

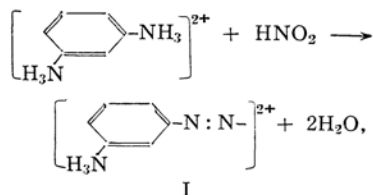
Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. VI. Über den Nachweis kleinster Menge des Nitrites mit *m*-Phenylendiamin¹⁾

Von Masatoshi FUJIMOTO

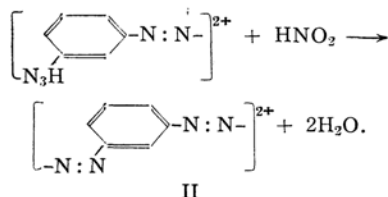
(Eingegangen am 24. März 1956)

Einleitung

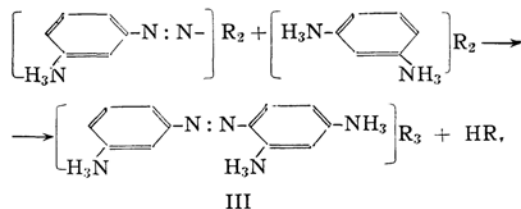
Aus einer sauren wässrigen Lösung wird das *m*-Phenylendiamin in der Form von Ammoniumion in starksaures Kationenaustauschharz von HR-Form stark adsorbiert. Wirkt die salpetrige Säure oder das Nitrit bei Anwesenheit der Säuren auf das in der Lösungsphase vorhandene *m*-Phenylendiamin ein, so bildet sich intermediär ein Gemisch der Diazoniumsalze gemäss den folgenden stufenweisen Reaktionsgleichungen:



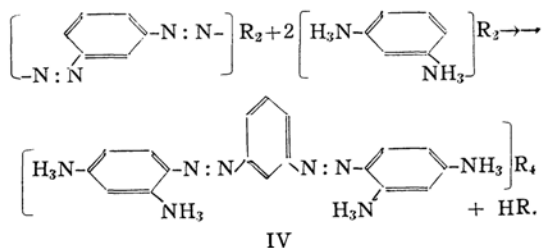
oder weiter



Sobald die letztgenannten Reaktionen stattfinden, werden die hier gebildeten Diazoniumionen (I und II) gleichfalls in oben genanntes Harz stark adsorbiert, worin diese beiden sogleich mit dem bereits in die Harzphase etwas adsorbierten *m*-Phenylendiamin koppeln und durch intramolekulare Umlagerung in ein Gemisch kationischer Azofarbstoffe (III und IV), sogenanntes Bismarckbraun²⁾, übergeführt werden:



und auch



1) Die fünfte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 595 (1956).

Hierbei bedeutet R einwertiges Anion vom Kationenaustauschharze.

Wegen sehr beschränktes Rauminhalts³⁾ der Harzkörnchen, worin die obenerwähnten Farbstoffionen unmittelbar gebildet werden, nimmt die Konzentration dieser sich färbenden Kationen durch Adsorption in die Harzphase merklich zu, und demnach verstärkt sich die Färbung der Harzphase auffallend. Auf solche Weise konnte man eine neue und sehr empfindliche sowie spezifische Nachweismethode für die Spurmengen des Nitrites mit dem Kationenaustauschharze⁴⁾ folgendermassen feststellen.

Die in dieser Untersuchung benutzten Kationenaustauschharze

Zum gegenwärtigen Zwecke wurde ein aus Styrol und Divinylbenzol dargestelltes starksaures sowie farbloses Harz von Sulfonsäuretypus hauptsächlich angewandt, dessen Divinylbenzolgehalt einprozentig ist⁵⁾. Die Korngrösse ist ungefähr 30 Maschen von Tylerschem Normalsieb. In der vorliegenden Mitteilung wird dieses Harz als „1proz. DVB“ kurz beschrieben.

Überdies wurden folgende Harze auch angewandt:

„20proz. DVB“: Ein ebenso starksaures und gelbes Kationenaustauschharz wie das letztgenannte Harz, dessen Divinylbenzolgehalt jedoch zwanzigprozentig ist.⁵⁾ Die Korngrösse ist ungefähr 50 Maschen.

Dowex 50W-X8: Ein käufliches farbloses und starksaures Harz von Sulfonsäuretypus, dessen Divinylbenzolgehalt etwa achtprozentig ist. Die Korngrösse ist 50 bis 100 Maschen.

Duolite C-60: Ein hellgelbes mittelstarksaures Kationenaustauschharz von Phosphonsäuretypus, dessen Korngrösse ungefähr 20 Maschen ist.

Alle diese Harze wurden vor dem Gebrauch durch zweimaliges Durchlaufen der 2 N Salzsäure sowie destilliertes Wassers völlig in die HR-Form übergeführt.

2) Nur dann, wenn die obengenannten Azofarbstoffe innerhalb der Harzphase unmittelbar sich bilden, ist die gegenwärtige Nachweismethode wirksam, da die bereits in der Lösungsphase völlig gebildeten Farbstoffe wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser sowie ihrer grösseren Ionenvolumen nur langsam in die Harzphase adsorbiert werden und die Färbung der Harzphase infolgedessen an ihrer Intensität geringfügig sich verstärkt (vgl. den Verlauf der Kurve- I_f von Abb. II).

3) Angenommen, dass bei der Reaktion zehn Körnchen des Harzes, dessen Korngrösse beim Eintauchen in die Lösung sechzig Maschen sei, benutzt werden, so beträgt das Volumenverhältnis zwischen der Harzphase und der Lösungsphase (0.08 ccm) etwa 1:520.

4) Starkbasisches Anionenaustauschharz adsorbiert auch diese Farbstoffe, obgleich die Ursache dafür gegenwärtig unverständlich sei. Aber die Anionenaustauschharze wurden diesmal nicht benutzt, da diese im Vergleich mit den Kationenaustauschharzen bedeutend schwächer sich färben.

5) Diese beiden Harzproben wurden von Herrn Prof. Dr. A. Kawamura an der Landwirtschaftlichen und Technischen Universität zu Tokyo nach dem Verfahren K.W. Peppers kürzlich dargestellt.

Versuchsanordnung

Man bringt auf eine weisse Tüpfelplatte einige Körnchen des Kationenaustauschharzes und einen Tropfen verdünnter Reagenslösung, rührt danach mit einem kleinen Glasstab völlig um, und lässt sie einige Minuten lang stehen. Dann fügt man einen Tropfen der Probelösung, und nach einigen Minuten, beobachtet man unter Beleuchtung einer Tischlampe mit einer Lupe eine in der Harzphase entstandene Orange- bzw. Braunfärbung.

Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit

1. **Massflussigkeit.**—Zum vorliegenden Zwecke wurde eine Reihe der Massflussigkeiten des Nitrites aus der wässrigen Lösung des extrareinen Natriumnitrites vorbereitet, deren 1 ccm 9.75 mg von Nitrite (als NO_2) enthielt⁶⁾.

2. **Reagenslösung.**—Als die Stocklösungen des *m*-Phenylendiamins wurden folgende zwei Arten der Lösungen vorbereitet:

(1) Eine in die 0.3 N Salzsäure gelöste 0.5-prozentige Lösung.

(2) Eine in die 10prozentige Essigsäure gelöste 0.5prozentige Lösung.

3. **Einfluss der Harzart**⁷⁾.—Betrachtet man aus der Vergleich verschiedenartiger Harze,

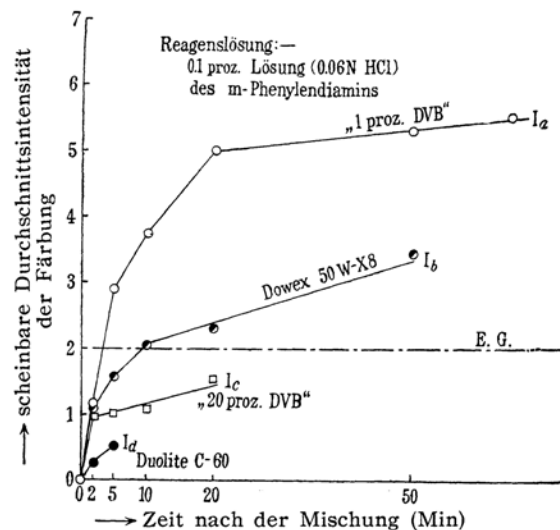


Abb. 1. Einfluss der Harzart.

6) Die Menge in der Massflussigkeit vorhandener Nitritionen wurde folgenderweise titrimetrisch bestimmt: 20 Min nach dem Zusatz bestimmter Menge der Massflussigkeit des Nitrites zu einem Gemisch bestimmtes Überschusses von 0.1 N Kaliumpermanganatmassflussigkeit und verdünnter Schwefelsäure, fügt man dazu etwa 1 g festes Kaliumjodides und titriert das hier gebildete freie Jod mit 0.1 N Massflussigkeit des Natriumthiosulfates (vgl. S. Takagi „Teiryō-Bunseki no Jikken to Keisan (Experimente und Rechnung der quantitativen Analyse)“, Band II., 5. Aufl., 1952, (japanisch), Tokyo, S. 363).

7) In bezug auf die in Abbildungen gegenwärtiger Mitteilung angewandte halbquantitative Darstellungsweise der scheinbaren Durchschnittsintensität der Färbung von der Harzphase, vergleiche III. Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 567 (1956).

die in Abb. 1 steht, wird das Harz, „Iproz. DVB“, als das best geeignete ausgewählt.

4. Vergleichung verschiedener Versuchsbedingungen.—Abb. 2 stellt die Resultate der Vergleichen von den in Tabelle I kurzgefassten verschiedenen Experimentalbedingungen dar.

Aus der obigen Weise, werden hier zwei Verfahren, d. h., „I_n“ und „I_a“ als die insbesondere ausgezeichneten festgestellt; nämlich:

„Auf eine weisse Tüpfelplatte bringt man einige Körnchen des Kationenaustauscharzes, „Iproz.

DVB“, von HR-Form sowie einen Tropfen der in die 0.06 N Salzsäure oder in die 10prozentige Essigsäure gelösten 0.1prozentigen Lösung des *m*-Phenylendiamins, rührt mit einem kleinen Glasstab um, und lässt sie etwa 10 Min stehen. Dann fügt man dazu einen Tropfen der Probelösung, und nach einigen Minuten, beobachtet man eine Braunorange- bzw. Rotorangefärbung, die über dem Ganzen der Harzkörnchen entsteht“.

Hier muss man darauf besonders beachten, dass man die Salzsäure nicht im Überschuss anwendet.

TABELLE I
VERSCHIEDENE EXPERIMENTALBEDINGUNGEN VON ABB. 2

Nr. des Experiments	Zeichen der Kurve	Ordnung der Versetzung	1.	2.	3.	4.	Bemerkungen über die Resultate*
I _a	—○—	HR**	0.1proz. Lsg.—(10 Min)***→Probelsg.**** des <i>m</i> -Phenylendiamins			—	a
I _e	—⊙—	HR	0.5proz. Lsg.—(10 Min)→Probelsg. (0.3 N HCl) des <i>m</i> -Phenylendiamins			—	a
I _f	—△—	0.5proz. Lsg. (0.3 N HCl) des <i>m</i> -Phenylendiamins		Probelsg.—(10 Min)→HR		—	b
I _g	—×—	HR	6 N HCl	0.5proz. Lsg.—(10 Min)→Probelsg. (0.3 N HCl) des <i>m</i> -Phenylendiamins			a
I _k	—□—	HR	Probelsg.	0.1proz. Lsg. (0.06 N HCl) des <i>m</i> -Phenylendiamins		—	a, c
I _h	—⊞—	HR	Probelsg.	0.5proz. Lsg. (0.3 N HCl) des <i>m</i> -Phenylendiamins		—	a, c
I _j	—◇—	HR	0.1proz. Lsg.—(5 Min)→Probelsg. (0.06 N HCl) des <i>m</i> -Phenylendiamins			—	d, e
I _i	—◊—	HR	0.5proz. Lsg.—(5 Min)→Probelsg. (0.3 N HCl) des <i>m</i> -Phenylendiamins			—	a, d
I _l	—■—	HR	0.5proz. Lsg.—(5 Min)→Probelsg. (0.3 N HCl) des <i>m</i> -Phenylendiamins			6 N HCl	a, d
I _m	—×—	HR	0.5proz. Lsg.—(5 Min)→Probelsg. (0.3 N HCl) des <i>m</i> -Phenylendiamins			6 N HCl	f
I _n	—⊙—	HR	0.1proz. Lsg.—(10 Min)→Probelsg. (10proz. CH ₃ COOH) des <i>m</i> -Phenylendiamins			—	e

*a: Enthält die Probelösung kein Nitrit, so färben sich die Harzkörnchen nur schwach Purpur.

b: Die Harzkörnchen färben sich sehr langsam an ihren Rändern²⁾.

c: Gerade nach dem Zusatze von der Probelösung, wird die Lösung des *m*-Phenylendiamins hinzugefügt.

d: Etwa fünf Minuten nach dem Zusatze der Lösung des *m*-Phenylendiamins, werden die Harzkörnchen mit je drei Tropfen destilliertes Wassers dreimal ausgewaschen.

e: Wenn kein Nitrit in der Probelösung vorhanden ist, werden die Harzkörnchen kaum gefärbt.

f: Die Harzkörnchen sind beinahe farblos.

** HR bedeutet bei der vorliegenden Tabelle „Iproz. DVB“ von HR-Form.

*** Zeitdauer nach dem Eintauchen der Harzkörnchen in die Reagenslösung.

**** Die hier benutzte Probelösung enthält 0.39 τ Nitrit (9.75 τ /ccm).

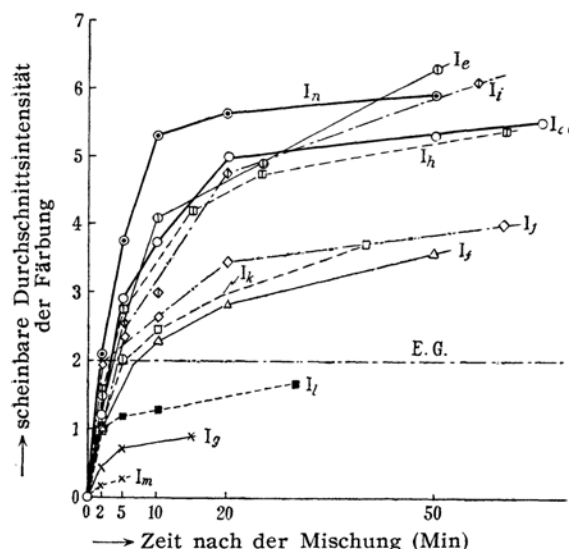


Abb. 2. Einflüsse verschiedener Experimentalbedingungen.

Bestimmung der Erfassungsgrenze

Die Ergebnisse durch Verfahren „I_n“ sowie „I_a“ durchgeführter Experimente werden in Abb. 3A sowie 3B zusammengestellt:

Die so bestimmte Erfassungsgrenze und die Grenzkonzentration an dieser Reaktion für Nitrit stehen in nachfolgender Tabelle:

	Durch Verfahren „I _a “:	Durch Verfahren „I _n “:
Erfassungsgrenze	0.039 γ NO ₂	0.015 γ NO ₂
Grenzkonzentration	1:1.0 $\times 10^6$	1:2.7 $\times 10^6$

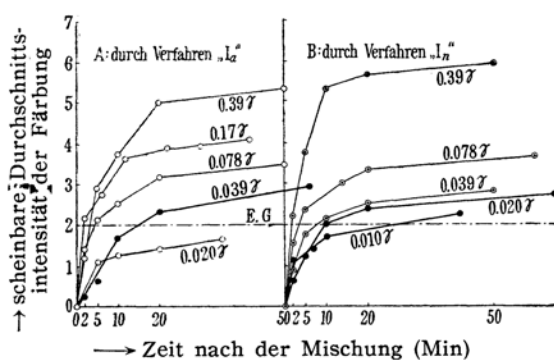


Abb. 3. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

Einflüsse der Begleitonen

Die Resultate durch Verfahren „I_n“ durchgeführter Untersuchungen stehen in Tabelle II:

Nachweis des Nitrates nach der Reduktion zum Nitrite mit Zinkstaub

Durch Zusatz von Zinkstaub werden die Nitrate sehr glatt zu den Nitrite reduziert, und demnach werden diese mit Hilfe obengenannter Verfahren leicht nachgewiesen.

Hier wurde eine wässrige Lösung des Kaliumnitrates, deren 1 ccm 10 mg von Nitrat (als NO₃) enthielt, als die Massflüssigkeit des Nitrates vorbereitet.

Der käufliche Zinkstaub, so wie er ist, reagiert mit Nitrationen nur langsam. Daher wurde dieser, um dessen Reduktionsaktivität beträchtlich zu vergrößern, mit 1 N Essigsäure auf einem Wasserbade etwa ein Stunde lang erwärmt,

TABELLE II
EINFLÜSSE DER BEGLEITONEN

Begleitonen	benutzter Verbindungstypus	Menge der Begleitonen	Nachweisbare Nitritmenge	Grenzverhältnis	Bemerkungen*
F ⁻ **	KF	Stört völlig den Nachweis.	—	—	a
Cl ⁻	NaCl	7.1 mg	0.03 γ	1:2.4 $\times 10^5$	—
Br ⁻	KBr	7.7 mg	0.02 γ	1:3.8 $\times 10^5$	—
J ⁻	KJ	9.2 mg	0.02 γ	1:4.6 $\times 10^5$	—
SCN ⁻	NH ₄ SCN	4.1 mg	0.015 γ	1:2.7 $\times 10^5$	—
S ²⁻	Na ₂ S	180 γ	0.017 γ	1:1.1 $\times 10^4$	b
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	850 γ	0.14 γ	1:6.1 $\times 10^3$	—
"	"	2.2 mg	0.04 γ	1:5.7 $\times 10^4$	c
Cr ₂ O ₇ ²⁻	K ₂ Cr ₂ O ₇	Stört völlig den Nachweis.	—	—	d
NO ₃ ⁻	KNO ₃	10 mg	0.08 γ	1:1.3 $\times 10^5$	—
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	8.6 mg	0.04 γ	1:2.2 $\times 10^5$	—

*a: Die Lösungsphase färbt sich orangebraun und die Harzphase hellrot.

b: Infolge der Bildung von weissem Niederschlag wird die Färbung der Harzphase verhältnismässig schwierig erkennbar.

c: Nach dem Zusatz von zwei Tropfen 10 prozentiger Lösung von Bariumchlorid, wird der Nachweis durchgeführt.

d: Ein dunkelbrauner Farbstoff wird gebildet, der die Harzphase intensiv dunkelbraun färbt.

** Noch ein Tropfen 33prozentiger Essigsäure wird angewandt.

dekantiert, mit Wasser dreimal umgewaschen, und in einem Vakuumsikkator völlig getrocknet⁸⁾.

Die kleinste Nitratmenge, die nach der Reduktion mit der Nadelspitzenmenge⁹⁾ des oben behandelten Zinkstaubs nachgewiesen wurde, war jedoch 0.08 r durch Verfahren „I_N“ und 0.4 r durch „I_A“.

Zusammenfassung

1. Durch Anwendung starksaurer Kationenaustauschharze zu einem der Diazo-reaktionssysteme gelingt es, starkgefärbte Azofarbstoffkationen, Bismarckbraun, unmittelbar in dem sehr beschränkten Raum-inhalt des Harzkörnchens fest bilden zu lassen, und dadurch wird eine neue und sehr empfindliche Nachweismethode für kleinste Menge des Nitrites mit *m*-Phenylendiamin festgestellt.

2. Zwei Arten der Verfahren höchster Empfindlichkeit werden durch ausführliche Erforschung über verschiedene Experimental-

bedingungen einwandfrei festgestellt, und durch deren Anwendung werden die Einflüsse verschiedenartiger fremder Anionen vollständig untersucht.

3. Weiterhin wird geringe Menge des Nitrates auch nach der Reduktion mit der Nadelspitzenmenge des Zinkstaubs gleicher-massen wie beim Nitrit nachgewiesen.

Zum Schluss möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Minami für seine freundlichen Anregungen bei vorliegender Untersuchung seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Für die Kationenaustauschharze, „lproz. DVB“ sowie „20proz. DVB“,⁵⁾ ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. A. Kawamura an der Landwirtschaftlichen und Technischen Uni-versität zu Tokyo zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

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

8) Vgl. F. Feigl, „Spot Tests. I. Inorganic Applica-tions,“ übersetzt von R.E. Oesper, 4. engl. Aufl., 1954, Amsterdam, S. 302.

9) Sie entspricht etwa 200 γ.