferner nach Schenck³⁾ neben anderen Methylderivaten bei der direkten Methylierung des Guanidins mit Hilfe von Methyljodid oder Dimethylsulfat und kann auch nach der von Wheeler und Jamieson⁴⁾ aufgefundenen allgemeinen Darstellungsweise der Alkylderivate des Guanidins durch Umsetzung von S-Alkylpseudothioharnstoffen mit Methylamin gewonnen werden. Trotz dieser verschiedenen zu Gebote stehenden Verfahren war die Darstellung größerer Mengen reiner Methylguanidinsalze bisher immer noch mühsam und kostspielig.

Im Jahre 1922 erschien nun eine Arbeit von E. A. Werner und J. Bell⁵⁾, in der angegeben wurde, daß man das in jeder Menge zur Verfügung stehende Dicyandiamid durch Verschmelzen mit Methylammoniumchlorid fast quantitativ in Methylguanidinchlorhydrat überführen könne. Werner und Bell gaben bei dieser Gelegenheit an, daß das von ihnen aus dieser Schmelze — durch Versetzen der wässrigen Lösung dieser letzteren mit Pikrinsäurelösung — gewonnene Methylguanidin pikrat den Schmelzpunkt 285° zeige. Dieser Angabe gegenüber wies R. Kapeller⁶⁾ darauf hin, daß nach sicheren Beobachtungen der Schmelzpunkt des Methylguanidin pikrates

nicht bei 285° , sondern bei 200° liege, und glaubte aus dem höherliegenden Schmelzpunkte des von Werner und Bell beschriebenen Pikrates den Schluß ziehen zu können, daß dieses letztere Pikrat nichts mit Methylguanidin zu tun habe und daß beim Schmelzen von Dicyandiamid mit Methylammoniumchlorid überhaupt kein Methylguanidin entstehe. Daß letztere Schlußfolgerung unberechtigt war, wiesen bald darauf Philippi und Morsch⁷⁾ nach, denen es gelang, aus der Schmelze von Methylammoniumchlorid und Dicyandiamid durch fraktionierte Kristallisation Methylguanidin in guter Ausbeute sowohl in Gestalt analysereinen Chloroplatinats wie Pikrats darzustellen. Das von ihnen dargestellte, stimmende Analysenwerte liefernde Methylguanidin pikrat schmolz bei $198,5\text{--}199,5^\circ$. Nach Philippi und Morsch enthielt das durch Verschmelzen von Dicyandiamid mit Methylammoniumchlorid entstehende Reaktionsprodukt neben Methylguanidinchlorhydrat immer gewisse Mengen Biguanid und Guanidin in Gestalt ihrer salzsauren Salze. Es fehlte nach diesen exakten Feststellungen nur noch an einem bequem auszuführenden Verfahren, aus der Dicyandiamid-Methylammoniumchlorid-Schmelze das Methylguanidin in Gestalt luftbeständiger, für synthetische Versuche und für die Gewinnung des freien Methylguanidins gut verwendbarer, insbesondere Mineralsäurer Salze zu isolieren. Es war uns dies schon vor dem Erscheinen der Abhandlungen von Philippi und Morsch gelungen, und wir geben nachstehend eine Beschreibung des von uns ausgearbeiteten Verfahrens⁸⁾.

Auf die Isolierung des Methylguanidins als salzsaures Salz wurde von vornherein Verzicht geleistet. Dieses Salz ist so stark hygroskopisch, daß es aussichtslos erscheinen mußte, aus dem aus verschiedenen Chlorhydraten zusammengesetzten, aus Dicyandiamid und Methylammoniumchlorid entstehenden Reaktionsprodukt gerade das so zerfließliche und äußerst leicht lösliche Chlorhydrat des Methylguanidins in reinem Zustande

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 38, 840 [1854].

²⁾ LIEBIGS Ann. 146, 259 [1868].

³⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 247, 466 [1909].

⁴⁾ Chem. Ztrbl. 1908, I, 1468.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 1790 [1922].

⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1652 [1926].

⁷⁾ Ebenda 60, 2120 [1927].

⁸⁾ Vgl. die von dem einen von uns der Berliner Universität am 16. Dezember 1927 eingereichte und inzwischen unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnis des Methylguanidins“ veröffentlichte Dissertation.