

Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. V. Über den Nachweis spurweise vorhandenes Molybdäns mit Ammoniumrhodanid und Zinn(II)chlorid¹⁾

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 20. Februar 1956)

Einleitung

Wohl bekannt ist von früher her, dass eine scharlach- bzw. orangerote Färbung, die die Molybdate bei Anwesenheit von Zinn(II)-chlorid durch Einwirkung von Ammonium- oder Kaliumrhodanid liefern, als eine sehr ausgezeichnete Methode für den Nachweis sowie die Bestimmung des Molybdäns weit benutzt wird²⁾. Diese rote Färbung beruht auf der Bildung von Komplexrhodanide fünfwertiges Molybdäns wie $[Mo(SCN)_5]$, $[Mo(SCN)_6]^{3-}$ ³⁾. Der Nichteletrolytkomplex ist für kolorimetrische Bestimmung des Molybdäns besonders geeignet, da dieser nicht nur mit organischem Lösungsmittel leicht ausgezogen wird, sondern auch sehr starke rote Färbung liefert. Nach Babko⁴⁾, ist es für die Bestimmung des Molybdäns nicht wünschenswert, unter den zur Bildung von Komplexanion $[Mo(SCN)_6]^{3-}$ geeigneten Bedingungen⁴⁾ Kolorimetrie auszuführen, da dieses Anion verhältnismässig schwächer als der Nichteletrolytkomplex gefärbt wird. Trotz diesem Nachteil wird dieses Komplexanion ins Anionenaustauschharz stark adsorbiert, und die Harzphase sich dabei deutliche und merklich beständige Orange- bzw. Orangerotfärbung liefert, welche infolgedessen als eine Tüpfelmethode mit Ionenaustauschharzen anwendbar ist. Bei gegenwärtigem Versuche, hat der Verfasser, um diese lebhaft orangefarbene Färbung zur Nachweismethode mit Ionenaustauschharz am zweckmässigsten zu benutzen, ausführliche Untersuchung über verschiedene Bedingungen der Färbung von der Harzphase durchgeführt, und es gelang ihm, eine neue und sehr empfindliche sowie spezifische Nachweismethode für Molybdän vollkommen festzustellen.

1) Die vierte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 571 (1956).

2) Vgl. z. B., E. B. Sandell, „Colorimetric Determination of Traces of Metals“, 2. Aufl., London (1950), S. 455ff.

3) A. K. Babko, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 17, 642 (1947); *Chem. Abstr.*, 42, 476g (1948).

4) Nach optischen Messungen Babkos wird diese Färbung dann infolge der Bildung des Komplexanions $[Mo(SCN)_6]^{3-}$ verhältnismässig geschwächt, wenn die Konzentration der Rhodanidionen grösser als 0.2- bzw. 0.4 M ist (vgl. letztgenannte Fussnote).

Die in dieser Untersuchung benutzten Ionenaustauschharze

Dowex 1-X1: Ein aus Styrol und Divinylbenzol dargestelltes starkbasisches farbloses Anionenaustauschharz von quartärem Ammoniumtypus, dessen Divinylbenzolgehalt etwa einprozentig ist. Die Korngrösse ist ungefähr 50 Maschen von Tylerschem Normalsieb.

Dowex 1-X4: Ein ebenso starkbasisches farbloses Harz wie Dowex 1-X1, dessen Divinylbenzolgehalt jedoch etwa vierprozentig ist. Die Korngrösse ist 50 bis 100 Maschen.

Amberlite XE-114: Ein hellgelbes mittelstarkbasisches Harz. Die Korngrösse ist ungefähr 30 Maschen.

Amberlite IR-45: Ein hellbraunweisses sowie undurchsichtiges schwachbasisches Harz. Die Korngrösse ist ungefähr 30 Maschen.

Überdies wurde ein starksaurer Kationenaustauschharz, Dowex 50-X8, um die fremden Metallionen, die den Nachweis stören, zu beseitigen, als eine Mikroharzsäule von NH₄R-Form angewandt. Die Korngrösse ist ungefähr 100 Maschen.

Versuchsanordnung

Auf einer weissen Tüpfelplatte versetzt man einen Tropfen der Probelösung mit einigen Körnchen des starkbasischen Anionenaustauschharzes von RCI-Form, röhrt danach mit einem kleinen Glasstab völlig um, und lässt sie etwa drei Minuten stehen. Dann fügt man dazu einen Tropfen verdünnter wässriger Lösung des Ammoniumrhodanides, und nach weiteren drei Minuten, einen Tropfen der in die Salzsäure gelösten verdünnten Lösung des Zinn(II)chlorides. Nach einigen Minuten, je nach dem Molybdängehalt von der Probelösung, entsteht über das Ganze der Harzkörnchen eine orangefarbene bzw. hellorange Färbung, die unter Beleuchtung mit einer Tischlampe und durch etwa zwanzigfache Vergrösserung mit einer Lupe wohl erkennbar ist.

Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit

1. Massflüssigkeit.—Eine Reihe der Massflüssigkeiten des Molybdäns wurde aus der gering ammoniakalischen wässrigen Lösung des extrareinen Ammoniumparamolybdates, deren 1 ccm 1.22 ± 0.003 mg von Molybdän enthielt⁵⁾, vorbereitet.

5) Die Menge des Molybdäns wurde folgenderweise einfacher bestimmt: Nach dem Verdampfen zum Trocknen bestimmtes Volumens der Probelösung, wurde der Rückstand durch Erhitzen bei ungefähr 500°C etwa eine Stunde lang ins Molybdänsäureanhidrid, MoOs, vollkommen übergeführt und danach genau gewogen.

2. Reagenzien.—Als die Stocklösungen der Reagenzien wurden die folgenden Lösungen vorbereitet:

(1) 20prozentige wässrige Lösung des extrareinen Ammoniumrhodanids.

(2) Lösung des in die 6 N Salzsäure gelösten Zinn(II)chlorides wird in einer besonders wohl verstopften Flasche aufbewahrt. Diese Flasche wird gewöhnlich zur Bestimmung von ins Naturwasser gelöstem Sauerstoff nach Winklerschem

Verfahren benutzt.

(3) Destillierte Salzsäure: ungefähr 6 N.

3. Bedingungen höchster Empfindlichkeit.—Die Ergebnisse unter verschiedenen Experimentalbedingungen ausgeführter Versuche werden mittels schematischer Darstellungsweise von der scheinbaren Durchschnittsintensität der Färbung, die in der dritten Mitteilung⁶⁾ genau beschrieben wurde, in Abb. 1 und Tabelle I zusammen dargestellt:

TABELLE I
VERSCHIEDENE REAKTIONSBEDINGUNGEN VON ABB. 1

Nr. des Experiments	Zeichen der Kurve	Ordnung der Versetzung von Reagenzien und Probelösung	1.	2.	3.	4.	Bemerkungen über die Resultate*
I _a	—△—	Probelsg.**	20proz. Lsg. des NH ₄ SCN	10proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	Dowex 1-X4 (RCl)	<i>a</i>	
I _b	—▽—	Dowex 1-X4 (RCl)	10proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	20proz. Lsg. des NH ₄ SCN	Probelsg.	<i>a</i>	
I _c	--○--	Dowex 1-X4 (RCl)	Probelsg.	1proz. Lsg. des NH ₄ SCN	0.5proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	<i>b</i>	
I _d	---○---	Dowex 1-X4 (RCl)	Probelsg.	20proz. Lsg. des NH ₄ SCN	0.5proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	<i>c</i>	
I _e	—○—	Dowex 1-X4 (RCl)	Probelsg.	0.2proz. Lsg. des NH ₄ SCN	0.5proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	<i>b</i>	
I _f	--△--	Probelsg.	0.2proz. Lsg. des NH ₄ SCN	0.5proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	Dowex 1-X4 (RCl)	<i>d</i>	
I _g	—□—	Dowex 1-X1 (RCl)	Probelsg.	0.2proz. Lsg. des NH ₄ SCN	0.5proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	<i>b</i>	
I _h	—×—	Amberlite XE-114 (RCl in 10 ⁻³ N HCl)	Probelsg.	0.2proz. Lsg. des NH ₄ SCN	0.5proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	<i>b</i>	
I _i	--×--	Amberlite IR-45 (RCl in 10 ⁻³ N HCl)	Probelsg.	0.2proz. Lsg. des NH ₄ SCN	0.5proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	<i>b, e</i>	
I _j	--□--	Dowex 1-X1 (RCl)	Probelsg.	0.2proz. Lsg. des NH ₄ SCN	0.5proz. Lsg. (3 N HCl) des SnCl ₂	<i>b</i>	
I _k	---□---	Dowex 1-X1 (RCl)	Probelsg.	0.2proz. Lsg. des NH ₄ SCN	10proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	<i>b</i>	
I _l	—□—	Dowex 1-X1 (RCl)	Probelsg.	0.2proz. Lsg. des NH ₄ SCN	0.5proz. Lsg. (1 N HCl) des SnCl ₂	<i>b</i>	
I _m	—●—	Dowex 1-X1 (RCl)	Probelsg.	0.5proz. Lsg. (6 N HCl) des SnCl ₂	0.2proz. Lsg. des NH ₄ SCN	<i>f</i>	

*a: Die Färbung der Harzkörnchen ist sehr schwach und unbeständig.

b: Die Harzkörnchen färben sich sehr deutlich schon nach weniger als eine Sekunde.

c: Die Harzkörnchen färben sich allmählich stärker, wobei es um die höhere Konzentration der Rhodanidionen handelt. (vgl. Abb. 3 sowie den Abschnitt „Diskussion.“)

d: Die Harzkörnchen werden sehr langsam gefärbt.

e: Wegen der Undurchsichtigkeit der Harzkörnchen wird die scheinbare Intensität der Färbung beträchtlich geschwächt.

f: Die Harzkörnchen färben sich erst etwa 5 Sekunden nach der Mischung.

** Die hier benutzte Probelösung enthält 0.49 r Molybdän (16.2 r/ccm als MoO₃).

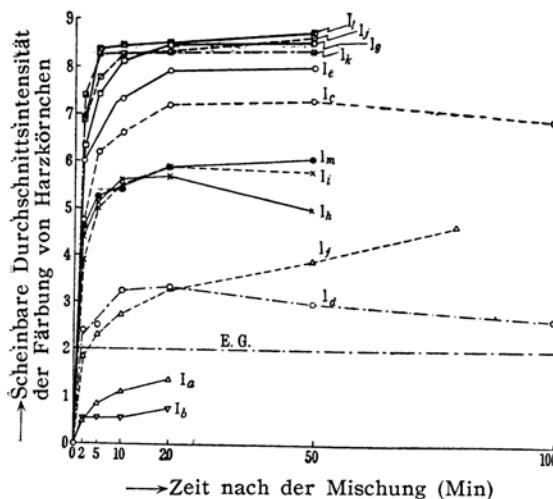


Abb. 1. Vergleichung verschiedener Experimentalbedingungen.

Von diesen Ergebnissen aus betrachtet, wurde das folgende Verfahren als das best geeignete vollkommen festgestellt:

„Man versetzt auf einer weissen Tüpfelplatte einen Tropfen der neutralen oder schwach alkalischen⁷⁾ Probelösung mit einigen Körnchen von Dowex 1-X1 (RCl-Form), röhrt sie mit einem kleinen Glasstab völlig um, und lässt sie etwa drei Minuten lang stehen. Dann fügt man dazu einen Tropfen 0.2 prozentiger wässriger Lösung des Ammoniumrhodanids, und nach weiteren drei Minuten, einen Tropfen der 0.5 bzw. 10prozentigen Lösung des in 1- bzw. 6 N Salzsäure gelösten Zinn(II)chlorides. Nach einige Minuten, beobachtet man die orange bzw. orangerote Färbung der Harzkörnchen.“

Bestimmung der Erfassungsgrenze⁸⁾

Abb. 2 stellt die Resultate durch Verfahren „I_g“ von Abb. 1 durchgeführter Experimente dar:

Wie man von diesen Kurven aus klar ersieht, wurde die Erfassungsgrenze an dieser Reaktion für Molybdän, 0.0247 unter Grenzkonzentration 1:1.6×10⁶ festgestellt.

Einfluss der Anionenkonzentration der Probelösung auf die Empfindlichkeit der Reaktion

Gibt es eine grosse Menge von fremden Salzen in der Probelösung, wird die Empfindlichkeit der Färbungsreaktion beträchtlich beschädigt. Die Resultate der Vergleichungen der Empfindlichkeitsveränderung, die mit Natriumchlorid als ein Vertreter dieser Art von Salzen durchgeführt wurden, stehen in Abb. 3:

Wie man aus der Vergleichung dieser Kurven leicht erkennt, sinkt die Empfindlichkeit der

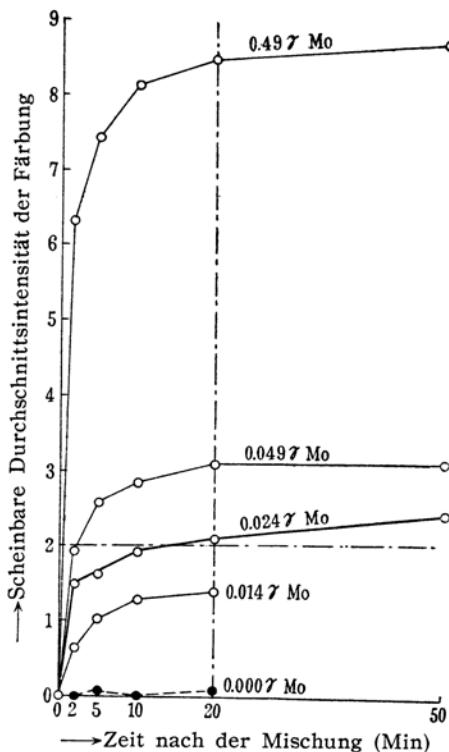


Abb. 2. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

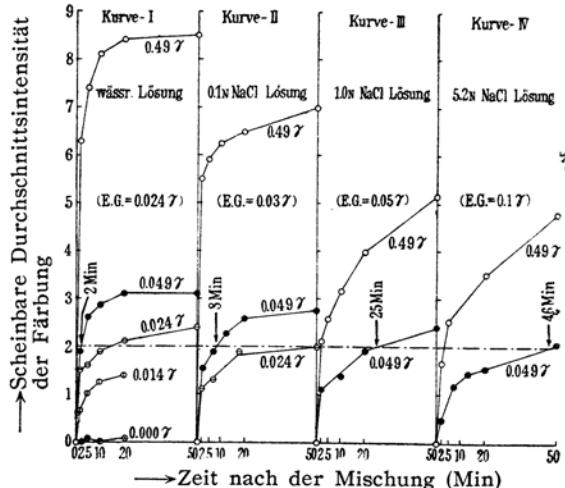


Abb. 3. Einfluss der Anionenkonzentration auf die scheinbare Färbungsintensität.

Farbenreaktion mit dem steigenden Konzentration der Chloridionen in der Probelösung allmählich herab; d.h. die Erfassungsgrenze der Nachweisreaktion verändert sich von der Menge 0.0247 bei Abwesenheit fremder Anionen bis zu 0.057 im Falle der ins 1.0 N Natriumchlorid gelöster Probelösung, und noch zu 0.17, wenn die Probelösung als 5.2 N Natriumchloridlösung angewandt wird. Die Ursache dieser Empfindlichkeitsabnahme wird später genau diskutiert werden⁹⁾.

7) Vgl. den Abschnitt „Diskussion“ (S. 598).

8) In bezug auf die Erfassungsgrenze, vergleiche die erste Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 27, 48 (1954).

Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration der Probelösung auf die Empfindlichkeit der Reaktion

Wenn die Probelösung sauer ist, wird die Färbungsintensität der Harzphase sowieso beträchtlich schwächer, wenn auch die Konzentration fremder Anionen verhältnismässig niedrig ist.

Abb. 4 zeigt ein typisches Beispiel dafür; d. h. die Empfindlichkeitsveränderung der Reaktion,

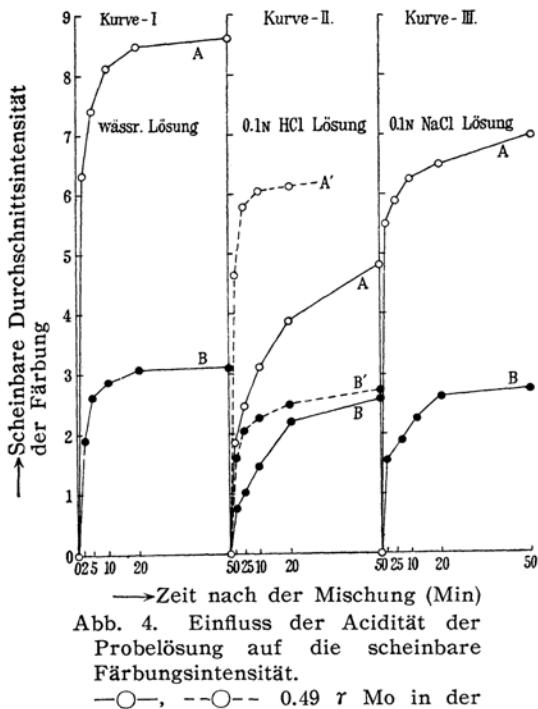


Abb. 4. Einfluss der Acidität der Probelösung auf die scheinbare Färbungsintensität.
 —○—, -○-- 0.49 r Mo in der Probelösung (0.04 ccm)
 —●—, -●-- 0.049 r Mo in der Probelösung (0.04 ccm)

wenn die Probelösung als 0.1 N-salzaure Lösung verwandt wird. Die gestrichelten Linien stellen die Empfindlichkeitssteigerung durch gelindes Erwärmen mit einem wenig überschüssigem verdünntem Ammoniakwasser dar. Durch dieses Verfahren kann man die Reaktionsempfindlichkeit einfach zum beinahe gleichen Grade mit dieselbe des Falls, wenn die Probelösung als 0.1 N Natriumchloridlösung verwandt wird, steigern. Über diesen Verlauf der Reaktion wird der Verfasser im folgenden Abschnitt kurz erörtern.

Diskussion

Obgleich man darüber nur halbquantitativ diskutieren kann, ist der Verlauf der in Abb. III dargestellten Kurven besonders interessant. Da in der wässerigen Lösung, deren pH-Wert zwischen 14 und 6.8 liegt, die Molybdationen grösstenteils als einfache Orthomolybdationen, MoO_4^{2-} , vorhanden sind⁹⁾, könnte man ver-

muten, dass das Anionenaustauschgleichgewicht zwischen Chloridionen in der Harzphase und Molybdationen in der Probelösung verhältnismässig geschwind erreicht wird. Daher beruht die etwa zwei Minuten nach der Mischung beobachtete scheinbare Intensität der Färbung von der Harzphase vielleicht hauptsächlich auf die durch Reaktion der Orthomolybdationen in der Harzphase mit Rhodanidionen und Reduktionsmittel gebildeten Komplexanionen, $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^-$, deren Menge, wie man in Abb. 3 deutlich ersieht, mit steigenden Chloridionenkonzentration deutlich abnimmt. Außerdem ist es auch sehr interessant, dass je höher die Konzentration der in der Probelösung enthaltenen Chloridionen, desto grösser ist die Zunahme der später als zwei Minuten nach der Mischung mit der Zeit entwickelten Färbung der Harzphase. Diese Steigerung der Färbungsintensität kann man als die langsame Adsorption der in der Lösungsphase gebildeten gefärbten Rhodanidkomplexanionen halbquantitativ betrachten (vgl. den Unterschied zwischen den Kurven-I_d, I_c und I_e von Abb. 1).

Abb. 4 erzeugt auch ein sehr interessantes Verhalten der in der sauren Lösung vorhandenen Molybdationen gegen das Anionenaustauschharz, wobei die Menge vorher in die Harzphase adsorbiert Molybdationen ausserordentlich kleiner als dieselbe der-

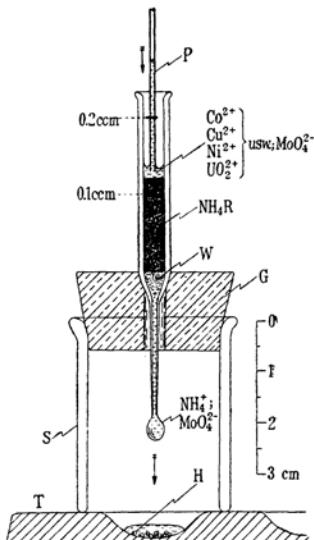


Abb. 5. Mikroharzsäule zur Trennung von Metallionen.

NH₄R: Mikrosäule des Kationenaustauschharzes von NH₄R-Form, P: Kapillarpipette (1 Tropfen = 0.02 ccm), G: Gummistopfen, S: Glasrohr (3×3.7 cm), T: Tüpfelplatte, H: Anionenaustauschharz von RCI-Form, W: Glaswollebeschicht.

9) G. Jander, K.F. Jahr und W. Heuckeshoven, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 194, 383 (1930).

neutralen Probelösung mit gleicher Anionenkonzentration. Da dieser Nachteil, der von der Acidität der Probelösung herrührt, durch Neutralisation mit Ammoniakwasser beinahe vollends beseitigt wird (vgl. die bemerkenswürdige Ähnlichkeit zwischen der Gestalt von Kurve-IIA' sowie IIB' und der von Kurve-III A sowie IIIB), ist es wahrscheinlich, dass diese ungewöhnlich niedrige Färbungsintensität der Harzphase auf die Aggregation⁹⁾ der Molybdationen in der Lösung zu Riesen-anionen beruht, die selbst mit Dowex 1-X1

schwierig sich adsorbieren lassen.

Einflüsse der Begleitstoffe

Wie man in Tabelle II klar ersieht, wurden die Einflüsse verschiedenartiger Begleitstoffe auf die Nachweisreaktion besonders ausführlich untersucht, und dabei wurde die Störung solcher Kationen wie Kupfer(II), Kobalt(II), Nickel(II), Uranyl(II) usw. durch einfache Anwendung einer Mikrosäule des starksauren Kationenaustauschharz von NH₄R-Form (Abb. V)¹⁰⁾ sehr leicht und völlig beseitigt.

TABELLE II
EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleitstoffe	benutzter Verbindungs-typus	Menge von Begleitstoffen	Nachweisbare Molybdänmenge	Grenzverhältnis	Bemerkungen
Cr(VI)	K ₂ CrO ₄		Stört völlig den Nachweis.	—	—
" "	K ₂ Cr ₂ O ₇	180 r	0.054 r	1:3.3×10 ³	a
W(VI)	Na ₂ WO ₄		Stört völlig den Nachweis.	—	—
" "	" "	220 r	0.12 r	1:1.8×10 ³	b
U(VI)	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	112 r	0.098 r	1:1.15×10 ³	U(VI)≤0.3proz.
" "	" " " "	4 mg	0.049 r	1:8.2×10 ⁴	c
Mn(II)	MnSO ₄	1.6 mg	0.049 r	1:3.3×10 ⁴	—
Fe(III)*	FeCl ₃	830 r	0.098 r	1:8.5×10 ³	—
Co(II)**	CoCl ₂	230 r	0.24 r	1:9.6×10 ²	Co(II)≤0.5proz.
" "	" "	2.3 mg	0.12 r	1:1.9×10 ⁴	c
Ni(II)	NiCl ₂	1 mg	0.24 r	1:4.1×10 ³	—
Cu(II)	CuSO ₄	20 r	0.24 r	1:8.3×10	Cu(II)≤0.05proz.
" "	" "	1.6 mg	0.06 r	1:2.7×10 ⁴	c
Zn(II)	ZnSO ₄	280 r	0.036 r	1:7.8×10 ³	—
Cd(II)	CdCl ₂	380 r	0.098 r	1:3.9×10 ³	—
Hg(II)	HgCl ₂	740 r	0.024 r	1:3.1×10 ⁴	—
PO ₄ ³⁻ (H ₂ PO ₄ ⁻)	H ₃ PO ₄	7.2 mg	0.048 r	1:1.5×10 ⁵	—
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	44 r	0.20 r	1:2.2×10 ²	NO ₂ ⁻ ≤0.1proz.
NO ₃ ⁻	NH ₄ NO ₃	7.4 mg	0.12 r	1:6.2×10 ⁴	—
Oxalsäure	Oxalsäure	2.3 mg	0.041 r	1:5.6×10 ⁴	—
Weinsäure	Weinsäure	3.7 mg	0.054 r	1:6.7×10 ⁴	—
Zitronensäure	Zitronensäure	3.6 mg	0.028 r	1:1.3×10 ⁵	—

* 10prozentige Lösung (6N HCl) des SnCl₂ wurde angewandt.

** Drei Tropfen der 1proz. Lösung des NH₄SCN wurde angewandt.

a: Nach der Reduktion des Chromates zum Chrom(III)salze durch gelindes Erhitzen auf einem Wasserbad mit einem Tropfen der 3proz. Lösung (1N H₂SO₄) des Wasserstoff-peroxydes:

b: Nach der Trennung des Wolframatess als Wolframsäureniederschlag durch Zusatz von einem Tropfen der 6- bzw. 12N Salzsäure: Es ist wahrscheinlich, dass es hier um eine Art der Siebeffekt von der Harzphase für Polymolybdate und Polywolframate sich handelt.

c: Nach der Trennung des Kations durch eine Mikroharzsäule von NH₄R-Form (Abb. 5):

10) Trennung von Metallionen mit Hilfe dieser Mikroharzsäule wird folgenderweise durchgeführt: Mit einer kleinsten Mikropipette (P: ein Tropfen=0.02 ccm) fügt man zu dieser Mikrosäule einen Tropfen der Probelösung, worin verschiedeneartige fremde Metallionen, die die Nachweisreaktion stören, enthalten sind, und wäscht die Säule danach mit zwei bzw. drei Tropfen destilliertes Wassers aus (1 Tropfen/Min). Man kann mit hier er-

haltener metallionenfreier Lösung von Ammonium-molybdat und in der Vertiefung der Tüpfelplatte vorher vorbereiteten Anionenaustauschharzkörnchen in gewöhnlicher Weise den Nachweis des Molybdäns durchführen. Die gebrauchte Harzsäule wird durch dreimaliges Durchlaufen je dreissig Tropfen der 2N Salzsäure, 6 N Ammoniakwassers und destilliertes Wassers leicht in die NH₄R-Form zurückgeführt.

Zusammenfassung

1. Durch einfache Anwendung farbloser starkbasischer Anionenaustauschharze zur Farbenreaktion der Molybdate mit Rhodanid und Zinn(II)chlorid wird eine neue sehr empfindliche und spezifische Methode zum Nachweis kleinsten Mengen des Molybdäns vollkommen festgestellt, und dabei wird das best geeignete Verfahren durch Vergleichungen verschiedener Experimentalbedingungen ausführlich untersucht.

2. Die Einflüsse der Anionen- sowie Wasserstoffionenkonzentration von der Probelösung auf die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion werden genau untersucht, und durch genügende Überlegung über das Anionenaustauschgleichgewicht zwischen Chlorid- und Molybdationen und über die

Aggregation der Molybdationen werden diese Beziehungen halbquantitativ genau diskutiert.

3. Die Einflüsse verschiedenartiger Begleitstoffe wird vollkommen studiert, wobei eine einfache Mikrosäule des Kationenaustauschharzes von NH₄R-Form zur Trennung fremder Kationen, die die Reaktion beträchtlich stören, erfolgreich angewandt wird.

Zum Schluss möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Minami für seine vielen wertvollen Ratschläge sowie freundliche Anregungen über diese Untersuchung seinen herzlichsten Dank aussprechen.

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