

Literatur.

(1) Pousson, Strahlentherapie 34, 648 [1929]. — (2) Scheunert, Der Vitamingehalt der deutschen Nahrungsmittel, Berlin 1930. — (3) Zucker, Proc. Soc. Biol. Med. 20, 136 [1922]. Dubin u. Funk, ebenda 21, 458 [1924]. — (4) Ender, Z. Vitaminforschung 2, 241 [1933]. — (5) Dalmer, v. Werder u. Moll, Ztschr. physiol. Chem. 224, 86 [1934]. — (6) Drummond, Chem. and Ind. 43, 908, 928 [1924]. — (7) Southgate, Biochemical Journ. 19, 733 [1925]. — (8) Windaus, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1930, 36. — (9) Windaus, Gaede, Köser u. Stein, LIEBIGS Ann. 483, 17 [1930]. — (10) Askew, Angus, Bourdillon, Webster u. Mitarb., Proceed. Roy. Soc., London (B) 107, 76 [1930]; 108, 340 [1931]. — (11) Askew u. Mitarb., ebenda 109, 488 [1932]. — (12) Windaus, Deppe u. Mitarb., LIEBIGS Ann. 489, 252 [1931]. — (13) Windaus, Linsert, Weidlich u. Mitarb., ebenda 492, 226 [1932]. — (14) Windaus, Dithmar u. Fernholz, ebenda 493, 259 [1932]. — (15) Lettré, ebenda 495, 41 [1932]. — (16) Windaus, v. Werder u. Mitarb., ebenda 499, 188 [1932]. — (17) Windaus u. Mitarb., Dtsch. med. Wchschr. 1932, Nr. 43. — (18) Laquer u. Linsert, Klin. Wchschr. 12, 753 [1933]. — (19) Ahrens, Fernholz u. Stoll, LIEBIGS Ann. 500, 109 [1933]. — (20) Rosenheim, Chem. and Ind. 53, 196 [1934]. — (21) Bourdillon, Bruce u. Webster, Biochemical Journ. 26, 522 [1932]. — (22) Bacherach, Analyst 1933, 1. — (23) Holtz, Laquer, Kreitmair u. Moll, Biochem. Ztschr. 237, 247 [1931]. — (24) Bourdillon u. Mitarb., Med. Res. Council, Spec. Rep. Ser. Nr. 158, London 1931. — (25) Hume u. Mitarb., Biochemical Journ. 26, 488 [1932]. — (26) Bills u. Mitarb., Journ. biol. Chemistry 90, 619 [1931]; Morgan, Biochemical Journ. 26, 1144 [1932]. —

(27) Völkerbund, Sér. de Publ. III. Hygiène, Genf 1931, III. 10. — (28) Schieblich, Dtsch. tierärztl. Wchschr. 39, 750 [1931]; Harris u. Innes, Biochemical Journ. 25, 367 [1931]. — (29) Schmidmann, Ztschr. Path. 46, 75 [1929]. — (30) Harris, Lancet 222, 1031 [1932]. — (31) Bauer u. Mitarb., Journ. clin. Invest. 11, 1 [1932]. — (32) Dhar, Journ. physical Chem. 36, 1846 [1932]. — (33) Drummond, Journ. Roy. Soc. Arts. 80, 974 [1932]. — (34) Demole u. Fromherz, Strahlentherapie 34, 632 [1929]; Hottinger, ebenda 639. — (35) McGowan u. Mitarb., Biochemical Journ. 25, 1295 [1931]; 27, 943 [1933]. — (36) Heß u. Mitarb., Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 27, 609, 665 [1930]; Massengale u. Nußmeier, Journ. biol. Chemistry 87, 415, 423 [1930]; Steenbock u. Mitarb., ebenda 97, 249 [1932]. — (37) De Sanctis u. Craig, Arch. Pediat. 48, 595 [1931]. — (38) Kon u. Booth, Biochemical Journ. 27, 1302 [1933]. — (39) Chick u. Roscoe, ebenda 20, 137 [1926]; György u. Schall, Jahrbuch Kinderheilk. 124, 260 [1929]; Scheunert u. Reschke, Dtsch. med. Wchschr. 57, 349 [1931]. — (40) Bills, Journ. biol. Chemistry 72, 751 [1927]. — (41) Drummond, Nature 126, 398 [1930]. — (42) Coppens u. Metz, Biochem. Ztschr. 266, 169 [1933]. — (43) Heß u. Mitarb., Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 29, 1227 [1932]. — (44) Reerink u. van Wijk, Strahlentherapie 40, 728 [1931]; Kisch u. Reiter, Dtsch. med. Wchschr. 56, 2034 [1930]. — (45) Askew, Bourdillon u. Webster, Biochemical Journ. 26, 814 [1932]. — (46) Morrison u. Mitarb., Soc. Biol. 22, 1138 [1928]; Ludwig u. van Ries, Strahlentherapie 32, 772 [1929]. — (47) Jendrassik, Biochem. Ztschr. 252, 205 [1932]; van Wijk u. Mitarb., Strahlentherapie 39, 80 [1930].

Über die Gewinnung von Guanidinsalzen aus Kalkstickstoff.¹⁾

Von Dr. HEINRICH GOCKEL,

Chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 17. Februar 1934.)

Die Überführung des im technischen Kalkstickstoff enthaltenen Cyanamids in Guanidin bzw. Guanidinsalze haben zwei Verfahren zum Gegenstande, die in den D. R. P. 332 681 und 490 876 beschrieben werden. Beide Verfahren suchen die durch die Gleichung $\text{CNNH}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 = (\text{NH})\text{C}(\text{NH}_2)_2, \text{HNO}_3$ veranschaulichte Reaktion, d. h. die direkte Vereinigung des Cyanamids mit einem Ammoniumsalz auf den Kalkstickstoff zu übertragen.

Nach diesen Vorschriften wird Kalkstickstoff in geschmolzenes Ammonnitrat eingetragen und das Gemisch auf 200 bis 220° erhitzt. Da aber Ammonnitrat bereits wenige Grade oberhalb seines bei etwa 165° liegenden Schmelzpunktes anfängt, in Stickoxydul und Wasser zu zerfallen und da andererseits Guanidinsalze gegen höhere Temperaturen empfindlich sind, so ist es klar, daß bei diesen bei relativ hohen Temperaturen arbeitenden Verfahren quantitative Ausbeuten nicht erzielt werden können. Auch ist das Gefahrenmoment, das im Erhitzen größerer Mengen von Ammonnitrat auf hohe Temperaturen liegt, nicht zu unterschätzen.

Es wurde nun gefunden, daß für die Umsetzung des Kalkstickstoffs mit Ammonnitrat und ebenso mit Ammonrhodanid die obige h o h e Temperatur keineswegs erforderlich ist, und zwar infolge des Eintretens gewisser, früher offenbar nicht beachteter Nebenreaktionen.

Fügt man nämlich Kalkstickstoff unter gutem Durchmischen zu der erforderlichen Menge Ammonnitrat, so macht sich alsbald neben gelinder Erwärmung des Salzgemisches das Freiwerden von Ammoniak bemerkbar, herrührend zunächst von der Umsetzung des im Kalkstickstoff immer in erheblicher Menge enthaltenen Ätzkalks mit dem Ammonsalz zu Calciumnitrat und Wasser; es erfolgt unverkennbar eine Erweichung des Gemisches

bzw. eine Klumpenbildung in der zuvor trockenen, pulverigen Salzmischung, und beim Eintauchen in ein siedendes Wasserbad tritt überraschenderweise schnell eine fast vollkommene Verflüssigung des Reaktionsgemisches ein. Das Ammoniak wird nun von dem in diesem Stadium des Prozesses noch unverändert gebliebenen Teil des Ammonnitrats gebunden unter Entstehung des bekannten flüssigen Ammoniakates des Ammonnitrats, der sog. Diversschen Flüssigkeit, deren Bildung in sehr viel größerem Ausmaße erfolgt, wenn das Gemisch auf etwa 100° erwärmt wird; denn dann kann auch die nach der Gleichung



vor sich gehende Reaktion ablaufen, bei der wiederum freies Ammoniak — und zwar viel mehr als in der obigen ersten Phase — entsteht. Dieses Ammoniak bildet mit noch vorhandenem Ammonnitrat ebenfalls Diverssche Flüssigkeit.

Das Reaktionsgemisch bleibt, auch nachdem das Ammonnitrat durch die verschiedenen Reaktionen völlig verbraucht und damit auch die Diverssche Flüssigkeit verschwunden ist, bei 100° noch flüssig und enthält in diesem Zustande noch große Mengen Ammoniak fest gebunden. Der Stoff, der nach dem Verschwinden des Ammonitrats das Ammoniak bindet, ist das Calciumnitrat. Das für sich feste Calciumnitrat-Ammoniakat verflüssigt sich, wie festgestellt wurde, bei Gegenwart geringer Wassermengen, wie sie in das vorliegende Reaktionsprodukt bei der Umsetzung des im Kalkstickstoff enthaltenen Ätzkalks mit dem Ammonnitrat zwangsläufig hineingelangen.

Arbeitsvorschript (Laboratoriumsversuch).

Man vermischt 100 g Kalkstickstoff mit 250 g Ammonnitrat und erhitzt das Gemisch im Wasserbade allmählich auf 100°. Von Zeit zu Zeit entnimmt man dem flüssigen

¹⁾ Vgl. auch D. R. P. 586 446 und Zusätze.

Reaktionsgemisch kleine Proben, um festzustellen, ob in der wässrigen, filtrierten Auflösung derselben auf Zusatz von Silbernitrat noch die charakteristische Fällung von gelbem Cyanamidsilber entsteht. Nach 2 h pflegt die Prüfung negativ auszufallen. Man löst dann die noch warme Schmelze in 500 cm³ heißem Wasser, trennt die farblose Lösung vom Graphit²⁾ und läßt sie erkalten. Man erhält sogleich eine Kristallisation von 42 g reinem, farblosem Guanidinnitrat. Eine etwa gleiche Menge bleibt zusammen mit dem Calciumnitrat in der Mutterlauge zurück. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man zunächst Gemische beider Salze, aus denen das Guanidinsalz erst durch Umkristallisieren rein zu gewinnen ist.

Der Vorzug des Verfahrens vor den früher bekannten besteht darin, daß man an Stelle des durch direkte Schmelzung verflüssigten Ammonnitrats das flüssige Ammoniakat dieses Salzes benutzt, das bei der Umsetzung zwangsläufig entsteht und welches erlaubt, die Umsetzung im flüssigen Medium bei viel niedrigerer Temperatur durchzuführen. — Der Vorzug des vorliegenden Verfahrens vor dem Dicyandiamidverfahren³⁾ zur Herstellung von Guanidinsalzen dürfte ebenfalls offensichtlich sein. Dicyandiamid muß zunächst aus Kalkstickstoff durch Säurebehandlung gewonnen und

²⁾ Der im Kalkstickstoff enthaltene fein verteilte Kohlenstoff (Graphit) bleibt in der Schmelze ungelöst, weshalb diese schwarz gefärbt erscheint.

³⁾ Vgl. Chem.-Ztg. 58, 315 [1934].

isoliert werden. Für die folgende Umsetzung des Dicyandiamids mit Ammonnitrat bei 160° im Autoklaven dürfte die Explosionsgefahr noch höher sein, so daß technisch Guanidinsalze meist wohl noch durch Erhitzen von Rhodanammon gewonnen werden. Das neue Verfahren ist sicher das zur Zeit bequemste, Guanidinsalze sowohl in größeren wie in kleinen Mengen herzustellen.

Da bei dem oben geschilderten Verfahren der Umsetzung von Ammonnitrat mit Kalkstickstoff, der durchschnittlich 21% Stickstoff enthält, ein Produkt mit höherem Stickstoffgehalt, nämlich mit 27 bis 28% entsteht, dem außerdem die ätzenden und staubenden Eigenschaften des Kalkstickstoffs fehlen, so erscheint es möglich, die Rohschmelze auch für Düngezwecke zu verwenden, zumal das Produkt leicht wasserlöslich ist. Infolge seines Gehaltes an Calciumnitrat ist es allerdings hygroskopisch. Durch eine Ergänzung des Verfahrens kann aber erreicht werden, daß das Calcium nicht als Nitrat, sondern als Carbonat eingeht. Man braucht hierfür nur das bei der Umsetzung am Schluß übrigbleibende freie bzw. in Gestalt des Calciumnitratammoniakates vorliegende Ammoniak durch Zufuhr von Kohlensäure und Wasser bzw. Wasserdampf in Ammoncarbonat überzuführen. Letzteres setzt sich dann mit dem Calciumnitrat zu Ammonnitrat und Calciumcarbonat um. An Stelle der Kohlensäure kann auch ein geeignetes saures Phosphat treten, in welchem Falle dann ein nicht hygroskopisches, Calciumphosphat enthaltendes Endprodukt entsteht.

[A. 76.]

Die „Brechbarkeit“ von Bitumenemulsionen.

Von Dr.-Ing. G. H. Klinkmann, Mailand.

Unter diesem Titel berichten Prof. Dr. Keppeler, Dr.-Ing. Blankenstein und Dr.-Ing. Borchers in dieser Zeitschrift 47, 223 [1934], über Versuche zur Aufklärung des Zerfallsmechanismus von bituminösen Emulsionen am Gestein, wobei sie unter A. auch eine diesbezügliche Arbeit¹⁾ von mir zitieren. Danach sollte ich die Frage offen gelassen haben, ob die Brechung bituminöser Emulsionen durch Adsorption des Emulgators oder von Alkali am Gestein verursacht werde. Das ist jedoch nicht zutreffend.

Auf Grund ähnlicher Adsorptionsversuche, wie sie später auch von Keppeler, Blankenstein und Borchers angestellt worden sind, kam ich seinerzeit zu dem Schluß, daß vornehmlich das freie Alkali seifengeschützter Bitumenemulsionen vom Gestein adsorbiert werde. Ich schrieb damals wörtlich²⁾: „Die Gesteine besitzen ein selektives Adsorptionsvermögen gegenüber dem Alkali der wässrigen Phase. Daraus folgt: Die kolloidchemische Struktur der Seifen des Emulgators und damit ihre Schutzwirkung für das Bitumen wird durch die Konzentrationsverschiebung des Alkalies durch Adsorption am Gestein tiefgreifend verändert.“

Anschließend daran habe ich ausführlich dargelegt, in welcher Art die kolloide Struktur der Seife durch deren Hydrationsgrad mit wechselnder Alkalikonzentration beeinflußt wird und welche Folgen sich daraus für die Stabilität der Emulsionen ergeben.

¹⁾ Asphalt und Teer, Straßenbautechnik 1933, Nr. 46, 48 und 49.

²⁾ A. a. O. Nr. 49, S. 894.

Den Ausdruck „Zerfallswert“, womit Weber und Bechler den Flockungsgrad einer bituminösen Emulsion bei Berührung mit einem Gestein bezeichnen, habe ich, obwohl unter Abänderung der Bestimmungsmethode, beibehalten; nicht nur, weil dieser Ausdruck elegant, sondern auch, weil er m. E. durchaus neutral und für den Vorgang bezeichnend ist. Der „Zerfallswert“ einer Bitumenemulsion hängt ja nicht allein von deren Zusammensetzung ab; er ändert sich mit dem Alkali-Adsorptionsvermögen des verwendeten Gesteins und soll somit lediglich einen Maßstab für das Ergebnis dieser Wechselwirkung darstellen.

Entgegnung.

Wir haben nicht gesagt, daß Klinkmann die Frage offen gelassen habe, ob die Adsorption von Alkali oder auch Emulgator die Abscheidung des Bitumens am Gestein verursache, und wollten auch nicht bestreiten, daß Klinkmann die Auffassung zum Ausdruck gebracht hat, daß nur die Alkaliadsorption die Ursache für den bezeichneten Vorgang sei. Wir sagten nur, daß seine Versuche diese Frage offenlassen, und glaubten, zu dieser Feststellung berechtigt zu sein, da er seine Adsorptionsversuche nur mit Ätznatronlösungen ausgeführt hat. Es erschien uns notwendig, zur vollständigen Klärung der Frage die Versuche mit Seifenlösung durchzuführen, um die Einwirkung des Gesteins sowohl auf das Alkali wie auch auf den Emulgator feststellen zu können, und diese Versuche, wie geschehen, durch andere Adsorptionsmessungen (Methylenblau) zu ergänzen. Im übrigen machte es die Kürze der Fassung unserer Arbeit unmöglich, den Inhalt der zitierten Literatur ins einzelne gehend wiederzugeben.

Die Gründe, die uns zur Wahl der Bezeichnung Brechbarkeit veranlassen, glauben wir in der zitierten Arbeit genügend auseinandergesetzt zu haben.

Keppeler.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Das Institut für Pharmazie und Chemische Technologie — Direktor Prof. Dr. H. P. Kaufmann — der Universität Münster i. W. wurde am 7. Juli feierlich eingeweiht.

Geheimrat Dr. C. Paal, em. o. Prof. für angewandte Chemie, Leipzig, feierte am 28. Juli sein 50jähriges Doktorjubiläum.

Prof. Dr. F. Bachér, Rostock, ist beauftragt worden, in der Fakultät für Stoffwirtschaft der Technischen Hochschule Berlin die Vertretung des Lehrstuhls für organische Chemie und die vertretungsweise Leitung des Organisch-Chemischen Instituts zu übernehmen.

Cand. pharm. H. Küll erhielt den Preis der Philosophischen Fakultät der Universität Königsberg für das Jahr 1933 für eine Experimentalarbeit „Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen durch Hydrierung, besonders durch katalytische