

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