

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 cm<sup>3</sup> heißem Wasser, trennt die farblose Lösung vom Graphit<sup>2)</sup> 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 Dicyandiamidverfahren<sup>3)</sup> zur Herstellung von Guanidinsalzen dürfte ebenfalls offensichtlich sein. Dicyandiamid muß zunächst aus Kalkstickstoff durch Säurebehandlung gewonnen und

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

<sup>3)</sup> 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 Arbeit<sup>1)</sup> 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 wörtlich<sup>2)</sup>: „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.

<sup>1)</sup> Asphalt und Teer, Straßenbautechnik 1933, Nr. 46, 48 und 49.

<sup>2)</sup> 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

Hydrierung“, cand. pharm. H. Schartner den Preis der Stiftung ehemaliger Studiengenossen der Albertina für die beste Arbeit der Fakultäten für eine Experimentalarbeit „Harzsäuren des Fichtenholzes und ihr Schicksal bei der Fabrikation des Sulfitzellstoffes“.

O. Prof. Dr. L. Wolf, Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Kiel, wurde ein Lehrauftrag für Geschichte der exakten Naturwissenschaften erteilt.

Dr. Dr.-Ing. F. Moll, Priv.-Doz. in der Fakultät für Bauwesen an der Technischen Hochschule Berlin, wurde auf Grund des § 6 des Gesetzes zur Wiederherstellung des Berufsbeamtenstums die Lehrbefugnis entzogen.

Gestorben sind: Fr. Rößler, Gründer der Firma Friedrich Rößler, Fabrik säurefester Produkte, Bensheim a. d. B., Ende Mai in München-Gräfeling. — Dipl.-Ing. A. Vossen, Fabrikant, in Fa. Gebr. Vossen, Komm.-Ges., Aachen, Vorstandsmitglied des Bezirksvereins Aachen des V. d. Ch., am 14. Juli.

Ausland. Ernannt: Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c. H. v. Euler-Cheplin<sup>1)</sup>, Stockholm, anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Universität Bern zum Ehrendoktor.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 46, 261 [1933].

## NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

**Die Technik der chemischen Operationen.** Von Dr. Walter Bader, Ingenieur-Chemiker. 416 Seiten mit 77 Abbildungen. Verlag B. Wepf & Cie., Basel 1934. Preis brosch. RM. 14,40, Leinen RM. 16,—.

Das Buch ist auf Grund einer 27jährigen Praxis für den Techniker geschrieben und wendet sich nicht an wissenschaftlich arbeitende Chemiker und auch nicht an die jungen Studierenden. Es kann jedoch allen Chemikern empfohlen werden, die eben die Hochschule verlassen und in die chemische Praxis treten. Das Buch wird ihnen in vielem in der ersten Zeit Aufklärung geben und daher ein guter Berater sein. Mag auch das Buch stilistisch Mängel aufweisen, im ganzen ist es als Neuerscheinung zu begrüßen, und die Bibliotheken der kleineren Werke sollten sich das Buch anschaffen.

F. A. Henglein. [BB. 69.]

**Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht.** Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysenlampen. Von Prof. Dr. P. W. Danckwirtt. Dritte Auflage. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1934. Preis geb. RM. 8,50.

Die seit der zweiten Auflage (1928) stark erweiterte und mit einem neuen Beitrag von Dr. Eisenbrand über „Quantitative Messungen“ ergänzte neue Auflage des ausgezeichneten Hilfsbuches zur Lumineszenzanalyse genügt allen Anforderungen bestens, wobei besonders die vollständige Literaturübersicht zu erwähnen ist. Alle brauchbaren Neukonstruktionen von Analysenlampen, so der „Ultravisor“ der Sendlinger opt. Glaswerke sind aufgenommen. Die in den neuen Apparaten gegebene Möglichkeit, ohne eigentliche Quarzbrenner und ohne große Quecksilbermengen genügend lichtstarke Ultravioletquelle zur Verfügung zu haben, wird der weiteren Ausbreitung der Lumineszenzanalyse sicherlich förderlich sein, da auch mit einer Verbilligung der Apparate gerechnet werden kann. Auf eine Neukonstruktion der bewährten Hanauer Analysenlampen, die in Kürze auf den Markt kommen soll, ist in dem Buche hingewiesen.

Das den Bedürfnissen der Praxis in erster Linie dienende Buch steht auf hohem wissenschaftlichen Niveau, besonders auch in dem Beitrag von Dr. Eisenbrand. Die zahlreichen guten Abbildungen im Text und auf Tafeln erleichtern den Gebrauch des für alle auf dem Lumineszenzgebiet Arbeitenden unentbehrlichen Werkes.

Erich Tiede. [BB. 70.]

## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

### AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

**Bezirksverein Hamburg.** Sitzung am Freitag, dem 22. Juni 1934, im Großen Hörsaal des Chemischen Staatsinstituts. Vorsitz: Prof. Dr. H. Remy. Teilnehmer: etwa 80 Mitglieder und Gäste.

Direktor Holland-Merten, Erfurt: „Neues auf dem Gebiete der Vakuumapparaturen“ (mit Lichtbildern). — Aussprache.

Anschließend: Geschäftliche Sitzung.

Dr. K. Stantien, Berlin: „Lage und Ziele des Vereins deutscher Chemiker.“ — Dr. jur. K. Waldmann, Berlin: „Das neue deutsche Recht und die Naturwissenschaftler.“ — Aussprache.

**Bezirksverein Südbayern.** Sitzung am 6. Juli 1934, 20 Uhr, im Institut für Pharmazeutische und Lebensmittelchemie der Universität München, in Gemeinschaft mit der Bezirksgruppe Südbayern der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft. Vorsitzender: Prof. Dr. K. Täufel. Teilnehmer: Etwa 150 Mitglieder und Gäste.

Dr. A. Hesse, München: „Industrielle Verwendung von Enzymen<sup>1)</sup>.“ —

Nachsitzung im Hotel Schottenhamel.

### CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

41. ordentliche Sitzung am 12. Juni 1934, abends 6.15 bis 7.45 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Deutschen Karls-Universität. Vorsitzender: K. Brass. 120 Teilnehmer. — Der Vorsitzende teilt mit, daß für das nächste Studienjahr Hofrat von Zeynek zum Vorsitzenden der Gesellschaft gewählt wurde.

E. Waldschmidt-Leitz: „Über den stufenweisen enzymatischen Abbau der Stärke.“

Es wird über die Isolierung eines neuen, am Stärkeabbau beteiligten Enzyms aus Malz berichtet, welches darin neben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylase enthalten ist und durch Adsorption mit Kaolin von diesen beiden Enzymen getrennt werden kann. Das Enzym ist durch eine spezifische Fähigkeit zum Abbau von nativer Stärke ausgezeichnet, seine Wirkung auf Stärkekleister wird durch Messung der Viscositätsabnahme verfolgt; gegenüber höhermolekularem Dextrin oder Amylo-hexose, welche durch  $\alpha$ - wie durch  $\beta$ -Amylase spaltbar sind, ist das Enzym ohne jede Wirkung. Bei seiner Einwirkung auf Stärkekleister erfolgt neben der Viscositätsabnahme eine nicht erhebliche, aber gut messbare Bildung reduzierender Gruppen, welche der Viscositätsabnahme proportional gefunden wird. Die nach erschöpfer Einwirkung des Enzyms gebildeten Spaltprodukte, unter welchen Maltose nicht beobachtet werden konnte, werden durch  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Amylase rascher zerlegt als Amylo-amylose oder lösliche Stärke; die Einwirkung des Enzyms kommt also bei einer definierten Stufe des Abbaus zum Stillstand. Am enzymatischen Abbau der Stärke durch Malz sind demnach mindestens drei verschiedene amylatische Enzyme beteiligt.

Durch stufenweisen Abbau von Amylo-amylose, jodblauender Stärkekomponente, mit  $\alpha$ -Amylase konnte ferner in hoher Ausbeute als Zwischenprodukt ein kristallisiertes Dextrin isoliert werden, welches durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist und sich leicht aus Wasser umkristallisieren läßt. Im Gegensatz zu den Schardingerschen kristallisierten Dextrinen ist es reduzierend und gibt mit Jod auch in verdünnter Lösung eine rote Färbung. Aus seinem Reduktionsvermögen gegenüber Hypojodit ergibt sich ein Äquivalentgewicht entsprechend 18 Glucoseresten.

Beim stufenweisen Abbau der jodrotenden Stärkekomponente, der Erythro-amylose, durch  $\alpha$ -Amylase andererseits wurde ein aus 6 Glucoseresten bestehendes kristallisiertes Spaltprodukt isoliert, Amylo-hexose. Der Körper wird sowohl durch  $\alpha$ - wie durch  $\beta$ -Amylase vollständig in Maltose übergeführt, durch Maltase dagegen nicht angegriffen. Die durch  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Amylase daraus gebildete Maltose zeigt nahezu quantitativ die Mutarotation von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Maltose, so wie es

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 47, 413 [1934].