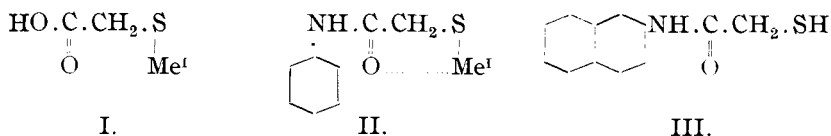


### 83. Richard Berg und W. Roebeling: Über die metallkomplexbildenden Eigenschaften der Thioglykolsäure und ihrer Derivate, insbesondere des Thioglykolsäure- $\beta$ -aminonaphtalids („Thionalid“).

[Aus d. Chem. Institut d. Albertus-Universität, Königsberg i. Pr.]  
(Eingegangen am 19. Januar 1935.)

Die komplexbildende Fähigkeit der Thioglykolsäure,  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ , mit Metallen bildete bereits den Gegenstand eingehender Untersuchungen<sup>1)</sup>. Es wurde bewiesen, daß der Wasserstoff der Sulfhydrylgruppe durch Schwermetalle ersetzbar ist. Da das Verhalten der Thioglykolsäure in mineral-saurer Lösung als Metallkomplexbildner bisher nicht bekannt war, soll das Verhalten der Säure und ihrer Derivate im folgenden beschrieben werden.

Es stellte sich heraus, daß in mineral-saurer Lösung nur die Metalle Kupfer, Silber und Gold stabile Komplexe liefern, während die der übrigen in diesem Medium unbeständig sind. Besonders charakteristisch ist die Färbung des Kupferkomplexes, der mit überschüssiger Thioglykolsäure über blauschwarz nach rein gelb umschlägt. Silber und Gold fallen sofort gelb aus. Die Farbe der Metallkomplexe, die Schwerlöslichkeit derselben in mineral-saurer Lösung, ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln lassen es als gesichert erscheinen, daß die Metallverbindungen innerkomplexer Natur sind und ihnen die Strukturformel I zuzuschreiben ist.



Ein in der Carboxylgruppe der Thioglykolsäure beschwertes Derivat, das Thioglykolsäure-anilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ , wurde bereits beschrieben<sup>2)</sup> und Komplexe von Kupfer, Nickel, Eisen in neutraler bzw. ammoniakalischer Lösung auf präparativem Wege hergestellt.

Die Beschwerung der Carboxylgruppe hat eine Erhöhung der Stabilität gegenüber Mineralsäure zur Folge. Während Thioglykolsäure nur mit den Metallen Kupfer, Silber und Gold in Mineralsäure beständige Komplexe liefert, dehnt sich die Stabilität der Anilid-Komplexe auf die Metalle Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Zinn, Arsen, Antimon, Platin und Palladium aus.

Die Konstitution der Metallverbindungen ist gemäß Formel II analog denen der Thioglykolsäure anzunehmen. Denn das Di-thioglykolsäure-anilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , liefert keine Metallkomplexe mehr, während das umseitig beschriebene Methyl-derivat  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$  schwerlösliche Metallverbindungen bildet.

<sup>1)</sup> Claesson, Ann. **187**, 113 [1877]; Andreasch, B. **12**, 1390 [1879]; Ginsburg, B. **19**, 113 [1886]; Rosenheim u. Davidsohn, Ztschr. anorgan. Chem. **41**, 231 [1904]; Klason u. Carlson, B. **39**, 732 [1906].

<sup>2)</sup> J. H. Jäger, Journ. prakt. Chem. [2] **16**, 17 [1877]; N. Rizzo, C. **1898**, II, 296; H. Beckurts u. G. Frerichs, Journ. prakt. Chem. **174**, 172 [1902]; Th. Bersin, Ztschr. analyt. Chem. **85**, 429 [1931].

Die genannten Metallkomplexe sind jedoch ohne praktische Bedeutung. Daß die oben angegebene Strukturformel dieser Konstitution entspricht, beweist das Methylderivat des Anilids von obiger Formel. Es enthält nur noch ein durch Metall ersetzbares H-Atom in der Seitenkette, nämlich das der Sulphydrylgruppe. Auch dieses Derivat liefert stabile Komplexe, die denen der Muttersubstanz entsprechen.

Eine Darstellung des dem Anilid entsprechenden  $\alpha$ -Amino-naphthalids war wegen seiner Zersetzlichkeit nicht möglich. Dagegen gelang es, eine entsprechende  $\beta$ -Verbindung (III) herzustellen und praktisch zu verwerten<sup>3)</sup>. Das Naphthalid-Derivat bietet gegenüber den oben genannten die Vorteile der größeren Schwerlöslichkeit in Mineralsäure und der Hitzebeständigkeit, so daß eine in analytischer Beziehung nun praktisch auswertbare Verbindung als Reagens gegeben ist. Eine vergleichende Übersicht der Schwerlöslichkeit, ausgedrückt in Grenzkonzentration<sup>4)</sup> gibt Tabelle I. (Sämtliche Bestimmungen wurden in 0.2. n. Mineralsäure ausgeführt).

Tabelle I.

Thioglykolsäure	-anilid	$\beta$ -naphthalid	E. G. in $\gamma$ /ccm	Farbe der Komplexe
Cu ..... 1 : 2 000 000	1 : 4 000 000	1 : 10 000 000	0.1	gelb
Ag ..... 1 000 000	3 000 000	5 000 000	0.2	„
Au ..... 500 000	1 000 000	2 500 000	0.4	gelbbraun
Hg .....	200 000	15 000 000	0.06	weiß
Sn .....	500 000	12 500 000	0.08	„
As .....	10 000 000	100 000 000	0.01	„
Sb .....	4 000 000	40 000 000	0.02	„
Bi.....	±	10 000 000	0.1	gelb
Pt.....	1 000 000	10 000 000	0.1	„
Pd .....	2 500 000	10 000 000	0.1	„

Die Fällungs-Empfindlichkeiten sind auffällig hoch und übertreffen die anderer Fällungs-Reagenzien um ein Vielfaches. So wird beispielsweise die bekannte Schwerlöslichkeit des Silberchlorides um ein Mehrfaches übertroffen. Es läßt sich im Filtrat einer Silberchlorid-Fällung noch Silber-Ion mit dem vorliegenden Reagens nachweisen.

Außer in mineralaurer Lösung fallen aus essigsaurer, neutraler oder alkalischer Lösung noch zahlreiche Metalle, wie z. B. Cadmium, Blei, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium<sup>5)</sup>. In ammoniakalischer-tartrathaltiger Lösung dagegen fällt nur allein Thallium als citronengelber, krystalliner Niederschlag aus. Die Reaktion ist spezifisch innerhalb der Metalle der Schwefel-ammonium-Gruppe<sup>6)</sup>.

<sup>3)</sup> R. Berg, Angew. Chem. **23**, 404 [1934], Vortrag auf der 47. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Köln.

<sup>4)</sup> Ausgeführt nach Lutz, Ztschr. analyt. Chem. **59**, 145 [1920].

<sup>5)</sup> Die Untersuchungen erstreckten sich bisher auf die in saurer Lösung genannten Metalle (s. Tabelle). Weitere Untersuchungen über andere Metalle behalten wir uns vor.

<sup>6)</sup> In cyanid- und tartrat-haltiger Lösung ist die Reaktion auf Thallium sogar spezifisch in Gegenwart sämtlicher Metalle.

Den Vertrieb des Thioglykolsäure- $\beta$ -aminonaphthalids (Thionalids) hat die chemische Fabrik Schering-Kahlbaum, Berlin, übernommen. Über die Herstellungsweise wird später berichtet werden.

#### Zusammensetzung und Eigenschaften des „Thionalids“:

Die in Nadeln krystallisierende geruchlose Substanz ist weiß bis zart elfenbeinfarben. Der Schmelzpunkt liegt bei 111—112°.

4.871 mg Sbst.: 11.82 mg CO<sub>2</sub>, 2.21 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. C 66.22, H 5.1, N 6.45. Gef. C 66.19, H 5.08, N 6.40.

0.6329 g Sbst. verbraucht 14.45 ccm  $n/8$ -HCl (Kjeldahl).

Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst „Thionalid“ in der Kälte, in der Wärme erfolgt Zersetzung. Konz. HNO<sub>3</sub> scheidet in der Kälte ein Öl ab, das nach einigen Minuten heftig mit der Salpetersäure reagiert. Ammonmolybdat in saurer Lösung wird gebläut; desgleichen Phosphormolybdänsäure im alkalischen Medium. Das „Thionalid“ ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Löslichkeit in 100 ccm Wasser von 95° beträgt 0.08 g, in Wasser von 20° 0.01 g. Sie wird durch Zugabe von Alkohol oder Eisessig bedeutend erhöht.

Wie aus Tabelle I hervorgeht, werden von dem Reagens in mineral-saurer Lösung vorzugsweise die Metalle der H<sub>2</sub>S-Gruppe gefällt, mit Ausnahme von Cd, Pb und W. Bei einem Vergleich mit dem Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel muß man dem „Thionalid“ manche Vorteile einräumen, wie z. B. bequeme Handhabung, großes Molekulargewicht der Metallkomplexe, die einen Wägefehler praktisch eliminieren, Abscheiden der Metalle aus salpetersaurer Lösung.

Die analytische Verwendung der Komplexe zwecks Metall-Bestimmung kann auf folgende Art ausgeführt werden: 1) durch Wägung der bei 105° getrockneten Komplexe; 2) durch Verglühen; 3) auf maß-analytischem Wege, a) jodometrisch, b) nach der Filtrationsmethode<sup>7)</sup>; 4) colorimetrisch; 5) nephelometrisch.

Die jodometrische Titration beruht auf der Bestimmung der organischen Komponente, die unter Bildung des Dithioderivates nach folgendem Schema verläuft: ...SH + HS... + 2 J = ...S—S... + 2 HJ. Die colorimetrische Bestimmung beruht auf der Reduktion der Phosphormolybdänsäure, die zu niederen gefärbten Oxyden des Molybdäns führt. Trennungen in mineral-saurer Lösung von den nicht mitfallenden Metallen lassen sich ohne Schwierigkeiten ausführen.

Ein weiterer Vorteil der Anwendung des Thionalids ist die leichte Entfernung desselben aus dem Filtrat, was bei anderen organischen Fällungsmitteln nur durch langwierige Operationen zu erreichen ist. Durch Jod wird das Reagens in das schwerlösliche und krystalline Dithionalid (s. jodometrische Titration) übergeführt. Okklusions- und Adsorptions-Erscheinungen treten nicht auf. Im Filtrat können die übrigen Metalle nach beliebigen Methoden bestimmt werden.

<sup>7)</sup> Bucherer, Ztschr. analyt. Chem. **59**, 297 [1920], **82**, 1 [1930].

### Beschreibung der Versuche.

Als besonders wertvoll hat sich „Thionalid“ zur Bestimmung von Cu, Ag, Hg und Bi in Gegenwart von den mit Thionalid in mineralaurer Lösung nicht fallenden Metallen bewährt.

Allgemeine Ausführung der Fällung: Die mineralaurer Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit einer 1-proz. alkoholischen oder eisessig-saurer Reagenslösung gefällt.

Für gravimetrische Bestimmungen werden die Niederschläge durch Glasfilter-Tiegel filtriert, bei 105° getrocknet und gewogen. Eine Ausnahme bildet der Silber-Niederschlag, der amorph ist und durch ein Papier-Filter filtriert und verglüh't werden muß. Auch andere Metallkomplexe, wie die des Wismuts und Kupfers, kann man in der Art des Silbers verglüh'en.

Tabelle II.

Zusammensetzung der bei 105° getrockneten Metallkomplexe	Metall-Gehalt	N ber.	N gef.
Cu(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ONS) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O .....	12.37 % Cu	5.45 %	5.45 %
Hg(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ONS) <sub>2</sub> .....	31.74 % Hg	4.42 %	4.42 %
Bi(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ONS) <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O .....	23.87 % Bi	4.82 %	4.81 %

Für titrimetrische Bestimmungen filtriert man durch ein Papier-Filter, wäscht aus, bringt den Niederschlag samt Filter in ein Becherglas und zersetzt ihn mit Methylalkohol und verd. Schwefelsäure. Anschließend erfolgt die Titration mit  $\frac{1}{50}$ -n. Jod-Jodkalium-Lösung gegen Stärke als Indicator.

Außer durch jodometrische Titration kann man die Metalle nach der Filtrations-Methode<sup>8)</sup> bestimmen. Als Titer-Lösung benutzt man eine 1-proz. Reagens-Eisessig-Lösung, die man empirisch auf eine bestimmte Metallmenge nach dem folgenden üblichen Verfahren einstellt: zu der heißen Metallsalz-Lösung läßt man aus einer Bürette solange 1-proz. Reagens-Lösung zufließen, bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Reagens sich nicht mehr trübt.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die mit den genannten Verfahren erzielten Ergebnisse.

Geg. Metall in g	gef. Metall in g	Differenz in mg	gefällt in Gegenwart von	Ausführungsart
0.00300 Cu	0.00290 Cu	—0.10	je 0.1 K, Na, Mg, Ba, Sr, Ca, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Tl, Mn, Al, Be und Cr	durch Wägung d. ge- trocknet. Metallkom- plexes bei 105°
0.06000 Cu	0.06031	+0.31	„	„
0.02500 Hg	0.02502	+0.20	„	„
0.06325 Hg	0.06338	+0.13	„	„
0.02000 Bi	0.02009	+0.09	„	„
0.10010 Bi	0.10040	+0.30	„	„

<sup>8)</sup> Bucherer, l. c.

## Fortsetzung der Tabelle.

Geg. Metall in g	Gef. Metall in g	Differenz in mg	gefällt in Gegenwart von	Ausführungsart
0.0065 Ag	0.0066	+0.1	0.5 g Tl	durch Verglühen des Metallkomplexes
0.0216 Ag	0.0217	+0.1	1.5 g Pb	
0.08010 Bi	0.08019	+0.09	---	---
0.10000 Bi	0.09993	-0.07	---	---
0.01250 Hg	0.01244	-0.06	---	auf jodometrischem Wege
0.07500 Hg	0.07502	+0.02	---	
0.02147 Ag	0.02157	+0.1	---	..
0.04315 Ag	0.04315	$\pm 0$	---	..
0.02000 Bi	0.01999	-0.01	---	..
0.08000 Bi	0.08024	+0.24	---	..
0.00500 Cu	0.00504	+0.04	---	nach der Filtrationsmethode
0.02000 Cu	0.02001	+0.01	---	
0.02500 Hg	0.02500	$\pm 0$	---	
0.10000 Hg	0.10004	+0.04	---	

Auch für Mikro-bestimmungen ist dank der hohen Fällungs-Empfindlichkeit das „Thionalid“ als Reagens für die Erfassung äußerst geringer Metallmengen geeignet.

a) Auf colorimetrischem Wege: Diese beruhen auf der bereits erwähnten reduzierenden Wirkung der organischen Komponente der Metallkomplexe auf Phosphormolybdänsäure in alkalischer Lösung. Die hierbei entstehende Blaufärbung wird mit Standardlösungen verglichen.

b) Auf nephelometrischem Wege: Die bei geringen Metallmengen als Trübungen auftretende Metallniederschläge werden mit Lösungen bekannten Gehaltes, die auf gleiche Weise durch Reagens-Zusatz getrübt sind, im Nephelometer verglichen.

Auf oben beschriebene Weise können noch Metallmengen von 0.001 mg exakt bestimmt werden.

Über die ausführliche Methodik der Makro- und Mikro-verfahren wird an einer anderen Stelle ausführlich berichtet<sup>9)</sup>.

Für die von dem Königsberger Universitäts-Bund bewilligten Mittel zur Förderung der obigen Untersuchungen sei unser Dank ausgesprochen.

<sup>9)</sup> Auszug aus der Dissertation von W. Roebliug, Königsberg Pr. (1934).