

Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. IV. Über den Nachweis geringer Menge des Bromides mit Schiffschem Reagens¹⁾

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 17. Februar 1956)

Einleitung

Wegen der bedeutend selektiven Austauschbarkeit der Farbstoffionen in die Harzphase sowie der charakteristischen starken Färbung dieser Phase, bietet die mikroanalytische Anwendung der Farbstoffionenbildungsreaktionen zur Tüpfelanalyse mit Ionenaustauschharzen eine sehr geeignete Nachweismethode¹⁾. Bei gegenwärtigem Versuche, wurde eine violette Färbung²⁾, die bei Anwesenheit von Brom mit Schiffschem Reagens in der farblosen Kationenaustauschharzphase entsteht, auf den Nachweis geringer Menge des Bromides sowie Broms wohl angewandt.

Die in dieser Untersuchung benutzten Ionenaustauschharze

Dowex 50 W-X8: Ein farbloses aus Styrol und Divinylbenzol dargestelltes starksaures Kationenaustauschharz von Sulfonsäuretypus, das vor Gebrauch durch zweimaliges Durchlaufen der 2 N Salzsäure oder 2 N Lösung von Natriumchlorid und destilliertes Wassers in die HR- oder NaR-Form übergeführt wurde. Die Korngrösse ist 50 bis 100 Maschen von Tylerschem Normalsieb.

Amberlite IR-112: Ein ebenso starksaures Harz wie Dowex 50W-X8 mit kleinerem Divinylbenzolgehalt. Dieses Harz wurde durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und un-

gefähr zehnprozentiger Lösung des Wasserstoffperoxyds fast völlig entfärbt³⁾. HR- sowie NaR-Form wurden benutzt. Die Korngrösse ist 20 bis 40 Maschen.

Überdies wurden ein farbloses starkbasisches Anionenaustauschharz, Dowex 1-X2 (Korngrösse: 50 bis 100 Maschen) sowie ein hellgelbes mittelstarkbasisches Harz, Amberlite XE-114 (Korngrösse: ungefähr 30 Maschen) auch gebraucht. Diese beide wurden vorher mit 2 N Salzsäure in die RCl-Form übergeführt.

Versuchsanordnung

Auf einer weissen Tüpfelplatte versetzt man einen Tropfen Schiffsches Reagens mit einigen Kationenaustauschharzkörnchen, rührt danach mit einem kleinen Glasstab um, und lässt sie einige Minuten stehen. Dann wäscht man die Harzkörnchen mit je drei Tropfen destilliertes Wassers zwei- bzw. dreimal aus, und dazu fügt man einen Tropfen der Probelösung, worin die Anwesenheit von freiem Brom erwartet wird. Einige Minuten nach der Mischung, entsteht, je nach der Brommenge in der Probelösung, vom Rande nach innen der Harzkörnchen allmählich eine klare violette Färbung, die man unter Beleuchtung mit einer Tischlampe und durch eine Zwanzigfachvergrößerungslupe wohl nachweisbar ist.

Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit

1. Massflüssigkeit.—Eine Reihe der Massflüssigkeiten des Broms wurde aus dem Brom-

1) Die dritte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 567 (1956).

2) Von I. Guareschi (Z. anal. Chem. 52, 451 (1913)) wurde die Zusammensetzung dieses tief blauvioletten Farbstoffes als $C_{20}H_{17}Br_4NaO$ bestimmt.

3) Vgl. M. Honda, H. Kakihana und Y. Yoshino „Ionenaustauschharze (Ion-kōkan Jushi)“, 1. Aufl. (japanisch), Tokyo (1955), Zweites Kapitel, S. 48.

wasser dargestellt, dessen 1 ccm ungefähr 8 mg von Brom enthielt⁴⁾. Alle folgende Vergleichen der Experimentalbedingungen wurden mit einer Lösung ausgeführt, die durch genau einhundertfache Verdünnung des obigen Bromwassers mit destilliertem Wasser hergestellt wurde.

2. Schiff'sches Reagens (Wässrige Lösung der fuchsin-schwefligen Säure).—Nach der sorgsam Vergleichung verschiedener Darstellungsweisen des Reagens, wurde folgenden Verfahren als das günstigste angewandt:

Man versetzt erstens 1 ccm der 0.2prozentigen Lösung vom Fuchsin („Merck“ zur Analyse) mit 0.3 ccm der 6 N Salzsäure, verdünnt sie mit destilliertem Wasser bis zum ungefähr 5 ccm, und fügt man dazu unter Erschüttelung tropfenweise eine 30prozentige wässrige Lösung des Natriumbisulfites bis zur vollkommenen Entfärbung. Die so erhaltene farblose Lösung wird, nach dem Zusatz noch 0.1 ccm von 6 N Salzsäure, mit Wasser bis zum 10 ccm verdünnt, und in einem wohl verstopften Gefäß im Dunkeln aufbewahrt.

3. Die Bedingungen höchster Empfindlichkeit.—Die Ergebnisse unter verschiedenen Experimentalbedingungen ausgeführter Versuche stehen in Abb. 1 und Tabelle I. Dabei wurde

zum Vergleich die schematische Darstellungsweise der scheinbaren Durchschnittsintensität der Färbung, die in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ genau beschrieben ist, erfolgreich angewandt:

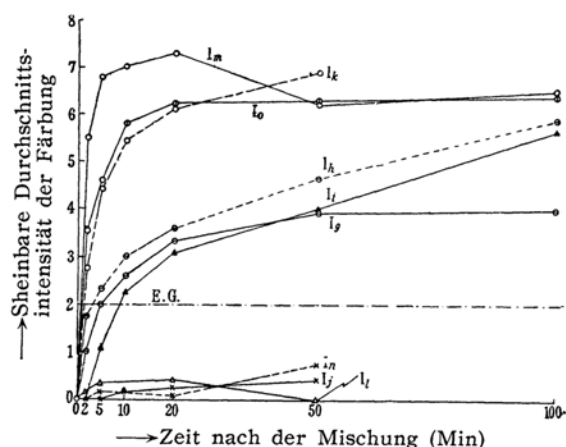


Abb. 1. Vergleich verschiedener Bedingungen.

TABELLE I
VERSCHIEDENE REAKTIONSBEDINGUNGEN VON ABB. 1

| Nr. des Experiments | Zeichen der Kurve | Inhaltsangabe des Verfahrens | Bemerkungen über Verfahren und Resultate* |
|---------------------|-------------------|---|---|
| I _g | —○— | Reagens+Dowex 50 W-X8 → (5~6 Min**) → (HR) | + Probelsg.*** a |
| I _h | --○-- | Reagens+Amberlite IR- → (5~6 Min) → 112 W****(HR) | + Probelsg. a, a' |
| I _i | —▲— | Reagens+Dowex 1-X2 → (5~6 Min) → (RCl) | + Probelsg. a, b |
| I _j | —×— | Reagens+Amberlite XE- → (10 Min) → 114 (RCl in 10 ⁻³ N HCl) | + Probelsg. a |
| I _k | --○-- | Reagens+Amberlite IR- → (1 Std) ----→ 112 W (HR) | + Probelsg. c |
| I _l | --△-- | Reagens+Dowex 1-X2 → (1 Std) ----→ (RCl) | + Probelsg. c |
| I _m | —○— | Reagens+Dowex 50 W-X8 (HR) → (1 Std) ----→ | + Probelsg. c |
| I _n | --×-- | Reagens+Amberlite XE- → (1 Std) ----→ 114 (RCl in 10 ⁻³ N HCl) | + Probelsg. c |
| I _o | —⊙— | Reagens+Dowex 50 W-X8 (HR) → (10 Min) --→ | + Probelsg. c |

*a: Ohne 'Auswäschen' der Harzkörnchen mit Wasser wird die Probeflösung direkt hinzugefügt.

a': Von dem Färbungszustand der Harzphase, könnte man vermuten, dass in diesem Falle eine Art des Farbstoffniederschlags am Rande des Harzkörnchens gebildet wird.

b: Eine violettrote Färbung, die sehr langsam in der Harzphase entsteht.

c: Die Probeflösung wird in die Harzkörnchen eingetropft, die mit je drei Tropfen destilliertes Wassers dreimal ausgewaschen werden, um die Störung überschüssiges Bisulfites, das entbehren ist, völlig zu beseitigen, — und, die dabei sehr hell himmelblau sich färben.

** Zeitdauer von Eintauchen der Harzkörnchen im Reagens.

*** Die hier benutzte Probeflösung enthält 3.15 r Brom (78.8 r/ccm).

**** IR-112 W bedeutet „weisse“ Amberlite IR-112, die vorher entfärbt wird³⁾.

4) Die Brommenge der Probeflösung wurde jedesmal kurz vor Gebrauch folgenderweise genau bestimmt: Man versetzt ungefähr 1 g vom festen Kaliumjodid mit 2 ccm von 6 N Salzsäure in einem mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyerkolben, und verdünnt sie mit ungefähr

30 ccm von destilliertem Wasser. Dann fügt man dazu ein bestimmtes Volumen vom Bromwasser, schüttelt sie um, und titriert das hier gebildete Jod mit einer 0.1 N-Massflüssigkeit des Natriumthiosulfates.

In Betracht dieser Resultate, wurde das Verfahren „I_m“ als das am besten geeignete ausgewählt; d.h., „Etwa eine Stunde“ nach dem Eintauchen einiger Körnchen des Kationenaustauschharzes, Dowex 50 W-X8, von HR-Form ins Reagens, wäscht man diese mit je drei Tropfen destilliertes Wassers dreimal aus, und fügt dazu einen Tropfen der Probelösung, u.s.w.“

Hier ist es vor allem bemerkenswert, dass man durch dieses Verfahren die Hinderung des im Reagens enthaltenen überschüssigen Bisulfites vollständig beseitigen kann.

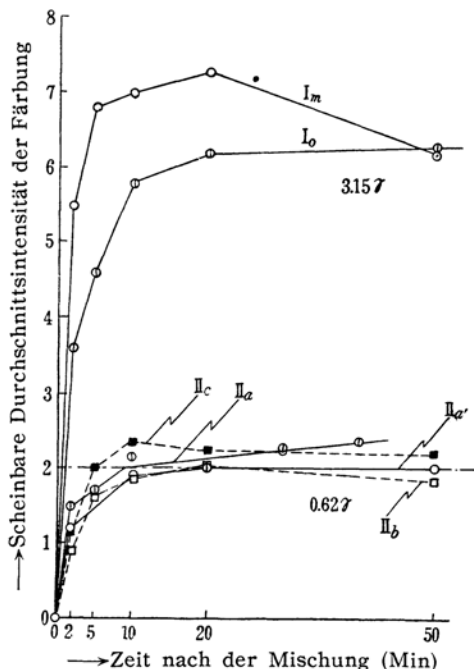


Abb. 2. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

Kurve-II_a —○— Reagens+HR→(10 Min)
 ----(Auswaschen)----→+Probelsg.,
 Kurve-II_{a'} —○— Reagens+HR→(1 Std)
 ----(Auswaschen)----→+Probelsg.,
 Kurve-II_b --□-- Reagens+HR→(5-6 Min)
 ----(Auswaschen)----→+Probelsg., und
 Kurve-II_c --■-- Reagens+NaR→(5 Min)
 ----(Auswaschen)----→+Probelsg..

Bestimmung der Erfassungsgrenze

Vom in Abb. 2 dargestellten Resultate aus betrachtet, wurde die Erfassungsgrenze an dieser Reaktion für Brom als 0.62 r unter Grenzkonzentration $1:6.4 \times 10^4$ festgestellt, wobei das Harz von NaR-Form dem von HR-Form ein wenig überlegen ist, und zwar das Eintauchen des Harzes im Reagens nur um etwa fünf Minuten wünschenswerter ist (Vgl. Fussnote 5)).

5) Wie im Falle der Erfassungsgrenzbestimmung, ist es dann noch günstiger, etwa fünf Minuten nach dem Eintauchen ins Reagens die Harzkörnchen mit Wasser auszuwaschen, falls die Bromgehalt der Versuchslösung so gering ist, dass selbst die hellhimmelblaue Färbung der Harzphase die Unterscheidung der hellvioletten Färbung des Farbstoffs beträchtlich schwierig macht.

Bestimmung der Erfassungsgrenze für Bromid nach der Oxydation des Bromides zum Brom

1. Massflüssigkeit des Bromides wurde aus der wässrigen Lösung des extrareinen Kaliumbromides, deren 1 ccm 10.24 mg von Bromid (als Br) enthielt⁶⁾, vorbereitet.

2. Entwicklung des Broms und seiner Prüfung.—Um die Bromide durch gegenwärtige Tüpfelmethode nachzuweisen, wurde ein einfacher Apparat (Abb. 3) aufgestellt:

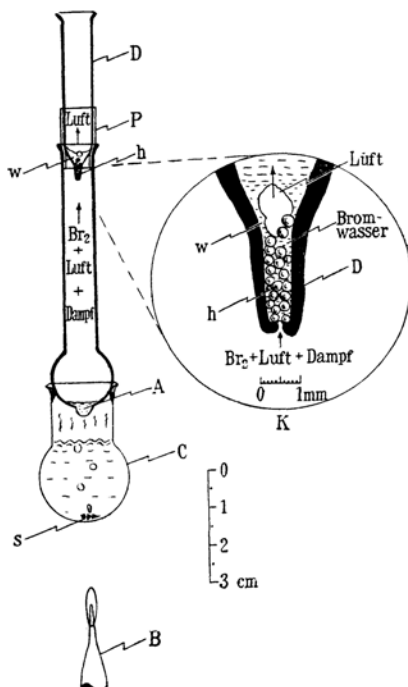


Abb. 3. Apparat zur Entwicklung und Prüfung des Broms.

A: Gefäß zur Oxydation der Probe, B: Mikrobrenner, C: Mikrowasserbad, D: Gefäß zur Aufsaugung und Prüfung des Broms, P: Vinylschlauch, h: das Reagens adsorbierte Kationenaustauschharz, w: destilliertes Wasser, s: Mikrosiedestein (Glassplitter); und K: Vergrößertes Bild des wesentlichen Teils des Apparates.

In einem Mikrokolben (A) werden alle Bromide in der Probelösung in weniger als 20 Sekunden durch Erwärmen mit einigen Tropfen eines Gemisches von 1 Teil gesättigter wässriger Lösung des Kaliumbichromates und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure zu freiem Brom sehr glatt oxydiert, und hierbei erzeugter Bromdampf wird

6) Die Menge des Bromides wurde mit 0.1 N Massflüssigkeit des Silbernitrate nach Mohrschem Verfahren genau bestimmt.

7) Hierbei ist es empfehlenswert, die Entwicklungsgeschwindigkeit des durch Harzschicht durchgelassenen Dampfs bis auf alle Sekunden eine Blase einzuschränken, da sonst wegen der Temperatursteigerung des in D enthaltenen destillierten Wassers die Harzkörnchen schnell dunkelblau gefärbt werden.

mit Luft und Dampf zusammen durch die Spitze von Gefäß D in die Schicht von den in einigen Tropfen destilliertes Wassers (w) eingetauchten Harzkörnchen (h) eingeleitet⁷⁾. Nach dem Erwärmen muss man das Gefäß D vom Mikrokolben schnell wie möglich wegnehmen, weil andernfalls wegen Temperaturerniedrigung des Apparates destilliertes Wasser (w) in den Mikrokolben (A) rasch zurück eingezogen wird. Nach etwa 10 Min, beobachtet man die Färbung der Harzkörnchen (h) mit einer Lupe.

Die kleinste Menge auf solche Weise nachweisbares Bromides war jedoch 1.2 r unter Grenzkonzentration $1:1 \times 10^5$.

Einflüsse fremder Anionen

Die Resultate der durch Oxydation mit Chromsäuregemisch ausgeführten Untersuchungen werden in Tabelle II kurz gefasst:

TABELLE II
EINFLÜSSE DER BEGLEITUNGEN

| Begleit- ionen | benutzter Verbind- ungstypus | Menge der Begleit- ionen | Nach- weisbare Bromid- menge | Grenzver- hältnis |
|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| F ⁻ | KF | 1.4 mg | 4 r | $1:3.5 \times 10^2$ |
| Cl ⁻ | KCl | 14.2 mg | 1.6 r | $1:8.9 \times 10^3$ |
| J ⁻ | KJ | 102 mg | 2.4 r | $1:4.3 \times 10^4$ |
| SCN ⁻ | NH ₄ SCN | 2.3 mg | 12 r | $1:1.9 \times 10^2$ |
| S ²⁻ | Na ₂ S | 314 r | 4 r | $1:7.9 \times 10$ |
| NO ₂ ⁻ | NaNO ₂ | 266 r | 12 r | $1:2.2 \times 10$ |

Zusammenfassung

1. Durch mikroanalytische Anwendung der mit Schiffchem Reagens aufgesogenen farblosen starksauren Kationenaustauschharze wird eine empfindliche und selektive Nachweismethode für geringe Menge des Broms sowie Bromides festgestellt, wobei durch völliges Auswaschen der Harzkörnchen mit destilliertem Wasser die Reaktionsstörung von entbehrendem Überschusse im Reagens enthaltenes Bisulfites glücklicherweise vollständig beseitigt wird.

2. Zur Oxydation des Bromides zu freiem Brom wird ein einfacher Apparat aufgestellt, damit man alle Bromide in der Probelösung in der Form von Bromwasser beinahe quantitativ ansammeln und auf der Stelle mit der obengenannten Harzkörnchen direkt prüfen kann, und die Einflüsse fremder Anionen werden auch mit Hilfe dieses Apparates ausführlich untersucht.

Zum Schluss möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Minami für seine vielen wertvollen Ratschläge bei dieser Untersuchung seinen herzlichen Dank aussprechen.

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