

Über die Gewinnung von Guanidinnitrat aus Rhodanammonium¹⁾.

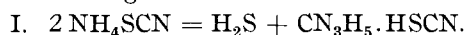
Von Dr. HEINRICH GOCKEL.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

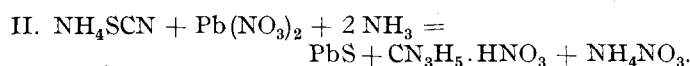
(Eingeg. 17. Mai 1935.)

Für das leicht zugängliche und vor allem bei der Gasreinigung in beträchtlichen Mengen anfallende Rhodanammonium hat sich noch keine ausreichende Verwendung finden lassen. Deshalb ist man bestrebt, das Rhodanammonium in andere, leicht verwertbare Verbindungen überzuführen, wie in Cyanid, Ammonsulfat, Thioharnstoff und Guanidin.

Alle bisher bekannten Verfahren zur Umwandlung von Rhodanammonium in Guanidinsalze arbeiten bei einer über dem Schmelzpunkte des Rhodanammoniums (159°) liegenden Temperatur, z. T. mit Zusatz von Schwermetallsalzen und in einer Ammoniakatmosphäre. Da aber Guanidinsalze gegen höhere Temperaturen empfindlich sind, läßt sich eine quantitative Umsetzung bei diesen verhältnismäßig hohen Arbeitstemperaturen nicht erzielen. Die ohne Zusatz von Schwermetallsalzen arbeitenden Verfahren können theoretisch nur 38,8% Guanidinbase liefern, berechnet auf das eingesetzte Rhodanammonium. Die Hälfte der im Rhodanammonium enthaltenen Rhodanwasserstoffsäure bleibt an die Guanidinbase gebunden gemäß der Gleichung:



Bei Zusatz von Metallsalz und der nötigen Menge Ammoniak kann theoretisch die Ausbeute an Guanidinbase auf das Doppelte gesteigert werden. Das zugesetzte Metallsalz liefert die zur Bindung der Guanidinbase nötige Säure und erleichtert gleichzeitig die Schwefelwasserstoff-Abspaltung. Das zugeführte Ammoniak wird teils angelagert, wahrscheinlich an intermediär entstehendes Cyanamid²⁾, teils bindet es die im zugesetzten Metallsalz enthaltene überschüssige Säure. Die Umsetzungsgleichung lautet dann z. B. bei Zusatz von Bleinitrat:



Das neue Verfahren, nach welchem die Umsetzung gemäß Gleichung II praktisch quantitativ verläuft, beruht auf der in der Literatur bekannten Eigenschaft des Rhodan-

ammoniums, bei Raumtemperatur große Mengen Ammoniak aufzunehmen und sich dabei zu verflüssigen. Die Ammoniakaufnahme des Rhodanammoniums erfolgt noch leichter und reichlicher als die des Ammonnitrates. (Diverssche Flüssigkeit.) Infolge der leichten Verflüssigung des Rhodanammoniums ist es möglich, die Umwandlung in Guanidin schon bei 120° durchzuführen. An Stelle von geschmolzenem Rhodanammonium wird mit Ammoniak verflüssigtes benutzt. Bei der niedrigen Arbeitstemperatur des neuen Verfahrens verläuft die Guanidinbildung fast quantitativ.

Arbeitsvorschrift. (Laboratoriumsversuch.)

100 g Rhodanammonium werden in einem Glas- oder Emailgefäß durch Zuleiten von gasförmigem Ammoniak unter Wasser- oder Eiskühlung verflüssigt. Nach Aufnahme von etwa 50 g Ammoniak werden der Flüssigkeit in kleinen Anteilen 400 g Bleinitrat zugesetzt. Der Zusatz des Bleisalzes soll langsam und unter guter Kühlung erfolgen, um ein Entweichen des flüssigen Ammoniaks zu verhindern. Teilweise setzt sich das Bleinitrat mit dem Rhodanammonium zu Rhodanblei und Ammonnitrat um. Aber auch das Rhodanblei liefert beim Erhitzen ohne wesentliche Beeinträchtigung der Ausbeute Guanidinsalz. Das Gefäß wird alsdann in einen eisernen Autoklaven eingesetzt und dieser langsam auf etwa 120° erhitzt. Der Druck im Autoklaven steigt bis auf etwa 7 at und fällt nach beendeter Umsetzung auf 4–5 at. Dann wird der Ammoniakdruck abgelassen und das noch heiße Reaktionsprodukt in 500 cm³ Wasser gegeben. Nach dem Abfiltrieren vom unlöslichen Bleisalz scheidet die klare Lösung beim Abkühlen etwa 100 g fast reines Guanidinnitrat aus. Der Rest des Guanidinnitrates (40–50 g) kann aus der Mutterlauge durch Eindampfen und Umkristallisieren rein gewonnen werden.

Das vorliegende Verfahren dürfte geeignet sein, nicht verwertbares Rhodanammonium auf billige Weise in das wertvollere Guanidin überzuführen. Bei geringer Bewertung des Rhodanammoniums und besonders, wenn die Beseitigung von Rhodanammon notwendig ist, dürfte Guanidinnitrat zu Preisen herzustellen sein, die seine Verwendung in Verbindung mit dem gleichzeitig entstehenden Ammonnitrat sogar als hochwertiger Stickstoffdünger (über 40% N₂) lohnend erscheinen lassen können. [A. 65.]

¹⁾ Vgl. DRP. 611945.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 555 [1934].

Analytisch-technische Untersuchungen

Empfindlicher Nachweis von Metallen mit Hilfe von „Thionalid“. I.

Von Dozent Dr. RICHARD BERG und Dr. W. ROEBLING.

(Eingeg. 1. Juni 1935.)

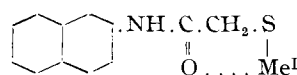
Aus dem Chemischen Institut der Albertus-Universität Königsberg/Pr.

Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Analytische Chemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 24. Mai 1934.

Vor kurzem wurde von uns an anderer Stelle¹⁾ eine allgemeine Zusammenfassung über die analytische Verwendungsmöglichkeit des „Thionalids“ gegeben. Im folgenden wird speziell über die qualitative Anwendung dieses Reagenzes berichtet.

Das „Thionalid“ von der Formel C₁₀H₇.NH.CO.CH₂SH (abgekürzter Handelsname für thioglykolsaures-β-Aminonaphthalid²⁾), das als Schwefelwasserstoffderivat aufgefaßt werden kann, liefert mit Metallen, die schwerlösliche Sulfide bilden, beständige Metallkomplexe, die zur Klasse der inneren Komplexe gehören. Die Absättigung der Hauptvalenz er-

folgt durch die Sulfhydrylgruppe, die der Nebenvaleanz durch die Carbonylgruppe unter Bildung eines Fünf-Ringes:



Die Metallfällungen sind hoch empfindlich und übertreffen die anderer Fällungsreagenzien in **mineralsaurer Lösung** um ein Vielfaches.

Ausführung: Man verwendet eine 1%ige alkoholische oder Eisessig-Reagenslösung. Zum Nachweis eines Metalls erhitzt man die schwach mineralsaure Lösung (bis etwa 2 n-Mineralsäure enthaltend) zum Sieden und versetzt die Lösung mit 1–2 Tropfen Reagens. Da dieses in mineralsaurem Wasser schwer löslich ist, empfiehlt es sich, gleichzeitig einen Blindversuch vorzunehmen, um eventuelle Täuschungen durch

¹⁾ Richard Berg u. W. Roebeling, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 403 [1935].

²⁾ Die Herstellung und den Vertrieb des „Thionalids“ hat die Firma: Chem. Fabrik Schering-Kahlbaum, Berlin, übernommen.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über den Fällungsbereich des „Thionalids“ in mineralaurer Lösung.

Tabelle 1.

Metall	Grenzkonzentration	Erfassungs- grenze in γ/cm^3	Farbe der Komplexe
Cu	1 : 10 000 000	0,1	gelb
Ag	1 : 5 000 000	0,2	gelb
Au	1 : 2 500 000	0,4	gelbbraun
Hg	1 : 15 000 000	0,06	weiß
Sn	1 : 12 500 000	0,08	weiß
As	1 : 100 000 000	0,01	weiß
Sb	1 : 40 000 000	0,02	weiß
Bi	1 : 10 000 000	0,1	gelb
Pt	1 : 10 000 000	0,1	gelb
Pd	1 : 10 000 000	0,1	gelb

Die Grenzkonzentrationsbestimmungen wurden in 5 cm³ Gesamtvolumen ausgeführt. Die Lösungen enthielten 0,5 cm³ 2 n-Mineralisäure.

ausfallendes Reagens auszuschließen. Zum Nachweis ganz geringer Mengen von Metall kühlt man auf Zimmertemperatur ab.

Infolge der Empfindlichkeit der Sulfhydrylgruppe des „Thionalids“ gegen Oxydationsmittel müssen diese (am zweckmäßigsten mit Hydroxylamin) zerstört werden. Da auch dreiwertiges Eisen in diesem Sinne auf das Reagens wirkt, reduziert man es wie eben beschrieben oder bindet es komplex mit Phosphorsäure, indem man die schwach mineralisaurer Lösung bis zur Farblosigkeit mit Phosphorsäure versetzt. Da Phosphorsäure auch auf Zinn stark komplexbindend wirkt, wird die Fällung von Zinn in Gegenwart von Phosphorsäure mit „Thionalid“ verhindert. Hierauf gründet sich ein empfindlicher Nachweis des Antimons und Arsens neben Zinn.

In **essigsaurer** Lösung fallen die meisten Metalle der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe, die Sulfide bilden. Da das Reagens infolge des großen Fällungsbereiches weitgehend unspezifisch ist, kommt eine praktische Auswertung in diesem Medium kaum in Frage.

In **alkalischer tartrathaltiger** Lösung gelingt es dagegen durch Abstufung der Alkalinität und durch Komplexbildung mit Kaliumcyanid folgende Gruppen zu unterscheiden, die zu Erkennungsreaktionen für Metalle herangezogen werden können:

1. Gruppe: in natronalkalischer, tartrathaltiger Lösung;
2. Gruppe: in cyankali-, tartrathaltiger Lösung;
3. Gruppe: in natronalkalischer, tartrathaltiger, cyankaliumhaltiger Lösung.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Fällungen in natronalkalischer, tartrathaltiger Lösung.

Tabelle 2.

Metall	Grenzkonzentration	Erfassungs- grenze in γ/cm^3	Farbe der Komplexe
Cu	1 : 2 000 000	0,5	gelb
Ag	Reduktion	—	—
Au	1 : 200 000	5	weiß
Hg	1 : 1 000 000	1	weiß
Cd	1 : 2 500 000	0,4	weiß
Tl	1 : 10 000 000	0,1	gelb
Mn	Braunsteinbildung	—	—
Fe ^{II}	wenig empfindlich	—	schmutzig grün

5 cm³ enthielten 0,5 cm³ überschüssige 2 n-Natronlauge und 1 Tropfen einer kalt gesättigten Ammontartratlösung.

Ausführung: Da das „Thionalid“ infolge Salzbildung in natronalkalischer Lösung leicht löslich ist, kann eine 5%ige alkoholische Reagenslösung verwendet werden, von der man 4—5 Tropfen auf 5 cm³ zusetzt, weil in alkalischer Lösung ein größerer Zusatz von Reagens zur Bildung der Metallkomplexe erforderlich ist. Oxydationsmittel werden vor dem Reagenszusatz wie oben beschrieben zerstört. Dreiwertiges Eisen stört hier nicht.

Die schwach saure Untersuchungslösung versetzt man mit Ammoniumtartrat in hinreichendem Überschuß, macht mit Natronlauge alkalisch, erhitzt zum Sieden und versetzt die Lösung mit dem Reagens. Handelt es sich um Spurennachweis von Metallen, so versetzt man die Lösung mit der eben hinreichenden Menge Tartrat, um die Fällung des Hydroxydes zu verhindern — da anderenfalls die Fällungsempfindlichkeit stark herabgedrückt wird — und kühlt ab. Die Fällungen von Blei und Wismut sind von deren Konzentration und der Alkalität der Lösung abhängig. Eine stärkere Konzentration der Natronlauge als 1 n ist zu vermeiden, da sonst eine Zersetzung des Reagens stattfindet.

Den Fällungsbereich des „Thionalids“ in **tartrat-haltiger** Lösung in Gegenwart von **Kaliumcyanid** zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Metall	Grenzkonzentration	Erfassungs- grenze in γ/cm^3	Farbe der Komplexe
Au	1 : 200 000	5,0	weiß
Tl	1 : 10 000 000	0,1	gelb
Sn	1 : 250 000	4,0	weiß
Pb	1 : 10 000 000	0,1	gelb
Sb	1 : 2 000 000	0,5	weiß
Bi	1 : 2 500 000	0,4	gelb

5 cm³ enthielten 0,5 cm³ überschüssige 2 n-Natriumcarbonatlösung, je 1 Tropfen einer kaltgesättigten Ammoniumtartratlösung und einer 10%igen Kaliumcyanidlösung.

Ausführung: Man verwendet eine 1%ige alkoholische Reagenslösung. Oxydationsmittel müssen vor Reagenszusatz zerstört werden. Die störende Wirkung von dreiwertigem Eisen wird verhindert, wenn man die tartrat- und cyankaliumhaltige Lösung in der Hitze durch Zusatz von Reduktionsmitteln (schweflige Säure, Hydroxylamin) zu dem Ferrocyan-komplex reduziert, wobei die Lösung nicht sauer werden darf. Bei Anwesenheit von Cadmium verwendet man einen größeren Überschuß an Kaliumcyanid. Die Fällung von Quecksilber mit „Thionalid“ ist einerseits von dessen Konzentration, andererseits von der Alkalinität und Cyanidkonzentration abhängig, so daß größere Mengen Quecksilber (mehr als 50 mg in 5 cm³ einer 10%igen KCN-Lösung) den Nachweis obiger Metalle (s. Tabelle 3) stören.

Die saure Untersuchungslösung versetzt man mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion, fügt Tartrat und Kaliumcyanid hinzu, erhitzt und versetzt die Lösung mit dem Reagens. Bei Nachweis von sehr geringen Metallmengen ist eine Abkühlung der Untersuchungslösung nach Reagenszusatz erforderlich.

Unter Verwendung von **Natronlauge** in Gegenwart von **Kaliumcyanid** wird der Fällungsbereich des „Thionalids“ weiter verkleinert (s. Tabelle 4).

Tabelle 4.

Metall	Grenzkonzentration	Erfassungs- grenze in γ/cm^3	Farbe der Komplexe
Tl	1 : 10 000 000	0,1	gelb
Hg	±	—	weiß
Pb	±	—	gelb
Bi	±	—	gelb

Bei Abwesenheit von Tartrat, das nur zur Verhinderung der Fällung von Hydroxyden dient, steigert sich die Grenzkonzentration für Thallium auf 1 : 40 000 000.

5 cm³ enthielten 0,5 cm³ überschüssige 2 n-Natronlauge, je 1 Tropfen einer kaltgesättigten Ammontartratlösung und einer 10%igen Kaliumcyanidlösung.

Ausführung: Zum Nachweis des Thalliums empfiehlt es sich, eine 5%ige acetonische Reagenslösung zu verwenden, da der Thalliumkomplex in Aceton praktisch unlöslich ist. Oxydationsmittel, auch dreiwertiges Eisen, müssen wie oben beschrieben zerstört werden. Der Nachweis wird in der zum Sieden erhitzten Lösung ausgeführt, indem man für je 1 cm³ der zu prüfenden Lösung 1 Tropfen der obigen Reagenslösung

hinzufügt. Bei sehr verdünnten Lösungen erfolgt die Thalliumfällung erst nach dem Erkalten.

Nachdem Thallium in den letzten Jahren nicht nur zu Heilzwecken, sondern auch zur Schädlingsbekämpfung in ausgedehntem Maße Verwendung gefunden hat, sind nicht nur Unglücksfälle häufiger geworden, sondern es sind auch Morde und Selbstmorde mit Thallium vorgekommen. Damit hat der Thalliumnachweis gerichtsschemisch eine große Bedeutung erlangt. Um derartig geringe Mengen Thallium in Organen nachzuweisen, waren die bisher bekannten chemischen Methoden nicht empfindlich genug. Besonders machen sich die nach den verschiedenen Aufschlußverfahren (Schwefel-Salpetersäure, Salzsäure-Kaliumchlorat) vorliegenden Alkalisalze durch Störung unangenehm bemerkbar³⁾. Es lassen sich nach der bekannten Nachweismethode mit Kaliumjodid oder Chromat nur 0,01 bis 0,02 mg Tl in 5 cm³ Gesamtvolumen nach 24stündigem Stehen nachweisen. Mit Hilfe von „Thionalid“ gelingt es, noch eine zwanzigmal geringere Thalliummenge nach der oben beschriebenen Methode nachzuweisen. Die ev. im Organismus vorkommenden geringen Quecksilber-, Blei- und Wismutmengen stören den Nachweis des Thalliums mit „Thionalid“ nicht.

Die Möglichkeit des Nachweises einer Anzahl von Metallen nebeneinander in sauren und alkalischen Lösungen in Gegenwart von Tartrat bzw. Kaliumcyanid wird in Tabelle 5 veranschaulicht.

Tabelle 5.

Metall	Gruppe 1 in mineral- saurer Lös.	Gruppe 2 in tartrat- halt. Lös. in Gegenwart von NaOH	Gruppe 3 in tartrat- halt. u. cya- nidhalt. Lös.	Gruppe 4 in tartrat- halt. u. cya- nidhalt. Lös. in Gegenwart von NaOH
Cu	+	+	—	—
Ag	+	Reduktion	Reduktion	Reduktion
Au	+	+	+	—
Cd	—	+	—	—
Hg	+	+	±	±
Tl	—	+	+	+
Sn	+	—	+	—
Pb	—	±	+	±
As	+	—	—	—
Sb	+	—	+	—
Bi	+	±	+	±
Pd	+	—	—	—
Pt	+	—	—	—

³⁾ K. Goroncy u. Richard Berg, Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **20**, 223 [1933].

Die in Gruppe 1 enthaltenen Metalle außer Cadmium, Blei, Thallium sind in mineral-saurer Lösung neben sämtlichen anderen Metallen⁴⁾, deren Mengen beliebig sein können, nachzuweisen. So können z. B. Spuren Silber in Blei und Thallium ohne weiteres nachgewiesen werden, was aus bekannten Gründen in den bisher üblichen Trennungsgängen mit Schwierigkeiten verknüpft war.

In natronalkalischer, tartrathaltiger Lösung (Gruppe 2) ist beispielsweise der Cadmiumnachweis in Zink von praktischer Bedeutung. Die Fällungen von Blei und Wismut sind wenig empfindlich und hängen von der Alkalinität der Lösung ab. Daher sind sie in Tabelle 5 mit ± bezeichnet.

Wie aus Gruppe 3 ersichtlich, verschiebt sich das Fällungsbild in cyanid- und tartrathaltiger Lösung. Im Gegensatz zur Gruppe 1 lassen sich nunmehr die Metalle Gold, Thallium, Zinn, Blei, Antimon, Wismut neben Kupfer, Cadmium, Arsen, Palladium und Platin und sämtlichen anderen Metallen erkennen⁴⁾. Die Quecksilberfällung ist von der jeweilig vorliegenden Quecksilber- und Cyanidionenkonzentration abhängig.

Zuletzt erweist sich das „Thionalid“ in natronalkalischer, cyanid- und tartrathaltiger Lösung als ein hochempfindliches und spezifisches Reagens auf Thallium. Quecksilber, Blei und Wismut stören nur dann, wenn sie in größerer Konzentration vorliegen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Verwendung des „Thionalids“ als Gruppenreagens und zum Teil spezifisches Reagens zum Nachweis von Metallen beschrieben.

2. Die Methode kann als Ergänzung und Vereinfachung der bisher üblichen Trennungsgänge zur Erkennung von Spuren herangezogen werden. Besonders ist das Reagens bei toxikologischen Untersuchungen zum Nachweis von Metallsuren wegen seiner außergewöhnlich großen Fällungsempfindlichkeit zu empfehlen.

3. Es wird eine Methode zum spezifischen Nachweis von Thallium für toxikologische Untersuchungen beschrieben.

Über genaue Vorschriften zur Verwendung des „Thionalids“ für quantitative Zwecke wird demnächst berichtet. [A. 58.]

⁴⁾ Nicht untersucht wurden bisher die Metalle: Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Indium.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Verein deutscher Lebensmittelchemiker.

32. Hauptversammlung Trier, 28. und 29. Mai 1935.

Vorsitzender: Prof. Dr. Nottbohm.

Von den obersten Reichs- und Landesbehörden waren entsandt Ministerialrat Dr. Wegener und Oberregierungsrat Dr. Gebhard (Reichs- und Preußisches Ministerium für Ernährung und Landwirtschaft), Oberregierungsrat Prof. Dr. Bames (Reichs- und Preußisches Ministerium des Innern), Direktor Dr. Köpke (Reichsgesundheitsamt), Ministerialrat Dr. Schwindt (Bayerisches Ministerium des Innern), Prof. Dr. Haertel (Sächsische Regierung), Oberregierungsrate Dr. Schmiedel und Dr. Werner (Württembergische Regierung), Prof. Dr. Gronover (Badische Regierung). Namens dieser Stellen sprach Oberregierungsrat Bames, indem er das Interesse der Reichsregierung an der Betätigung des Vereins zum Ausdruck brachte. Weiterhin hielten Ansprachen Oberbürgermeister Christ von Trier zugleich im Auftrage des Regierungspräsidenten, der die zuständigen Sachbearbeiter geschickt hatte, sowie der Landgerichtspräsident von Trier, mit dem der Oberstaatsanwalt anwesend war. Auch sie betonten die Wichtigkeit der Chemie

für Verwaltung und Rechtspflege. Den V. d. Ch. vertraten Generalsekretär Dr. Scharf und Oberregierungsrat Dr. Merves, da Prof. Dr. Duden im letzten Augenblick an der Teilnahme verhindert war; den Verband öffentlicher Chemiker vertrat dessen Vorsitzender Dr. Sieber, Stuttgart. Die genannten Beauftragten wiesen auf die Verbundenheit aller Chemiker hin, die eine engere Fühlungnahme miteinander und unter Wahrung der Sonderbelange einen Zusammenschluß der Vereine erheische, was bei dem Vorsitzenden des Vereins deutscher Lebensmittelchemiker (derzeitige Mitgliederzahl 592) und bei der Versammlung lauten Widerhall fand.

In seiner Begrüßungsrede äußerte sich Prof. Nottbohm unter anderem ausführlich über die Rolle des Lebensmittelchemikers im Dienste der Volksernährung etwa im folgenden Sinne:

Die Sicherung der deutschen Lebensmittelversorgung hat dem Wirtschaftsleben des abgelaufenen Jahres ihr Gepräge aufgedrückt, das auch für die Art der Lebensmittelüberwachung durch Chemiker nicht ohne Einfluß blieb. Um die Versorgung der Bevölkerung mit Brot zu gleichbleibenden und für breite Volksschichten tragbaren Kosten zu gewährleisten, mußten angesichts der geforderten Beschränkung auf die heimische Erzeugung die Fehlmengen durch Festlegung des untersten Aus-