

Über die Gewinnung von Guanidinnitrat aus Rhodanammonium¹⁾.

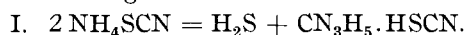
Von Dr. HEINRICH GOCKEL.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

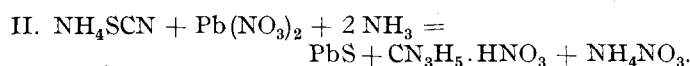
(Eingeg. 17. Mai 1935.)

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.)

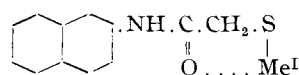
Aus dem Chemischen Institut der Albertus-Universität Königsberg/Pr.

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.