

DIE MIKROANALYTISCHE VERWENDUNG DES „THIONALIDS“.

Von

RICHARD BERG, E. S. FAHRENKAMP und W. ROEBLING.

Aus dem chemischen Institut der Albertus-Universität, Königsberg, Pr.

(Eingelangt am 9. Juli 1936.)

Das Thioglykolsäure- β -aminophthalid, genannt „Thionalid“, hat sich bereits für makroanalytische Zwecke durch seine spezifische hohe Empfindlichkeit in mineralsaurer Lösung bewährt¹. Seine spezielle Makroanwendbarkeit für Thallium-Bestimmung in alkalischem Medium wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Im weiteren soll auch die Verwendung für Mikrobestimmungen auf nephelometrischem und colorimetrischem Wege beschrieben werden².

a) Die nephelometrische Methode³.

Das Thionalid, das bekanntlich in mineralsaurer wie auch in alkalischer Lösung in Gegenwart von Natriumtartrat bzw. Kaliumcyanid schwer lösliche „innere“ Komplexsalze liefert, gestattet unter anderen die Metalle Cu, Hg und As auf nephelometrischem Wege in mineralsaurer Lösung zu bestimmen, solange sie von der mineralsauren Thionalidgruppe allein vorliegen. Analog lassen sich auch noch die Metalle Ag, Sb, Sn, Au, Pd und Bi bestimmen.

¹ R. BERG und W. ROEBLING, B. 68, 403 (1935); Ztschr. angew. Chem. 48, 430 (1935); dito 48, 597 (1935).

² Der ehrenvollen Aufforderung des Herrn Hofrat Prof. Dr. EMICH folgend, für die vorliegende Festschrift einen Beitrag zu liefern, können wir nur Teilergebnisse der bisherigen Untersuchungen, die bei weitem nicht das gesamte Gebiet der analytischen Verwendbarkeit des Thionalids umfassen, bringen.

³ Dissertation W. ROEBLING, Königsberg, Pr. 1934.

Ausführung: Bei der Bestimmung auf nephelometrischem Wege verwendet man eine 1%ige Eisessig-Reagenzlösung.

Der zu bestimmenden Metallsalzlösung, 15 ccm Gesamtvolumen, werden 5 Tropfen 2 n-Schwefelsäure zugesetzt, zum Sieden erhitzt und unmittelbar darauf 3 Tropfen der Reagenzlösung hinzugefügt. Gleichzeitig wird unter denselben Bedingungen eine Lösung von bekanntem Gehalt, die der zu bestimmenden Menge größenordnungsmäßig annähernd angepaßt ist, angesetzt. Nach 2—3 Stunden, bei kleinsten Mengen ca. 5—6 Stunden, vergleicht man die entstandenen Trübungen in einem Nephelometer⁴ und nimmt den Durchschnitt von fünf Ablesungen.

In nachfolgender Tabelle (Tab. 1) sind die Ergebnisse der auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen von Cu, Hg und As zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Metall	gegeben. in mg	gefunden in mg
Cu	0,080	0,083
	0,060	0,057
	0,040	0,040
	0,020	0,020
	0,010	0,010
Hg	0,1500	0,1480
	0,1000	0,0950
	0,0500	0,0504
	0,0250	0,0240
	0,0025	0,0024
	0,0012	0,0013
	0,0050	0,0050
As	0,0300	0,0304
	0,0200	0,0190
	0,0100	0,0099
	0,0030	0,0029
	0,0020	0,0021
	0,0010	0,0009

⁴ Die Bestimmungen wurden in einem Nephelometer nach KLEINMANN ausgeführt.

b) Auf colorimetrischem Wege.

Prinzip der Methode: Die reduzierende Wirkung des Thionalids und seiner Metallkomplexe auf die Molybdän- und Wolfram-Heteropolysäuren des Phosphors, die zu blaugefärbten niederen Oxydationsstufen des Molybdäns bzw. Wolframs führt, ist die Grundlage der colorimetrischen Methode. Die ausgefällten und isolierten Niederschläge werden wieder gelöst und mit den genannten Heteropolysäuren in Reaktion gebracht. Die hierbei entstehenden Blaufärbungen werden mit Standardlösungen bekannten Gehaltes verglichen.

Wegen der forensischen Bedeutung des Thalliums⁵ wurde besonders auf eine exakte colorimetrische Bestimmung dieses Metalles Wert gelegt. Es zeigte sich, daß das Thionamid als ein nahezu „spezifisches Reagens“ auf dieses Schwermetall in natronalkalischer-kaliumcyanidhaltiger Lösung anzusehen ist.

Ausführung der Tl-Bestimmung.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien:

Eine 2 n-NaOH-Lösung.

1. Zur Fällung:

Eine 10%ige KCN-Lösung.

Eine frisch bereitete 5%ige acetonische Reagenzlösung (nur 8 bis 10 Stunden haltbar).

Aceton (puriss).

2. Zur colorimetrischen Bestimmung:

Eine 1 n-Schwefelsäurelösung.

Äthylalkohol (96%).

Eine Phosphor-Wolfram-Molybdän-Lösung, wie folgt hergestellt: 1 g Phosphormolybdänsäure, 5 g Natriumwolframat und 5 ccm konz. Phosphorsäure (D 1,70) werden mit 18 ccm Wasser zwei Stunden im Schliffkolben unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten auf 25 ccm Volum aufgefüllt.

Formamid (reinst, „Marke Kahlbaum“).

Eine Farbskala aus Standardlösungen: Da die Blaufärbungen des „Thionalids“ mit den genannten Heteropolysäuren nicht beständig

⁵ K. GORONCY und RICHARD BERG, Dtsch. Z. f. ges. gerichtl. Med. 20, 223 (1933).

sind, lassen sich Vergleichslösungen nur auf künstlichem Wege herstellen.

Bereitung der Vergleichslösungen: Bekannte Mengen TI werden, wie weiter unten beschrieben, mit Thionalid gefällt, wieder in Lösung gebracht und die Lösung mit dem Phosphorsäuregemisch 15 Minuten bei 40° in Reaktion gebracht. Die Proben zeigen dann, je nach der Menge Thallium, Blaufärbungen verschiedenster Intensität. Durch entsprechendes Mischen wässriger Lösungen von Chikagoblau, Naphthylaminschwarz und einer Spur chinesischer Tusche werden die Farbnuancen bereitet. Bei Mengen von 15—5 γ ist die Erzeugung der entsprechenden Färbung mit Hilfe einer 0,01% Indigolösung mit einer Spur oben genannter Farbstoffe leicht zu treffen. Diese Standardlösungen sind gut verschlossen und im Dunkel aufbewahrt, längere Zeit haltbar und lassen eine orientierende Schätzung auf 20% Genauigkeit zu.

Direkt im Colorimeter vergleichbar sind sie jedoch wegen ihrer anderen optischen Eigenschaften nicht.

Praktische Ausführung der Thallium-Bestimmung: Die ganz schwach saure oder neutrale, etwa 3—5 ccm betragende Untersuchungslösung wird mit $\frac{1}{2}$ ccm 2 n-NaOH und $\frac{1}{2}$ ccm 10%iger KCN-Lösung alkalisch gemacht und in der Kälte mit 5—6 Tropfen der acetonischen Thionalidlösung in einem Zentrifugengläschen vermischt. Darauf wird 5 Minuten unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbad bei etwa 90° bis zum Kristallinischwerden des Niederschlags gehalten, was man daran erkennt, daß die milchige Trübung der Flüssigkeit verschwindet und der Niederschlag ein reineres, tieferes Gelb annimmt. Nach dem Erkalten wird 5 Minuten scharf zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit mit einem Kapillarheber so weit als möglich abgehebert. (Der eventuell an der oberen Gefäßwandung haftende Niederschlagsrest sitzt so fest, daß durch den nachfolgenden Waschprozeß keine merklichen Verluste entstehen.) Der Niederschlag wird unter Abspülung der Wände zweimal mit je 3—5 ccm Aceton, in dem das Thalliumthionalid praktisch unlöslich ist, aufgewirbelt und erneut zentrifugiert.

Nach Abhebern der Waschflüssigkeit wird der Niederschlag zur colorimetrischen Bestimmung durch 2 Tropfen n-Schwefelsäure und 1 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, und die Lösung in ein Colorimeterglas gebracht. Das Zentrifugengläschen wird noch

einmal mit 1 ccm warmem Alkohol und 1—2 Mal mit je 1 ccm warmem Wasser nachgespült. Je nach der Menge des Niederschlages wird 1—3 Tropfen der obigen Mo-W-Phosphorsäurelösung und 30—40 Tropfen Formamid hinzugesetzt und nach gründlichem Durchschütteln 15 Minuten bei 40° stehen gelassen.

Darauf wird mit den oben beschriebenen Farbstoffstandardlösungen eine annähernde Schätzung ($\pm 20\%$) vorgenommen.

Zur genauen Bestimmung werden nun

- a) eine zweite Probe der unbekanntnen Lösung und
- b) eine dem geschätzten Gehalt entsprechende genau bekannte Tl-Lösung gleichzeitig, wie oben beschrieben, mit Thionalid gefällt, nach der obigen Vorschrift verarbeitet und die entstandenen Blaufärbungen in einem empfindlichen Colorimeter verglichen.

Nachfolgende Tabelle zeigt die Mittelwerte von 4—5 Ablesungen an der Colorimeterskala.

Tabelle 2.

Tl gegeben in mg	Tl gefunden in mg
0,300	0,293
0,230	0,225
0,150	0,146
0,075	0,073
0,040	0,038
0,030	0,030
0,020	0,019
0,015	0,014
0,010	0,009
0,005	0,005

Die Methode gestattet naturgemäß auch die Bestimmung sämtlicher durch „Thionalid“ fällbaren Metalle. Die Abweichung von der obigen Arbeitsmethodik besteht nur darin, daß das Auswaschen der Niederschläge nicht mit Aceton, sondern mit heißem Wasser ausgeführt werden muß. Das Auflösen der Niederschläge erfolgt dann in Pyridin. Die weitere Arbeitsweise ist der oben gegebenen gleich.

Für die vom Königsberger Universitäts-Bund bewilligten Mittel zur Durchführung obiger Untersuchungen sei an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.