

Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. III. Über den Nachweis geringer Menge des Sulfides mit p-Aminodimethylanilin oder p-Phenyldiamin¹⁾*

Von Masatoshi FUJIMOTO

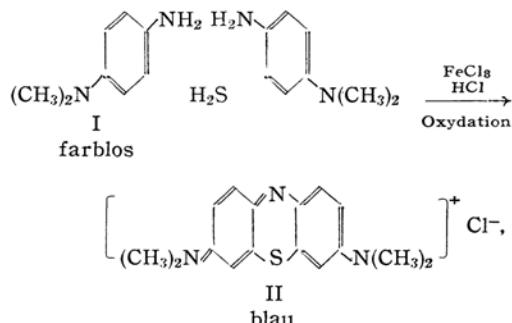
(Eingegangen am 27. Januar 1956)

Einleitung

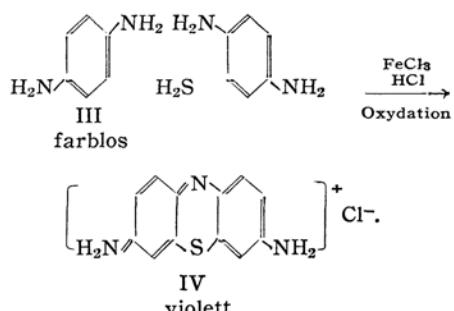
Durch mikroanalytische Anwendung der Ionenaustauschharze zur Tüpfelmethode wird die Empfindlichkeit oder die Selektivität der Nachweisreaktionen häufig auffallend erhöht^{1,2,3,4)}. Diese Erhöhung der Empfindlichkeit oder Selektivität beruht hauptsächlich auf dem selektiven Austausch sowie der bemerkenswerten Konzentrierung der Ionen in die Harzphase und manchmal auf besonderen Zuständen von den in sie adsorbierten Ionen^{1,2,5)}. Um diese Bedingungen befriedigend zu realisieren, untersucht man spezifische Reaktionen mit bemerkenswürdigen Zustandsänderung der Probe, z. B. Färbung, Entfärbung, Gasenentwicklung, Niederschlagbildung usw. Als ein Beispiel von diesen Reaktionen hat der Verfasser die Bildung von kationischen⁶⁾ Thiazinfarbstoffe wie Methylenblau oder Lauthschem Violett (Thionin), die in die farblosen starksauren Kationenaustauschharze stark adsorbiert

werden und diese entschieden deutlich grün bzw. blau färben, zum Nachweis des Sulfides angewendet⁷⁾.

Wenn p-Aminodimethylanilin (I) oder p-Phenyldiamin (III) bei Gegenwart von Salzsäure und Eisen(III)chlorid mit Schwefelwasserstoffsäure oder Sulfide reagiert, entsteht Methylenblau (II) oder Lauthsches Violett (IV) gemäss den folgenden Reaktionen:



oder



* Statt des Ausdrucks „ionenaustauschendes Harz.“ der in den vorhergehenden Mitteilungen als geeignete Übersetzung vom Englisch „ion-exchange resin“ gebraucht wurde, wird hier die gegenwärtige Terminologie „Ionenaustauschharz“, die heute gewöhnlicher angewendet wird, folgerichtig angewendet.

1) Zweite Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 27, 347 (1954).

2) M. Fujimoto, Dieses Bulletin 27, 48 (1954).

3) H. Kakihana und T. Murase, *J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.)*, 75, 907 (1954).

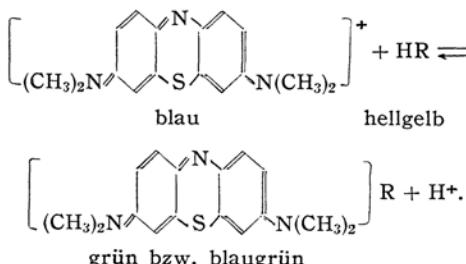
4) H. Kakihana, Y. Mori und K. Yamasaki, *ibid.* 76, 215 (1955).

5) M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 285 (1956).

6) Die freie Base von diesen Farbstoffen sind sehr starkbasisch; d. h. pK_a (negativer gemeiner Logarithmus von Dissoziationskonstante als die freie Base, K_a) sind weniger als 1 (Methylenblau) und 2.73 (Lauthsches Violett); Vgl. O. Tomicek, „Chemical Indicators“, übersetzt von A. R. Weir, 1. Aufl., London (1951), S. 150.

7) Vgl. E. Fischer, *Ber.* 16, 2234 (1883), sowie F. Feigl, „Spot Tests. I. Inorganic Applications“, übersetzt von R. E. Oesper, 4. engl. Aufl., Amsterdam (1954), S. 283.

Die so gebildeten chinoiden Farbstoffkationen werden ins hellgelbe starksaure Kationenaustauschharz adsorbiert, und geben der Harzphase eine grüne oder blaue Färbung, die entschieden deutlicher im Vergleich mit der von Lösungsphase ist. Z. B.:



HR bedeutet ein starksaures Kationenaustauschharz von freier Säureform.

Dass das obige Ionenaustauschgleichgewicht wegen des grösseren Ionengewichts des Farbstoffkations beträchtlich auf der rechten Seite liege, trotzdem dieses Gleichgewicht verhältnismässig langsam erreicht werde, ist vor allem für den Nachweis des Sulfides sehr günstig⁸⁾.

Das in dieser Untersuchung benutzte Kationenaustauschharz

Dowex 50W-X8⁹⁾: Ein farbloses aus Styrol und Divinylbenzol dargestelltes starksaures Harz von Sulfonsäuretypus, das vor dem Gebrauch durch zweimaliges Durchlaufen der 2 N Salzsäure oder 2 N Lösung von Natriumchlorid und destilliertes Watters in die HR- oder NaR-Form übergeführt wurde. Die Korngrösse ist 50 bis 100 Maschen von Tylerschem Normalsieb.

Versuchsanordnung

Auf einer weissen Tüpfelplatte²⁾ versetzt man zuerst kleinste Menge vom festen Reagens mit einem Tropfen (0.04 ccm¹⁰⁾ mit Kapillarpipette) der Salzsäurelösung des Eisen(III)chlorides. Nach einige Minuten lang stehen gelassen, fügt man dazu einige Körnchen von Kationenaustauschharz, schüttelt danach um, und versetzt man mit einem

8) Vgl. z. B. R. W. Richardson, *Nature*, 164, 916 (1949) sowie M. Honda, „Ionenaustausch (Ion-kōkan)“ 1. Aufl. (japanisch), Tokyo (1954), S. 59.

9) Dowex 50 von verschiedenem Divinylbenzolgehalt, sowie Amberlite IR-120 und IR-112, die durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und ungefähr zehnprozentiger Lösung des Wasserstoffperoxyds fast völlig entfärbt werden, wurden gleichfalls benutzt, wobei befriedigende Ergebnisse erhalten wurden. In Bezug auf die Entfärbung der gefärbten starksauren Kationenaustauschharze, vergleiche M. Honda, H. Kakihana und Y. Yoshino, „Ionenaustauschharze (Ion-kōkan Jushi)“ 1. Aufl. (japanisch), Tokyo (1955), S. 48.

10) Da 0.02 ccm, der in den vorhergehenden Mitteilungen als ein Tropfen der Mikropipette verwendet wurde, für gewöhnliches mikroanalytisches Verfahren allzu klein ist, wählt der Verfasser von nun an „0.04 ccm“ als ein Tropfenumfang der Mikropipette aus.

Tropfen der Probelösung. Von einigen Minuten bis einer Stunde nach, je nach der Sulfidmenge der Probelösung, entsteht am Rande oder über das Ganze der Harzkörnchen eine grüne bzw. blaugrüne Färbung, welche mit einer Lupe von etwa zwanzigfacher Vergrösserung wohl nachweisbar ist.

Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit

1. Massflüssigkeit.—Eine Reihe der Massflüssigkeiten wurde aus der wässerigen Lösung des extrareinen Natriumsulfides dargestellt, deren 1 ccm 7.85 mg von Sulfide (als S^{2-}) enthielt¹¹⁾. Alle folgende Vergleichungen der Experimentalbedingungen wurden mit einer Lösung ausgeführt, deren ein Tropfen (0.04 ccm) 3.14 γ von Sulfide enthielt.

2. Schematische Darstellung von der scheinbaren Intensität der Färbung¹²⁾.—Um die Versuchsergebnisse halbquantitativ zu bestimmen, stellte der Verfasser die scheinbare Intensität der Färbung durch eine Reihe der Zahlen, d. h., die Zeichen, -, ±, (+), + usw.¹²⁾ durch 0, 1, 1.5, 2 usw. dar, und betrachtete die Gesamtsumme dieser Zahlen an allen für die Reaktion benutzten Vertiefungen von der Platte, die durch die Zahl der Vertiefungen geteilt wurde, als die scheinbare Durchschnittsintensität der Färbung. Nach diesem Verfahren kann man beispielsweise die Erfassungsgrenze der Reaktion durch die Durchschnittszahl „2“ deutlich bezeichnen.

3. Die Bedingungen höchster Empfindlichkeit.—Die Resultate der Vergleichung der Empfindlichkeiten unter verschiedenen Bedingungen ausgeführter Reaktionen werden in Abb. I und Tabelle I kurz gefasst:

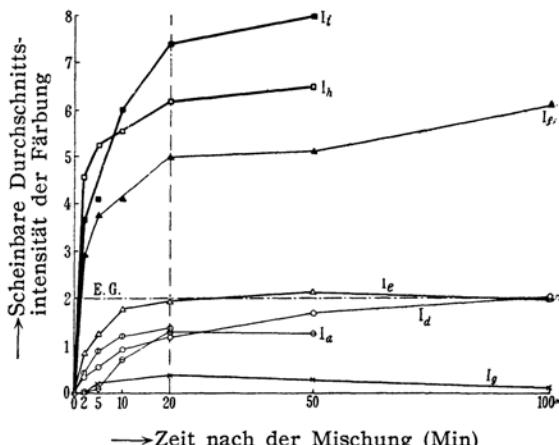


Abb. 1. Vergleichung verschiedener Bedingungen.

11) Die Menge von Sulfide wurde folgenderweise einfach bestimmt: Nach der Oxydation der Probelösung mit bestimmtem Überschuss der 0.1 N Massflüssigkeit des Jodes, wurde deren Überschuss mit einer Massflüssigkeit des 0.1 N Natriumthiosulfats umgekehrt titriert.

12) In Bezug auf die Zeichen, -, ±, (+) ±, ±, ± usw., vergleiche Tabelle II von Fussnote 1).

TABELLE I
VERSCHIEDENE REAKTIONSBEDINGUNGEN VON ABB. I

Nr. des Expts.	Zeichen	Ordnung der Versetzung von Reagenzien und Probelösung	Anmerkungen über die Resultate*
		1. 2. 3.	4.
I _a	⊖	Probelsg.** 1proz. Lsg. (3 N HCl) des <i>p</i> -Phenylendiamins	0.05 M Lsg. (6 N HCl) des Eisen(III)chlorids NaR <i>a</i>
I _b	⊖	Probelsg. ungefähr 2 mg vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.05 M Lsg. (6 N HCl) des Eisen(III)chlorids NaR <i>a</i>
I _d	○	Probelsg. ungefähr 1 mg vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids NaR <i>a</i>
I _e ***	△	ungefähr 1 mg vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids NaR Probelsg. <i>a</i>
I _f ***	▲	Nadelspitzmenge**** vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids NaR Probelsg. <i>b</i>
I _g ***	×	Nadelspitzmenge vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.03 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids NaR Probelsg. —
I _h ***	□	Nadelspitzmenge vom festen <i>p</i> -Phenylendiamin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids HR Probelsg. <i>b</i>
I _i ***	■	Nadelspitzmenge vom festen <i>p</i> -Aminodimethylanilin	0.1 M Lsg. (12 N HCl) des Eisen(III)chlorids HR Probelsg. <i>c</i>

**a*: mit sehr merklichem Unterschied
b: mit grösserem Unterschied
c: ohne Unterschied } der Färbungsintensität zwischen den verschiedenen Vertiefungen der Platte.

** Die hier benutzte Probelösung enthält 3.14 γ Sulfid (78.5 γ /ccm).

*** Etwa 5 Min nach dem Zusatz von NaR oder HR wird die Probelösung vorsichtig beigefügt.

**** Ungefähr 30 γ .

TABELLE II
EINFLÜSSE DER BEGLEITIONEN

Begleitonen	benutzter Verbindungs-typus	Menge der Begleit-ionen	Nachweisbare Sulfidmenge	Grenz-verhältnis	Anmerkungen
SO ₃ ²⁻	Na ₂ SO ₃	Völlig hemmt die Reaktion.	—	—	Die oben erörterte Trennungsmethode ist gar nicht anwendbar
S ₂ O ₄ ²⁻	Na ₂ S ₂ O ₄	" "	—	—	" " "
S ₂ O ₃ ²⁻	Na ₂ S ₂ O ₃	" "	—	—	" " "
F ⁻ *	KF	130 γ	0.16 γ	1:4.2×10 ²	Nur wenn die Konzentration des Fluorides weniger ist, ist dieses Verhältnis nutzbar.
PO ₄ ³⁻ (H ₂ PO ₄ ⁻) [*] H ₃ PO ₄		1.0 mg	1.6 γ	1:6.5×10 ²	—
"*	"	8.0 mg	0.31 γ	1:2.6×10 ⁵	Nach der Trennung von S ²⁻ als H ₂ S.
NO ₃ ⁻	KNO ₃	2.1 mg	0.25 γ	1:8.3×10 ⁴	—
Fe ²⁺	Mohrsches Salz	Völlig hemmt die Reaktion.	—	—	Die obige Trennungsmethode ist wohl anwendbar.
"	" "	2.3 mg	0.31 γ	1:7.4×10 ⁴	Nach der Trennung von S ²⁻ als H ₂ S.

* Zwei bzw. drei Tropfen der Eisen(III)chloridlösung werden angewendet.

Betrachtet man von diesen Ergebnissen und sorgsamen Beobachtungen der Färbungen aus, wird das folgende Verfahren als ein am besten geeignetes festgestellt:

„Man versetzt auf einer Tüpfelplatte eine Nadelspitzmenge vom festen *p*-Aminodimethyl-anilin mit einem Tropfen in die 12 N Salzsäure gelöster 0.1 M Lösung des Eisen(III)chlorids, und lässt sie etwa fünf Minuten lang stehen. Man fügt dann dazu einige Körnchen vom starksauren Kationenaustauschharz von HR-Form, röhrt sie völlig mit einem kleinen Glasstab um. Nach einigen Minuten, versetzt man mit einem Tropfen der Probelösung, und beobachtet man die Grünfärbung, die die Harzphase nach zwanzig Minuten beinahe vollends liefert.“

Hier muss man besonders das entbehrende Überschuss des *p*-Aminodimethylanilins (ebenso wie des *p*-Phenyldiamins) und die niedrige Konzentration der Salzsäure sowie des Eisen(III)-chlorids vermeiden, da diese beide die Reaktionsempfindlichkeit beträchtlich beschädigen.

Wie man aus der obigen Abbildung und dem folgenden Abschnitt ersieht, ist das *p*-Aminodimethylanilin als das Reagens für den Nachweis des Sulfides in mancher Hinsicht, z. B. grösserer Empfindlichkeit und bedeutend grösserer Sicherheit der Reaktionen, dem *p*-Phenyldiamin unterschieden überlegen.

Bestimmung der Erfassungsgrenze¹³⁾

Die Resultate der Experimente werden nach gleichem Verfahren mit dem vorhergehendes Abschnitts in Abb. 2 kurz zusammengestellt:

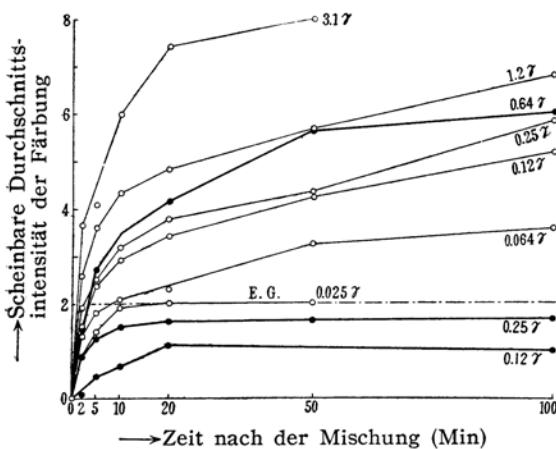


Abb. 2. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

—○—: mit *p*-Aminodimethylanilin,
—●—: mit *p*-Phenyldiamin.

An diesen Reaktionen für den Nachweis des Sulfides (S^{2-}) wurden die Erfassungsgrenze 0.05 r unter Grenzkonzentration $1:0.8 \times 10^5$, wenn man als Reagens *p*-Aminodimethylanilin verwendet, sowie dieselbe 0.3 r unter Grenzkonzentration $1:1.3 \times 10^5$, wenn man *p*-Phenyldiamin verwendet, festgestellt.

13) Hinsichtlich der Bedeutung der Erfassungsgrenze, vergleiche Fußnote 2).

Trennung des Sulfides als Schwefelwasserstoff von den Begleitstoffen

Wenn die Probelösung fremde Ionen, die die Reaktion stören, enthält, ist es oft nötig die Sulfide in der Form von Schwefelwasserstoff von diesen Begleitionen zu trennen. Zu diesem Zwecke, stellte der Verfasser einen einfachen Apparat (Abb. 3) auf¹⁴⁾, worin Schwefel-

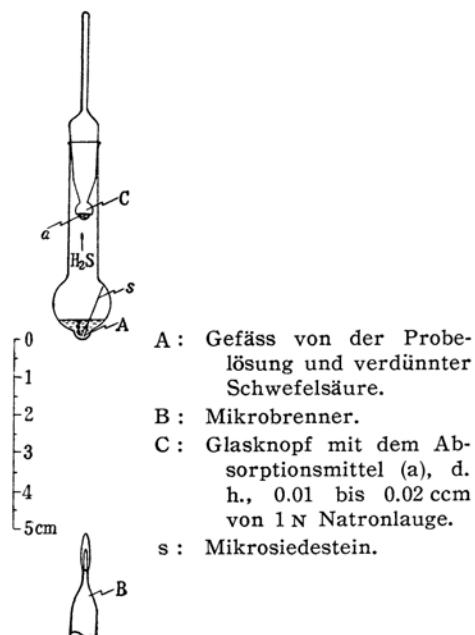


Abb. 3. Apparat zur Trennung und aufsaugung des Schwefelwasserstoffs.

wasserstoff, der durch gelindes Erhitzen der Probelösung mit verdünnter (1 bis 4 N) Schwefelsäure über Mikrobrenner¹⁵⁾ sich entwickelt, in 0.01 bis 0.02 ccm von 1 N Natronlauge aufgesogen, und danach in gleicher Weise wie die obige ohne Störung der Begleitstoffe geprüft wird.

Die kleinste Sulfidmenge, die auf solche Weise deutlich nachgewiesen wird, ist doch 0.3 r unter Grenzkonzentration $1:1.3 \times 10^5$, wenn man als Reagens *p*-Aminodimethylanilin verwendet.

Einflüsse der Begleitonen

Die Resultate der mit *p*-Aminodimethylanilin als der Vertreter dieser Art der Reagenzien ausgeführten Versuche werden in Tabelle II (S. 569) kurz gefasst:

Zusammenfassung

1. Durch einfache Anwendung von der farblosen starksauren Kationenaustauschharze wird die Empfindlichkeit der Nach-

14) Vgl. F. Feigl, „Spot Tests. I. Inorganic Applications,” übersetzt von R. E. Oesper, 4. engl. Aufl., Amsterdam (1954), S. 46.

15) A. A. Benedetti-Pichler, „Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis,” 1. Aufl., New York (1942), S. 8.

weisreaktion von Sulfide mit *p*-Aminodimethylanilin oder *p*-Phenyldiamin bemerkenswerterweise erhöht, wobei als Reagens *p*-Aminodimethylanilin in vieler Hinsicht weit überlegen ist.

2. Die Bedingungen höchster Empfindlichkeit werden durch genaue Untersuchungen vollkommen festgestellt, und die Einflüsse der Begleitonen werden ausführlich untersucht.

3. Durch schematische Darstellung von der scheinbaren Intensität der Färbung wird eine neue halbquantitative Methode zur

Bestimmung der Erfassungsgrenze sowie der Experimentalbedingungen vorgeschlagen und erfolgreich angewendet.

Zum Schluss möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Minami für seine wertvolle Ratschläge über diese Untersuchung seinen herzlichen Dank aussprechen.

*Laboratorium der analytischen Chemie,
Chemisches Institut der
wissenschaftlichen Fakultät,
Tokyo Universität, Tokyo*
