

# Über den Stickstoffabgang bei der Analyse von Guanidin- und Biguanidverbindungen nach der Methode von Will und Varrentrapp

von

**Julian Freydl,**  
*Assistent für Chemie.*

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule  
in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1890.)

Mehrfach ist beobachtet worden, dass das Natronkalkverfahren bei Guanidin- und Biguanidverbindungen unzuverlässige Resultate liefert.

So erhielt *Strecker*<sup>1</sup> bei der Analyse des salzsauren Guanidinplatinchlorids nach Will-Varrentrapp statt 15·8 nur 9·6, 10·9 und 10·2% Stickstoff; desgleichen ergab auch das oxalsaure Guanidin nach dieser Methode einen „bedeutenden Abgang an Stickstoff“. *Strecker* hebt dabei ausdrücklich hervor, dass „dies das erste ihm bekannte Beispiel“ sei (abgesehen von denjenigen Körpern, welche Oxyde des Stickstoffes enthalten), „wobei die sonst so vortreffliche Methode von Will-Varrentrapp nicht anwendbar ist“.

*Rathke*<sup>2</sup> fand bei (saurem) Biguanidsulfat „trotz aller angewandten Vorsicht“ statt 35·18 nur 33·95 und 33·97% Stickstoff und Biguanidkupfer gab 43·2 und 43·92% Stickstoff, während die Theorie 46·76% verlangt. Er fügt hinzu: „Ich zweifle nicht daran, dass das Deficit an Stickstoff seine Erklärung darin findet, dass das Will-Varrentrapp-Verfahren, welches bekanntlich auch bei den Guanidinsalzen gar leicht ein viel zu

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 118, 161.

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 12, 781.

niedriges Resultat gibt, auch für die eben angeführten Verbindungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Mag diese auch immerhin durch ganz besondere Einübung überwunden werden, so scheint mir für so stickstoffreiche Substanzen doch die Bestimmung des Stickstoffs in Gasform bei Weitem den Vorzug zu verdienen.“

Zur Erklärung der im ersten Augenblicke überraschenden Thatsache, dass gerade Körper, welche, wie Guanidin und Biguanid, beim Erhitzen mit starken Basen oder Säuren unter Wasseraufnahme glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen,<sup>1</sup> beim Glühen mit Natronkalk nicht allen Stickstoff als Ammoniak abgeben, kann man zwei Gründe anführen.

1. Es lässt sich annehmen, dass bei dieser Art von Verbindungen leichter als sonst eine Verbrennung von Ammoniak stattfindet.<sup>2</sup> Diese Annahme hat Makris<sup>2</sup> gemacht und gezeigt, dass man durch den schon von Will und Varrentrapp<sup>3</sup> empfohlenen Zusatz von Zucker leicht zufriedenstellende Resultate erhalten kann.

Wenn man noch weiters bedenkt, dass die in Rede stehenden Verbindungen das Ammoniak im fast reinen, nur mit Wasserdampf verdünnten Zustande entwickeln, so erscheint diese Erklärung vielleicht wohl ausreichend, allein durch Makris' Versuche wird sie nicht zur Genüge begründet, weil bei der trockenen Destillation von Zucker viele Körper entstehen, deren Einfluss auf die Natronkalkwirkung nicht bekannt ist.

<sup>1</sup> M. für Chemie, 1888, S. 380.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie, 184, 371.

<sup>3</sup> Annalen der Chemie, 39, 257.

<sup>4</sup> Beim Guanidinchlorplatinat kommt noch in Betracht, dass das aus dem  $\text{PtCl}_4$  frei werdende Cl Sauerstoff aus dem Natronkalk entwickelt. Daraus folgt, dass man Guanidinchlorplatinat ebenso wenig nach Will-Varrentrapp ohne Zusatz eines Reduktionsmittels analysiren kann, wie etwa Platinsalmiak, welcher sich nach Berzelius (siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie) beim Erhitzen im Sinne der Gleichung  $3(2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PtCl}_4) = 3\text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 16\text{HCl} + 4\text{N}$  spaltet, also bei der Analyse nach Will-Varrentrapp ein Drittel des Stickstoffs als Ammoniak liefern soll. (Ein zum Überfluss angestellter directer Versuch, bei welchem statt 6·3 nur 2·4% Stickstoff gefunden wurden, hat die Richtigkeit des Gesagten bestätigt.)

2. Weiters konnte man vermuthen, dass durch die Bildung von cyansaurem Natrium oder Calciumcyanamid Verluste an Stickstoff herbeigeführt werden, namentlich wenn berücksichtigt wird, wie leicht Amide der Kohlensäure beim Erhitzen mit den betreffenden Basen jene Verbindungen erzeugen.<sup>1</sup> Nur musste hiebei noch die Annahme gemacht werden, dass Natriumcyanat oder Calciumcyanamid selbst schwer beim Erhitzen mit Natronkalk vollkommen zersetzt werden.

Dass auf solche Art Verluste möglich wären, hat J. Volhard<sup>2</sup> vorausgesetzt, denn er empfiehlt gelegentlich der Beschreibung eines neuen Absorptionsapparates bei der Natronkalkmethode in jenen Fällen, wo „keine permanenten Gase“ gebildet werden, **feuchten** Wasserstoff über das zu erhitzende Gemisch zu leiten; man sei dann sicher, „dass kein Stickstoff in Form von Cyanüren zurückbleibt“.

Auch Emich<sup>3</sup> hat kürzlich der Vermuthung Raum gegeben, dass sich das Stickstoffdeficit auf diese Art erklären liesse.

Allerdings bemerken Will und Varrentrapp, dass bei „Überschuss von Alkalihydrat und hinlänglichem Erhitzen“ auch dann aller Stickstoff als Ammoniak entweiche, wenn primär Cyanverbindungen entstehen, aber diese Autoren haben natürlich Guanidin- oder Biguanidverbindungen nicht analysirt, und bei den späteren Forschern findet man darüber nur die bereits erwähnten Angaben.

Es schien also jedenfalls der Mühe werth, die Sache durch eine grössere Reihe von Versuchen vollkommen aufzuklären, und zu diesem Zwecke habe ich die Untersuchung angestellt, deren Gang im Folgenden skizzirt wird.

Als Repräsentanten der in Rede stehenden Verbindungen sind kohlen-saures Guanidin und wasserfreies saures Biguanidsulfat zur Anwendung gekommen.

Bemerkt soll noch werden, dass das Erhitzen jedesmal etwa  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden dauerte, und dass die Temperatur dunkle Rothgluth war; ersteres, um die Versuche möglichst nach Art

---

<sup>1</sup> Emich, Monatshefte für Chemie, 1889, S. 352.

<sup>2</sup> Zeitschrift für analytische Chemie, 14, 333.

<sup>3</sup> L. c.

des gebräuchlichen Verfahrens zu gestalten, letzteres, um eine Dissociation vom Ammoniak hintanzuhalten.

Durch die ersten Versuchsreihen wollte ich mir zunächst eine genaue Vorstellung von der Grösse der möglichen Fehler bei Einhaltung des gewöhnlichen Verfahrens bilden und weiters die Vortheile des Zuckerzusatzes bei Guanidin- und Biguanidverbindungen aus eigener Erfahrung kennen lernen.

### Erste Versuchsreihe.

#### Gewöhnliches Verfahren.

a) Guanidincarbonat (Stickstoffgehalt 46·66%).

0·2155 g entsprachen 22·8 cm<sup>3</sup> Salzsäure<sup>1</sup> oder 40·24% Stickstoff.

0·2340 g entsprachen 27·55 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 44·78% Stickstoff.

0·2205 g entsprachen 26·25 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 45·28% Stickstoff.

0·2270 g entsprachen 26·00 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 43·57% Stickstoff.

b) Saures Biguanidsulfat (Stickstoffgehalt 35·18%).

0·2462 g entsprachen 22·29 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 34·44% Stickstoff.

### Zweite Versuchsreihe.

#### Stickstoffbestimmung nach Makris'<sup>2</sup> Vorschrift.

Zusatz von 0·3 g Zucker. Statt zum Schlusse Luft darüber zu leiten, wird ein im rückwärtigen Theile des Rohres befindliches Gemisch von Zucker und Natronkalk erhitzt.

#### Guanidincarbonat.

0·2130 g entsprachen 25·75 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 45·98% Stickstoff.

0·2160 g entsprachen 26·00 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 45·79% Stickstoff.

<sup>1</sup> 1 cm<sup>3</sup> = 9·92 mg Chlorwasserstoff.

<sup>2</sup> L. c.

### Dritte Versuchsreihe.

Zusatz von Zucker; zum Schlusse wird Luft durch die Röhre geleitet.

#### a) Guanidincarbonat.

0·2125 g entsprachen 25·75 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 46·09% Stickstoff.

0·2090 g entsprachen 25·35 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 46·14% Stickstoff.

0·2180 g entsprachen 26·40 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 46·06% Stickstoff.

0·1870 g entsprachen 22·60 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 45·98% Stickstoff.

#### b) Saures Biguanidsulfat.

0·2385 g entsprachen 21·85 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 34·85% Stickstoff.

Die Versuche zeigen, dass die Fehler beim gewöhnlichen Verfahren nicht bloss sehr erheblich sind, sondern auch bedeutenden Schwankungen unterliegen. Im Mittel betrug die Abweichung vom berechneten Werth 2·70%, während der grösste Fehler 6·42%, der kleinste 0·74% ausmachte.

Makris' Modification der Methode ergab zwar wesentlich bessere Resultate, immerhin betrug das Fehlermittel 0·65%. Ein Übelstand war hiebei noch, dass das Titriren der vorgelegten Salzsäure durch die vielen brenzlichen Producte, die bei der trockenen Destillation des Zuckers immer gebildet werden, etwas unsicher erschien.

Wenn es nun nach diesen Versuchen (die wesentlich nur Bekanntes bestätigen) den Anschein hatte, als ob, wie auch Makris hervorhob, der Stickstoffabgang hauptsächlich durch die Verbrennung von Ammoniak herbeigeführt wird, so war doch auch ganz sicher die schon früher erwähnte zweite Erklärung zulässig, denn man konnte ebenso gut annehmen, dass durch die bei der trockenen Destillation des Zuckers entstehenden Producte die Bildung von Cyansäure hintangehalten oder etwa

gebildetes Cyanat unter Entbindung von Ammoniak zersetzt wurde.

Weil man Anfangs der zweiten Erklärungsweise den Vorzug gab und vermuthete, der Wassermangel sei die Hauptursache, dass ein Theil des Stickstoffes als Cyan zurückbleibe, wurden zunächst Analysen mit sehr trockenem und weiters solche mit wasserhaltigem Natronkalk ausgeführt; diese mussten kleinere, jene grössere Fehler ergeben.

#### Vierte Versuchsreihe.

Anwendung von sehr trockenem Natronkalk.<sup>1</sup>

##### Guanidincarbonat.

0·1620 g entsprachen 18·8 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 44·14<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stickstoff.

0·1735 g entsprachen 19·6 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 42·97<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stickstoff.

0·1610 g entsprachen 17·9 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 42·29<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stickstoff.

#### Fünfte Versuchsreihe.

Anwendung von wasserhaltigem Natronkalk.<sup>2</sup>

##### a) Guanidincarbonat.

0·1550 g entsprachen 18·5 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 45·40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stickstoff.

0·1445 g entsprachen 17·6 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 46·34<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stickstoff.

0·1735 g entsprachen 20·5 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 44·94<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stickstoff.

0·2675 g entsprachen 32·5 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 46·22<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stickstoff.

0·1405 g entsprachen 17·15 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 46·42<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stickstoff.

<sup>1</sup> Erhalten durch längeres Erhitzen von dem käuflichen Product bis zum Weichwerden.

<sup>2</sup> Solchen erhielt man durch Mischen von gewöhnlichem Natronkalk mit gleichen Theilen krystallisirten Baryumchlorids oder mit Magnesiumhydroxyd.

## b) Saures Biguanidsulfat.

0·2655 g entsprachen 24·45 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 35·03% Stickstoff.

0·2600 g entsprachen 23·80 cm<sup>3</sup> Salzsäure oder 34·82% Stickstoff.

Der mittlere Fehler betrug bei Anwendung von trockenem Natronkalk 3·52%, bei Anwendung von wasserhaltigem aber bloss 0·64%.

Obwohl diese Versuchsreihen die Richtigkeit der zuletzt erwähnten Erklärungsweise zu bestätigen schienen, liess sich noch immer keine sichere Entscheidung treffen, denn einerseits wäre es möglich, dass cyansaures Alkali oder Calciumcyanid beim Glühen mit starken Basen oder beim Erhitzen im Wasserdampfströme nur schwierig vollständig zersetzt werden, andererseits könnte man einwenden, dass die mit wasserhaltigem Natronkalk erzielten besseren Resultate nicht einer Wirkung des Wasserdampfes auf schwer zersetzliche Stickstoffverbindungen zuzuschreiben wären, sondern dass der Wasserdampf lediglich die Rolle eines indifferenten Gases gespielt habe, welches die Verbrennung des Ammoniaks theilweise hintanhaltend musste.

Um über den ersten Punkt Klarheit zu erhalten, wurde die

## Sechste Versuchsreihe

angestellt.

1. Man erhitzte circa 0·4 g Kaliumcyanat in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre zum Glühen und leitete dann durch 10 Minuten eine Menge von Wasserdampf darüber, welche 5 cm<sup>3</sup> flüssigem Wasser entsprach; dabei wurde unter ziemlich heftiger Reaction das früher geschmolzene Salz fest, während Ströme von Ammoniak entwichen. Nun wurde das gebildete Kaliumcarbonat in überschüssiger Säure gelöst und mit Lauge übersättigt; dabei trat eine leichte, aber ganz sicher nachweisbare Entwicklung von Ammoniak auf, welche bewies, dass das Cyanat nur unvollständig zersetzt worden war.

2. Als man rohes Calciumcyanamid<sup>1</sup> der gleichen Behandlung unterzog, gelang es ebenfalls nicht, allen Stickstoff in Form

<sup>1</sup> Erhalten durch Glühen von Melam mit Ätzkalk.

von Ammoniak frei zu machen. Beispielsweise wurden 0·313 g Calciumcyanid eine Stunde lang geglüht, der Dampf aus 80  $cm^3$  Wasser darübergeleitet, der Inhalt des Schiffchens dann mit Wasser verrieben, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt und noch 0·25 g gelben Niederschlages (Silbercyanid) erhalten.

3. Wenn man Kaliumcyanat oder rohes Calciumcyanid mit Ätzkali im Verhältnisse von 1 : 5 bei schwacher Rothgluth zusammenschmolz und das Product wie unter 1. auf Cyansäure prüfte, so erhielt man jedesmal ein positives Resultat.

Nach all' dem konnte angenommen werden, dass sich der Stickstoffverlust durch die Bildung von cyansaurem Salz oder von Cyanid sehr wohl erklären liesse, namentlich auch, weil man in dem von den Analysen stammenden Natronkalk Spuren von Cyansäure nach dem oben erwähnten Verfahren meistens nachweisen konnte.

War diese Ansicht richtig, so musste aber auch dann ein erheblicher Verlust eintreten, wenn man eine Verbrennung von Ammoniak vollkommen verhütete. Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche angestellt, bei denen man das Gemisch Substanz + Natronkalk in einer Wasserstoff- oder ganz reinen Stickstoffatmosphäre erhitze. Auch hiebei wurde theils mit scharf getrocknetem, theils mit gewöhnlichem Natronkalk gearbeitet, um den Einfluss des Wassers unter den geänderten Bedingungen kennen zu lernen.

### Siebente Versuchsreihe.

#### a) Versuche unter Anwendung eines Stickstoffstromes.

##### α) Guanidincarbonat.

0·2350 g entsprachen 28·75  $cm^3$  Salzsäure oder 46·53% Stickstoff.

0·2045 g entsprachen 25·00  $cm^3$  Salzsäure oder 46·5% Stickstoff.

0·1870 g entsprachen 22·80  $cm^3$  Salzsäure oder 46·38% Stickstoff.

$\beta$ ) Saures Biguanidsulfat.

0·2410 g entsprachen  $22\cdot25\text{ cm}^3$  Salzsäure oder  $35\cdot11\%$  Stickstoff.

0·2595 g entsprachen  $23\cdot90\text{ cm}^3$  Salzsäure oder  $35\cdot03\%$  Stickstoff.

*b) Versuche unter Anwendung eines Wasserstoffstromes.* $\alpha$ ) Guanidincarboxat.

0·2989 g entsprachen  $36\cdot25\text{ cm}^3$  Salzsäure oder  $46\cdot14\%$  Stickstoff.

0·2734 g entsprachen  $33\cdot1\text{ cm}^3$  Salzsäure oder  $46\cdot06\%$  Stickstoff.

 $\beta$ ) Saures Biguanidsulfat.

0·2370 g entsprachen  $21\cdot75\text{ cm}^3$  Salzsäure oder  $34\cdot91\%$  Stickstoff.

Das Fehlermittel beträgt  $0\cdot27\%$ .

Die Ergebnisse dieser letzten Versuchsreihe sind mit der Ansicht, dass der Stickstoffabgang in erster Linie durch Bildung von Cyansäure und Cyanamid zu begründen sei, nicht vereinbar, es ist also von den oben angegebenen Erklärungsweisen jene aufrecht zu erhalten, welche die **Verbrennung von Ammoniak als Hauptursache des Stickstoffdeficit**es annimmt; wenn auch durch die Entstehung von etwas Cyansäure ein weiterer Verlust höchst wahrscheinlich eintritt, so ist derselbe doch von keinem nennenswerthen Einfluss auf die Brauchbarkeit der Natronkalkmethode.

Dies das Resultat der kleinen Arbeit.

---