

Über Salze des Guanidins, Dicyandiamids und Melamins mit Farbsäuren

von

Leopold Radlberger.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit von W. Suida über »Die Ursachen der Färbung animalischer Fasern«¹ beschäftigt sich der Verfasser mit dem Fällungsvermögen bekannter Spaltungsprodukte von Eiweißkörpern mit Farbsäuren einerseits, mit Farbbasen andererseits. Die entstandenen Produkte sind schwerlösliche Verbindungen, die gut krystallisieren. Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. W. Suida stellte ich mir die Aufgabe, die Fällungsprodukte von Guanidin, Dicyandiamid und Melamin mit Farbsäuren einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen sowohl in bezug auf das stöchiometrische Verhältnis, nach dem sie zusammengesetzt sind, als auch auf ihre besonderen Eigenschaften und in weiterer Folge hinsichtlich ihrer Krystallisation.

Die zu den Versuchen benutzten Materialien.

Die von mir verwendeten Basen waren Guanidin in Form seines Carbonats, Dicyandiamid und im Laboratorium hergestelltes Melamin. Die Farbsäuren stellte ich selbst aus den Farbsalzen der B. A. S. F. her. Zur Untersuchung verwendete

¹ Hoppe-Seiler's Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 50, Heft 2 und 3.

ich Krystallponceau-, Ponceau 2 G-, Chromotrop 2 R-, Orange IV-, Orange II-Farbsäure.

a) Krystallponceaufarbsäure $C_{20}H_{14}N_2S_2O_7$. Zu ihrer Herstellung verwendete ich das in rotgoldglänzenden Blättchen krystallisierende Farbsalz. Da dasselbe äußerst leicht und noch leichter die Säure in Wasser löslich ist, muß man in sehr konzentrierter Lösung arbeiten. Die Säure erhält man durch Fällen mit konzentrierter Salzsäure aus der Farbsalzlösung und nachherigem öfteren Waschen mit verdünnter Salzsäure. Die Säure wird abgesaugt, gesammelt und zur Entfernung von Salzsäure auf dem Wasserbad und nachher im Trockenschrank bei $100^\circ C$. getrocknet. Da die Säure sehr hygroskopisch ist, muß man bei der Behandlung für die Analyse vorsichtig vorgehen. Dieses Produkt gab bei nochmaligem Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure folgende Resultate:

0·2361 g Substanz gaben 0·4503 g CO_2 und 0·0664 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2S_2O_7$	Gefunden
C	52·40	52·05
H	3·06	3·13

b) Ponceau 2 G-Farbsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7$. Um diese Säure zu gewinnen, muß man, da sie in Wasser noch löslicher ist als die sub a besprochene, zunächst das Bariumsalz herstellen. Man versetzt eine konzentrierte Lösung des Farbsalzes mit der berechneten Menge Bariumchlorid, filtriert ab und reinigt das entstandene Bariumsalz durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Dieses so hergestellte Bariumsalz versetzt man nach vorangegangener Bariumbestimmung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und läßt in der Wärme stehen, bis sich das Bariumsulfat gut abgesetzt hat, worauf filtriert wird. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Hierbei ist zu erwähnen, daß es besser ist, etwas weniger Schwefelsäure als berechnet zuzusetzen und in geringen Mengen vorhandenes Bariumsalz zu belassen, da ja dieses ohnehin bei der Herstellung der später zu besprechenden Verbindungen durch Umkrystalli-

sieren eliminiert wird, während schon ein kleiner Überschuß an Schwefelsäure die Farbsäure beim Trocknen verkohlen würde. Die so erhaltene Farbsäure wurde, nachdem sie in gleicher Weise getrocknet worden war wie *a*, der Analyse unterworfen.

0·1781 *g* Substanz gaben 0·3051 *g* CO₂, 0·0527 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7$	Gefunden
C	47·06	46·74
H	2·94	3·29

c) Chromotrop 2*R*-Farbsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_8$ wurde ganz analog der vorhergehenden Säure hergestellt. Die Analyse des über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Produktes ergab:

0·2063 *g* Substanz gaben 0·3403 *g* CO₂ und 0·0561 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2S_2O_8$	Gefunden
C	45·28	44·99
H	2·83	3·02

d) Die Orange IV-Farbsäure $C_{18}H_{15}N_3SO_3$ ist als Monosulfosäure weit weniger in Wasser löslich wie die vorbesprochenen Disulfosäuren. Sie kann daher durch Fällen aus der konzentrierten Farbsalzlösung mit konzentrierter Salzsäure gewonnen werden. Durch Waschen mit verdünnter Salzsäure wird sie gereinigt und zur Entfernung von Salzsäure und Wasser auf dem Wasserbad und im Trockenschrank bei 105° C. getrocknet. Das chlor- und aschefreie Produkt ergab bei der Analyse folgende Werte:

0·1420 *g* Substanz gaben bei 15° C. und 744 *mm* 14·9 *cm*³ N, entsprechend 12·19% N (berechnet für $C_{18}H_{15}N_3SO_3$ 11·9% N).

e) Orange II-Farbsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_4$ wurde ganz analog wie die vorangehende Säure hergestellt und ergab nachfolgenden Wert:

0·1621 *g* Substanz gaben bei 10° C. und 748 *mm* 11·7 *cm*³ N entsprechend 8·61% N (berechnet 8·54% N).

Spezieller Teil.

In einer Anzahl von Arbeiten wurde das Fällungsvermögen von Farbsäuren und Farbbasen gegenüber gewissen Körpern von verschiedenen Gesichtspunkten aus eingehend abgehandelt. So hat z. B. E. Rötheli¹ Salze beschrieben, die er aus Glykokoll und anderen Aminosäuren mit Farbbasen erhalten hat. M. Heidenhain² kommt in seiner Arbeit zu dem Schlusse, daß es sich bei der Färbung animalischer Fasern um eine Salzbildung handle. Diese und andere Studien, die eine Stütze der Knecht-Suida'schen Theorie des Anfärbens animalischer Fasern bilden, ließen vermuten, daß auch die Fällung von Guanidin mit Farbsäuren auf einer Salzbildung beruhe. Da sich das Guanidin anorganischen Säuren gegenüber immer als ein-säurige Base verhält, wurde vorerst das Produkt in Betracht gezogen, welches entsteht, wenn 2 Moleküle Base und 1 Molekül Krystallponceaufarbsäure in Reaktion treten.

1·57 g Guanidincarbonat wurden in 80 cm³ Wasser in der Siedehitze gelöst und sodann filtriert. Diese heiße konzentrierte Lösung wurde mit einer Lösung von 4 g Farbsäure in 200 cm³ kochenden Wassers versetzt. Hierbei trat eine ziemlich stürmische Gasentwicklung auf, die durch Substitution der Kohlensäure durch die Farbsäure ihre Erklärung findet. Beim Abkühlen der Lösung entstand ein krystallinischer Niederschlag, der nach dreimaligem Umkrystallisieren von genügender Reinheit war. Die Ausbeute ist eine gute zu nennen. Die über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die auf die Anwesenheit von 1 Molekül Krystallwasser schließen lassen.

Wasserbestimmung:

0·6180 g Substanz zeigten beim Trocknen bei 105° C. während 2 Stunden eine Abnahme von 0·0192 g, entsprechend 3·22% = 1 Molekül Wasser (berechnet 3·03%).

Analyse:

0·2198 g Substanz gaben 0·3590 g CO₂ und 0·0908 g H₂O.
0·1760 g » » 0·2843 g CO₂ und 0·0790 g H₂O.

¹ W. Suida's zitierte Arbeit.

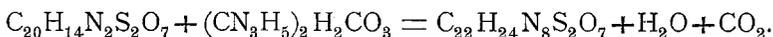
² W. Suida's zitierte Arbeit.

0·2900 g Substanz gaben bei 11° C. und 751 mm 46·6 cm³ N.
 0·1868 g » » bei 17° C. und 751 mm 30·4 cm³ N.
 0·3075 g » » 0·2473 g BaSO₄.
 0·2230 » » 0·1796 g BaSO₄.

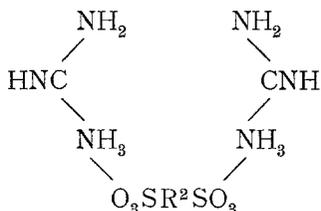
In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{22}H_{24}N_8S_2O_7 + H_2O$	I	II
C	44·44	44·50	44·06
H	4·40	4·90	5·00
N	18·85	19·01	18·97
S	10·77	11·09	11·10
O	21·54	—	—
	100·00		

Der Vorgang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Durch die Analyse dieses Produktes glaube ich zur Aufstellung vorstehender Formel, respektive folgender Konstitutionsformel berechtigt zu sein, d. h. eine Verbindung annehmen zu können, die analog den Ammoniumsalzen, also unter Zugrundelegung des fünfwertigen Stickstoffs zusammengesetzt ist:



Die Analyse zeigt ferner, daß das Guanidin auch Farbsäuren gegenüber einsäurig ist, welche Erscheinung der Einsäurigkeit von Polyaminen wir ja auch z. B. beim salzsauren Rosanilin und anderen finden. Das Salz ist in Alkohol, Äther usw. unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Das Salz schmilzt bis 200° C. nicht. Mit konzentrierter Salzsäure erfolgt fast quantitative Trennung in die beiden Komponenten. Die durch Salzsäure abgeschiedene Farbsäure unterzog ich der Analyse:

0·2782 g Substanz gaben 0·5317 g CO₂ und 0·0806 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C	52·40	52·30
H	3·06	3·22

Unter dem Mikroskop zeigte sich das Salz in Form kleiner roter Nadelchen. Die Untersuchung wurde dahin erweitert, daß die beiden Komponenten erstens im Verhältnis von 1 Molekül Säure zu 1 Molekül Base, zweitens im Verhältnis von 2 Molekülen Säure zu 1 Molekül Base aufeinander einwirken gelassen wurden. In beiden Fällen wurden Körper erhalten, die ein dem vorherbeschriebenen ähnliches Aussehen zeigten. Die folgenden Analysen bewiesen, daß, ungeachtet der verschiedenen Bedingungen, immer derselbe Körper entsteht.

Körper A (1 : 1).

0·2730 g Substanz gaben 0·2175 g BaSO₄.

0·1486 g » » 0·2414 g CO₂ und 0·0616 g H₂O,

C = 44·31%, H = 4·61%, S = 11%.

Körper B (2 : 1).

0·1535 g Substanz gaben 0·1214 g BaSO₄.

0·2961 g » » 0·4796 g CO₂ und 0·1239 g H₂O.

C = 44·23%, H = 4·65%, S = 10·91%.

Anschließend an diese drei ersten Versuche kam ich auf die naheliegende Vermutung, daß auch andere Amine, welche die charakteristische Gruppe N—C—N enthalten, wie sie das Guanidin aufweist, ähnlich zusammengesetzte Verbindungen geben müssen wie die obige. Zu diesem Behufe wurde das Verhalten von Dicyandiamid gegenüber Krystallponceausäure untersucht.¹

1·34 g Dicyandiamid, in 50 cm³ heißem Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 3·65 g Farbsäure in 200 cm³ Wasser versetzt. Das beim Abkühlen entstandene Fällungsprodukt wurde nach dreimaligem Umkrystallisieren im Vakuum

¹ An dieser Stelle glaube ich erwähnen zu können, daß ich Salze des Dicyandiamids nirgends beschrieben gefunden habe.

über konzentrierter Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet und der Analyse unterworfen. Auch hier konnte ein Krystallwassergehalt konstatiert werden, und zwar ergaben:

0·7345 *g* Substanz beim Trocknen bei 105° C. während 2 Stunden eine Abnahme von 0·0404 *g*, entsprechend 5·5% = 2 Moleküle Wasser (berechnet 5·44%).

Analyse:

0·1672 *g* Substanz gaben 0·2673 *g* CO₂ und 0·0638 *g* H₂O.
 0·1667 *g* » » 0·1150 *g* BaSO₄.
 0·1506 *g* » » 0·2393 *g* CO₂ und 0·0570 *g* H₂O.
 0·1322 *g* » » 0·0934 *g* BaSO₄.
 0·1763 *g* » » bei 10° C. und 744 *mm* 31·8 *cm*³ N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{22}N_{10}S_2O_7 + 2H_2O$	Gefunden	
C	43·50	43·60	43·33
H	3·93	4·24	4·20
N	21·15	21·32	—
S	9·67	9·52	9·74
O	21·75	21·32	—
	100·00	100·00	—

Bei einer Schwefelbestimmung des bei 105° C. getrockneten Produktes gaben:

0·3020 *g* Substanz 0·2265 *g* BaSO₄, entsprechend 10·34% S (berechnet 10·22% S).

In ihrem Verhalten ähnelt die Verbindung der vorbesprochenen. Auch sind unter dem Mikroskop kleine braunrote Nadelchen zu sehen. Das erhaltene Produkt ist in heißem Wasser leicht löslich, schwer hingegen in kaltem; es schmilzt nicht unzersetzt.

In den Kreis der Untersuchungen wurde auch das Melamin gezogen. Mit Krystallponceaufarbsäure in Reaktion gebracht, erhält man einen schön krystallisierenden Körper. Es wurden 3 *g* Melamin mit 5½ *g* Farbsäure in möglichst konzentrierter, heißer, wässriger Lösung, also wieder im Verhältnis von 1 Molekül Säure zu 2 Molekülen Base zusammengebracht.

Beim Abkühlen krystallisierten rote goldglänzende Blättchen aus. Diese Substanz ergab analysiert folgende Werte:

0·1901 g	Substanz	gaben bei 12° C. und 750 mm	44·6 cm ³ N.
0·2050 g	»	» bei 16° C. und 742 mm	49·4 cm ³ N.
0·2287 g	»	»	0·1476 g BaSO ₄ .
0·2302 g	»	»	0·3839 g CO ₂ und 0·0801 g H ₂ O.
0·1892 g	»	»	0·3043 g CO ₂ und 0·0653 g H ₂ O.
0·3145 g	»	»	0·2081 g BaSO ₄ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₆H₂₆N₁₄S₂O₇</u>	Gefunden	
C	43·94	43·78	43·86
H	3·66	3·73	3·84
N	27·60	27·75	27·83
S	9·01	8·90	9·13
O	15·79	—	—
	<hr/> 100·00		

Diese Analyse zeigt, daß auch Melamin sich Farbsäuren gegenüber als einsäurige Base verhält. (Siehe später die Verbindung des Melamins mit einer Monosulfosäure.) Was die übrigen Eigenschaften anlangt, so gilt das gleiche wie von den oben besprochenen Verbindungen.

Ein Krystallwassergehalt konnte nicht nachgewiesen werden.

Einer zweiten Gruppe von Verbindungen wurde als eine Komponente Ponceau 2 G-Säure zugrunde gelegt. Unter Beobachtung der schon erwähnten Versuchsanordnung wurde das Guanidin- und Dicyandiamidsalz hergestellt. Es entstanden in beiden Fällen rote Pulver. Beide Salze zeigen eine große Ähnlichkeit mit den gewöhnlichen krystallponceausauren Salzen. Sie haben, der Analyse nach zu schließen, dieselbe Konstitution. Die über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanzen gaben folgende Werte:

1. Ponceau 2 G-saures Guanidin = C₁₈H₂₂N₈S₂O₇.

0·1571 g	Substanz	gaben 0·2339 g CO ₂ und 0·0611 g H ₂ O.
0·2491 g	»	» 0·3728 g CO ₂ und 0·0957 g H ₂ O.

0·1871 g Substanz gaben bei 22° C. und 740 mm 35 cm³ N.
 0·2384 g » » 0·2095 g BaSO₄.
 0·1474 g » » 0·1303 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	41·06	40·61	40·82
H	4·18	4·32	4·27
N	21·29	21·09	—
S	12·17	12·12	12·19
O	21·30	21·86	—
	100·00	100·00	—

2. Ponceau 2 G-saures Dicyandiamid = C₂₀H₂₀N₁₀S₂O₇.

0·1511 g Substanz gaben 0·2288 g CO₂ und 0·0492 g H₂O.
 0·2162 g » » 0·3264 g CO₂ und 0·0710 g H₂O.
 0·1432 g » » bei 14° C. und 748 mm 30 cm³ N.
 0·1808 g » » 0·1431 g BaSO₄.
 0·1701 g » » bei 10° C. und 746 mm 35·3 cm³ N.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	41·67	41·29	41·18
H	3·47	3·62	3·65
N	24·30	24·52	24·60
S	11·11	10·92	—
O	19·45	19·65	—
	100·00	100·00	—

Eine weitere Gruppe umfaßt die chromotrop 2R-sauren Salze des Guanidins und Dicyandiamids. Auch für sie gilt dasselbe, was von den bisher besprochenen gesagt wurde. Die Analyse der über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanzen ergab folgende Werte:

1. Chromotrop 2 R-saures Guanidin = C₁₈H₂₂N₈S₂O₈.

0·2709 g Substanz gaben 0·3909 g CO₂ und 0·1051 g H₂O.
 0·1654 g » » 0·2408 g CO₂ und 0·0621 g H₂O.
 0·1312 g » » bei 12° C. und 746 mm 23·2 cm³ N.
 0·1560 g » » 0·1329 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	39·85	39·37	39·62
H	4·02	4·31	4·17
N	20·66	20·81	—
S	11·81	11·75	—
O	23·66	23·76	—
	100·00	100·00	—

2. Chromotrop 2 R-saures Dicyandiamid = $C_{20}H_{20}N_{10}S_2O_8$.

0·1271 g Substanz gaben 0·1870 g CO_2 und 0·0399 g H_2O .

0·1798 g > > 0·2652 g CO_2 und 0·0552 g H_2O .

0·1422 g > > bei 12° C. und 740 mm 28·9 cm^3 N.

0·1279 g > > 0·0999 g $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	40·54	40·12	40·23
H	3·38	3·49	3·41
N	23·65	23·71	—
S	10·81	10·78	—
O	21·62	21·90	—
	100·00	100·00	—

Schließlich stellte ich die Guanidin- und Dicyandiamid-salze der Orange II- und Orange IV-Farbsäure und das Melaminsalz der Orange II-Farbsäure her. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses von 1 Molekül Säure und 1 Molekül Base wurden Guanidincarbonat und Orange II-Farbsäure zusammengebracht. Aus der Lösung schieden sich gut ausgebildete, orangefarbene Blättchen ab, welche in heißem Wasser weniger löslich sind wie die entsprechenden Salze der Disulfosäuren. Die Analyse der Substanz lieferte Werte, die folgender empirischer Formel und somit auch der am Beginn dieser Arbeit aufgestellten allgemeinen Konstitutionsformel entsprechen.

Analyse für $C_{17}H_{17}N_5SO_4$:

0·2283 g Substanz gaben 0·4370 g CO_2 und 0·0908 g H_2O .

0·1568 g > > 0·3011 g CO_2 und 0·0636 g H_2O .

0·1832 g > > bei 14° C. und 750 mm 28·4 cm^3 N.

0·3819 g > > 0·2367 g $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
C	52·71	52·20	52·37
H	4·39	4·42	4·51
N	18·09	18·21	—
S	8·27	8·50	—
O	16·54	16·67	—
	100·00	100·00	—

Das orange II-saure Dicyandiamid wurde in schönen goldglänzenden Blättchen erhalten, während das orange II-saure Guanidin und das Dicyandiamidsalz derselben Säure in mehr mattgelben Krystallen mit ebenfalls blätteriger Struktur erhalten wurden.

Analyse des orange II-sauren Dicyandiamids:

0·3120 g Substanz gaben	0·5952 g CO ₂	und	0·1126 g H ₂ O.
0·1644 g	>	>	0·3145 g CO ₂ und 0·0587 g H ₂ O.
0·1034 g	>	>	bei 16° C. und 746 mm 18·3 cm ³ N.
0·1977 g	>	>	0·1062 g BaSO ₄ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ N ₈ SO ₄	Gefunden	
C	52·43	52·03	52·17
H	3·88	4·01	3·97
N	20·39	20·58	—
S	7·77	7·40	—
O	15·53	15·98	—
	100·00	100·00	

Analyse des orange IV-sauren Guanidins:

0·1563 g Substanz gaben	0·3186 g CO ₂	und	0·0706 g H ₂ O.
0·1832 g	>	>	0·3737 g CO ₂ und 0·0818 g H ₂ O.
0·1571 g	>	>	bei 10° C. und 748 mm 27·1 cm ³ N.
0·1040 g	>	>	0·0640 g BaSO ₄ .
0·1091 g	>	>	0·0660 g BaSO ₄ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{19}H_{20}N_6SO_3$			
C	55·34	55·59	55·63	
H	4·85	5·02	4·96	
N	20·39	20·51	—	
S	7·77	8·40	8·35	
O	11·65	10·48	—	
	100·00	100·00	—	

Analyse des orange IV-sauren Dicyandiamids:

- 0·1452 g Substanz gaben 0·2900 g CO₂ und 0·0577 g H₂O.
 0·1312 g » » 0·2613 g CO₂ und 0·0543 g H₂O.
 0·1021 g » » bei 12° C. und 752 mm 19·5 cm³ N.
 0·2130 g » » 0·1110 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{20}H_{19}N_7SO_3$			
C	54·92	54·47	54·31	
H	4·35	4·42	4·6	
N	22·42	22·61	—	
S	7·32	7·19	—	
O	10·99	11·31	—	
	100·00	100·00	—	

Das Melaminsalz der Orange II-Farbsäure ist hellgelb. Es wurde nach dem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum der Analyse unterzogen und ergab nachstehende Werte:

- 0·1011 g Substanz gaben 0·0534 g BaSO₄.
 0·1632 g » » 0·3023 g CO₂ und 0·0604 g H₂O.
 0·1294 g » » 0·2373 g CO₂ und 0·0484 g H₂O.
 0·1094 g » » bei 16° C. und 746 mm 23·6 cm³ N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{19}H_{18}N_8SO_4$			
C	50·22	49·91	50·01	
H	3·96	4·11	4·16	
N	24·67	24·91	—	
S	7·05	7·28	—	
O	14·10	13·79	—	
	100·00	100·00	—	

Herr Prof. Dr. F. Becke hatte die Güte, einige in dieser Arbeit erwähnte Körper in seinem Institut durch Herrn stud. phil. Dietinger krystallographisch und mikroskopisch-optisch untersuchen zu lassen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Er teilte mir folgenden Befund mit:

Krystallponceausaures Guanidin (1:2). Braune Körner und Nadelchen; letztere zeigen stets schiefe Auslöschung (20 bis 25°); parallel zu der der Längsrichtung genäherten Auslöschungsrichtung liegen die Schwingungen des langsameren Strahles.

Krystallponceausaures Guanidin (Versuch 1:1). Kurze braune Nadeln und Pulver. Auslöschung gerade oder wenig geneigt zur Längsrichtung. In dieser Richtung schwingt der raschere Strahl.

Krystallponceausaures Dicyandiamid. Braune Nadeln mit gerader Auslöschung.

Krystallponceausaures Melamin. Zumeist unregelmäßige Splitter und Körner, selten rechteckig begrenzte Täfelchen, dann gerade Auslöschung. Pleochroismus deutlich, Absorptionsunterschiede enorm. Einerseits helleres Rot, andererseits tief dunkelrot bis schwarz. Die tiefe Färbung und die Absorption machen die Unterscheidung von γ und α unmöglich.

Orange II-saures Guanidin. Unregelmäßige gelbe bis orange Körner oder Blättchen, bei rechteckigem Umriß stets gerade Auslöschung (Krystallsystem rhombisch?), α' parallel der Längsrichtung; Pleochroismus gering, α' neigt etwas mehr ins Braune als Schwingungen senkrecht dazu.

Orange II-saures Dicyandiamid. Unregelmäßige Blättchen; Auslöschung stets schief und schwankend, Pleochroismus schwach, gelb und orange.

Orange II-saures Melamin. Ungemein kleine, gelbe Krystalle, Umriß rundlich oder quadratisch; größere Krystalle zeigten gerade Auslöschung.

Orange IV-saures Guanidin. Krystallsystem monoklin. Blättchen nach (001) von rhombischem oder nach der *b*-Achse gestreckt sechseitigem Umriß. Der von der Symmetrieebene halbierte Kantenwinkel beträgt 101°. Keine Spaltbarkeit. Ebene der optischen Achsen normal zu (010); auf (001) tritt stark

geneigt die Mittellinie γ aus. Achsenwinkel beträchtlich. Pleochroismus: α gelb mit schwach rötlichem Stich (Richtung der langen Diagonale des Rhombus). Normal dazu liegt im Blättchen eine zwischen β un γ liegende Schwingungsrichtung mit rein gelber Farbe.

Orange IV-saures Dicyandiamid. Kleine Krystalle von rechteckigem Umriß, stets gerade Auslöschung (rhombisch). Pleochroismus schwach, parallel der Längsrichtung blaßgelb, senkrecht dazu orange.

Die ponceausauren Salze zeigten sich als rotes Pulver.

Chromotrop 2R-saures Guanidin. Braunes Pulver, selten kurze Nadelchen, mit schiefer Auslöschung.

Kurz zusammengefaßt erhielt ich folgende Resultate:

1. Guanidin, Dicyandiamid und Melamin verhalten sich Farbsäuren gegenüber als einsäurige Basen.

2. Die entstandenen Verbindungen sind zum großen Teile wohlkrystallisiert.

3. Sie sind analog den Ammoniumsalzen unter Zugrundelegung des fünfwertigen Stickstoffs nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida, für seine Anregungen und erteilten Ratschläge meinen ergebensten Dank auszusprechen.
