

Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. VII. Über den Nachweis spurweise vorhandenes Eisens(III) mit drei Arten der Phenol-derivate, d. h., Tiron, Sulfosalicylsäure und Chromotropsäurem Natrium¹⁾

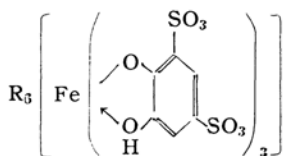
Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 24. April, 1956)

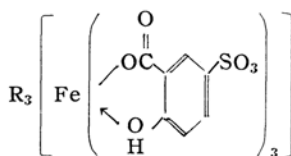
Einleitung

In neutraler oder schwach saurer wässriger Lösung liefern die meisten Phenole mit Eisen(III)salzen insbesondere mit Eisen(III)chlorid intensive Färbungen, die je nach der Natur des Phenols oft in ihren Tönen ganz verschieden sind. Beispielsweise ist es wohl schon lange bekannt, dass das Phenol oder die Salicylsäure durch Einwirkung des Eisen(III)chlorides sich bedeutend charakteristisch violett färbt. Diese Färbungen rühren von der Bildung der Chelatverbindungen zwischen

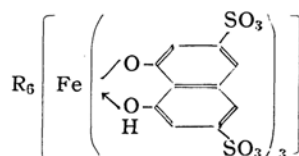
Unter geeignetem pH-Wert von der Problelösung, geben die obenerwähnten Phenol-derivate mit Eisen(III)salzen sehr stabile Chelatverbindungen, die nicht nur sich sehr intensiv färben, sondern auch sich stark an ihrer Sulfongruppe dissoziieren. Wenn man daher in die obige Lösung farblose Anionenaustauschharze eintaucht, so werden die oben genannten sich intensiv färbenden Chelatanionen stark in die Harzphase adsorbiert und infolgedessen färben sich diese Phase entschieden stärker als die Färbung der Lösungsphase:



III.
violett



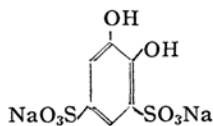
IV.
orange



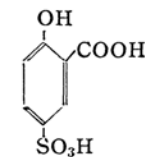
V.
grasgrün

den Phenolen und Eisen(III)salzen her und dienen häufig zum Nachweis der betreffenden Phenole.

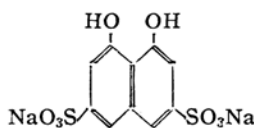
Bei der vorliegenden Mitteilung wurden folgende drei Sulfonsäurederivate der Phenole, nämlich, Tiron (Brenzkatechin-3,5-disulfonsaures Natrium), (I), Sulfosalicylsäure, (II), und Chromotropsäurem Natrium (1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfonsaures Natrium), (III), als Vertreter solcher für den Nachweis des Eisens(III) anwendbaren Phenole ausgewählt:



I.
farblos



II.
farblos



III.
hellgelb

Infolge der Zunahme des Anionenvolumens durch Chelatbildung, wird hierbei die Austauschselektivität für die Harze von den Chelatanionen im Vergleich mit der von den betreffenden Reagenanionen sichtlich grösser.

Man konnte daher durch einfache Anwendung starkbasischer Anionenaustauschharze eine ausserordentlich empfindliche sowie selektive Nachweismethode folgendermassen vollkommen feststellen, wobei durch ausführliche Gegenüberstellungen der genannten drei Arten der Reagenzien zahlreiche interessante Ergebnisse erhalten wurden.

Die in gegenwärtiger Untersuchung benutzten Anionenaustauschharze

Folgende vier Arten der Anionenaustauschharze wurden zum gegenwärtigen Zwecke verwandt:

Dowex 1-X1: Ein käufliches farbloses sowie starkbasisches Harz von quartärem Ammoniumtypus, das aus Styrol und Divinylbenzol dargestellt wird und dessen Divinylbenzolgehalt etwa einprozentig ist. Die Korngrösse ist ungefähr 50 Maschen von Tylerschem Normalsieb.

Dowex 1-X8: Ein ebenso starkbasisches und farbloses Harz wie Dowex 1-X1, dessen Divinylbenzolgehalt jedoch achtprozentig ist. Die Korngrösse ist 50 bis 100 Maschen.

1) Die sechste Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 29, 600 (1956).

Amberlite XE-114: Ein hellgelbes mittelstark-basisches Harz, dessen Korngrösse etwa 30 Maschen ist.

Amberlite IR-45: Ein hellgelbes schwach-basisches Harz, dessen Korngrösse ungefähr 50 Maschen ist.

Alle diese wurden vor dem Gebrauch durch zweimaliges Durchlaufen der 0.5 N Salzsäure und des destillierten Wassers in die RCl-Form völlig übergeführt.

Versuchsordnung

Auf eine weisse Tüpfelplatte bringt man einige Körnchen des Anionenaustauschharzes sowie einen Tropfen der Reagenslösung, und rührt sie mit einem kleinen Glasstab völlig um. Nach einigen Minuten langem Stehen fügt man nacheinander einen Tropfen der Probelösung und, um den pH-Wert der Versuchslösung sowie der Harzphase am geeignetsten zu regulieren, einige Tropfen der Pufferlösung dazu. Mit Hilfe einer Lupe beobachtet man die in der Harzphase entstandene Färbung, die je nach dem ausgewählten Reagens charakteristisch ist.

Massflüssigkeit und Reagenzien

1. Massflüssigkeit.—Eine Reihe der Massflüssigkeiten von Eisen(III) wurde aus der 0.1 N-salzsäuren Lösung des Eisen(III)chlorides, deren 1 ccm 10.00 ± 0.03 mg von Eisen(III) enthielt,²⁾ durch Verdünnung mit extrareiner 0.1 N Salzsäure hergestellt.

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

- (1) Vierprozentige wässrige Lösung des Tiron.
- (2) Vierprozentige wässrige Lösung der Sulfosalicylsäure.
- (3) Einprozentige wässrige Lösung des Chromotropsauren Natriums.

3. Pufferlösungen³⁾.—Um die Wasserstoff-ionenaktivität von der Versuchslösung beliebig zu regulieren, wurden folgende drei Arten der Puffergemische angewandt:

- (1) Eine Pufferlösung, deren pH-Wert genau 2.86 ist, wurde durch Versetzung der 0.2 M Natronlauge mit geringem Überschusse der 0.2 M wässrigen Lösung der Monochloressigsäure hergestellt.
- (2) Eine Pufferlösung, deren pH-Wert genau 4.70 ist, wurde durch Versetzung der 1.0 M Essigsäure mit gleichem Teil der 1.0 M wässrigen Lösung des Ammoniumacetats hergestellt.
- (3) Eine Pufferlösung, deren pH-Wert genau 9.9 ist, wurde durch Vermengung von 4 Teilen des 0.1 M Ammoniakwassers mit 1 Teil der 0.1 M wässrigen Lösung des Ammoniumchlorids hergestellt.

2) Die Menge des in der Massflüssigkeit vorhandenen Eisens(III) wurde gravimetrisch als Eisen(III)oxyd (Fe_2O_3) genau bestimmt.

3) Die pH-Werte der obengenannten Puffergemische wurden mit einer Glaselektrode gegen Kalomelektrode durch Null-Methode potentiometrisch bestimmt.

Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit

Die Experimentalbedingungen höchster Empfindlichkeit wurden zuerst für Tiron besonders sorgfältig bestimmt, und danach wurden mit Hilfe von deren Resultaten die für Sulfosalicylsäure oder Chromotropsaures Natrium geeignetsten Bedingungen verhältnismässig einfach angeleitet. Die Resultate der so ausgeführten Untersuchungen werden wie unten gegeben:

(I) Tiron

Neuerdings haben Joe und Armstrong⁴⁾ vom Standpunkt der kolorimetrischen Bestimmung des Eisens(III) über die Chelatbildung zwischen Tiron und Eisen(III)salzen mitgeteilt, dass, wenn der pH-Wert von der Versuchslösung gegen 4.7 liegt, so färbt sich die Lösung deshalb am stärksten, weil beim genannten pH-Wert das betreffende Komplexgleichgewicht für die Bildung des Eisen(III)chelates am günstigsten liegt. Überdies handelt es sich darum, dass wegen grösseres Ionenvolumens die Diffusionsgeschwindigkeit genannter Chelatanionen entschieden niedriger werde. Daher hat der Verfasser erstens mit Dowex 1-X1 (RCl) und der Pufferlösung von pH 4.7 verschiedene Experimentalbedingungen miteinander näher verglichen. Die Resultate dafür stehen in Abb. 1⁵⁾ und Tabelle I:

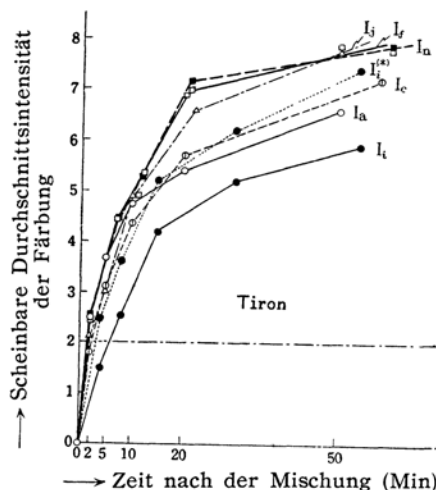


Abb. 1. Vergleichung unter verschiedenen Bedingungen, mit Dowex 1-X1 und einer Pufferlösung von pH 4.7, ausgeführter Versuche.

Betrachtet man aus der Ergebnisse dieser Gegenüberstellung, so wählt man das Verfahren „I_i“ oder das „I_n“ als das, unter gegebenem pH-Wert und mit Dowex 1-X1 (RCl), am besten geeignete Verfahren aus.

4) J.H. Joe und A.R. Armstrong, *Economic Geology*, 48, 282 (1953).

5) In bezug auf die in allen Abbildungen vorliegender Mitteilung angewandten halbquantitative Darstellungsweise der scheinbaren Durchschnittsintensität der Färbung von der Harzphase, vergleiche die dritte Mitteilung: M. Fujimoto, *Dieses Bulletin*, 29, 567 (1956).

TABELLE I
VERSCHIEDENE EXPERIMENTALBEDINGUNGEN VON ABB. 1

| Nr. des Experiments | Zeichen der Kurve | Ordnung der Versetzung von Reagenzien und Probeflösung | | | | Bemerkungen über Verfahren und Resultate* |
|---------------------|-------------------|--|---------------------------|------------------------|------------------|---|
| | | 1. | 2. | 3. | 4. | |
| I _a | —○— | RCI**—Nadelspitzmenge***—(2 Tage****)—Probe-lsg.***** | der 4proz. Lsg. des Tiron | | Puffer-lsg.***** | a |
| I _c | --○-- | RCI—Nadelspitzmenge—(10 Min)—Probeflsg. | der 4proz. Lsg. des Tiron | | Pufferlsg. | a |
| I _f | —□— | RCI 1 Tropfen der—(2 Min)—Probeflsg. | 0.1proz. Lsg. des Tiron | | Pufferlsg. | |
| I _i | —●— | RCI—Nadelspitzmenge—(4 Tage)—Probeflsg. | der 4proz. Lsg. des Tiron | | Pufferlsg. | b |
| I _j | --△-- | 1 Tropfen der 0.1proz. Lsg. des Tiron | Probeflsg. | Pufferlsg.—(3 Min)—RCI | | |
| I _n | --■-- | RCI 1 Tropfen der—(2 Min)—Probeflsg. | 0.5proz. Lsg. des Tiron | | Pufferlsg. | |

*a: Die Harzkörnchen wurden vorher im ganzen in die 4 prozentige Lösung des Tiron eingetaucht, um die Harze in die R-Tiron-Form überzuführen.

b: Die vorher in die R-Tiron-Form übergeführten Harzkörnchen wurden mit destilliertem Wasser völlig ausgewaschen.

** Bei vorliegender Tabelle bedeutet „RCI“ Dowex 1-X1 von RCI-Form.

*** Hierbei wurden die in die Reagenslösung eingetauchten Harzkörnchen mit der Reagenslösung zusammen in eine Kapillarpipette aufgesogen. Diese wurde an ihrem oberen Ende mit dem Zeigefinger zugehalten und wurde dann an ihrer anderen Spitze auf die Vertiefung von der Tüpfelplatte leicht berührt. Durch solches Verfahren konnte man sehr leicht die Nadelspitzmenge der Reagenslösung mit den Harzkörnchen zusammen auf die Tüpfelplatte bringen. Die Nadelspitzmenge entspricht etwa 180 γ .

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

***** Die hier benutzte Probeflösung enthielt 0.2 γ von Eisen(III) (5 γ /ccm).

***** Der pH-Wert von der obengenannten Pufferlösung ist genau 4.70.

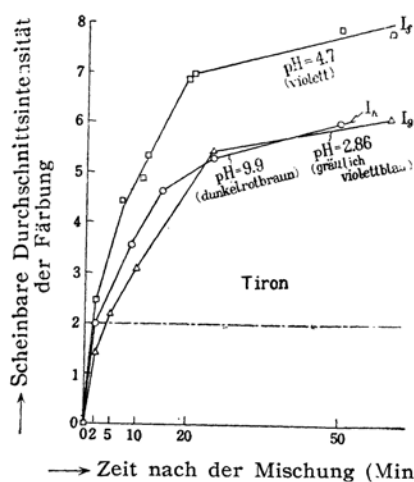


Abb. 2. Einfluss der Pufferlösung von verschiedenen pH-Werten auf die Resultate nach dem Verfahren „I_f“ mit Dowex 1-X1 durchgeführter Versuche: Die in Klammer beschriebene ist die Färbung der Harzphase bei gegebenem pH-Werte.

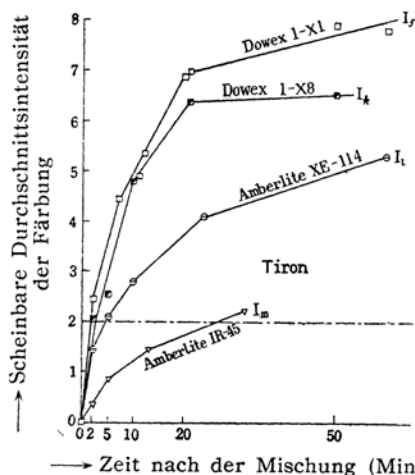


Abb. 3. Einfluss der Harzart auf die Resultate nach dem Verfahren „I_f“, mit einer Pufferlösung von pH 4.7 ausgeführter Versuche.

Hierbei ist es besonders interessant, dass, wie man durch Vergleichung der Kurven „I_f“ und der „I_j“ leicht ersieht, die Differenz der Färb-

ungsintensität, die von der Ordnung der Versetzung des Harzes und Reagenslösung usw. hauptsächlich herrührt, nur geringfügig ist.

Zweitens hat der Verfasser versuchsweise die Einflüsse verschiedenartiger Faktoren, d. h., pH-Wert der Versuchslösung, Harzart, Konzentration der Reagenslösung, usw., gegenübergestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Abbildungen 2, 3 und 4 zusammen dargestellt:

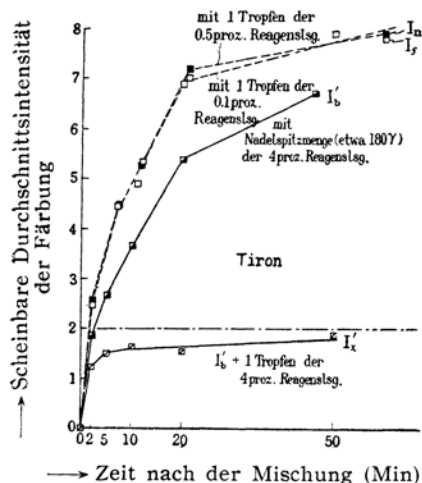


Abb. 4. Einfluss der Konzentration des Tiron auf die Färbungsintensität der Harzphase.

Abschliessend wird das Verfahren „I_f“ (ebensowie das „I_n“) als das für Tiron geeignetste Verfahren wie folgt vollkommen festgestellt:

„Man bringt auf eine weisse Tüpfelplatte einige Körnchen starkbasisches sowie niedrig vernetztes Anionenaustauschharzes von RCl-

Form wie Dowex 1-X1 und einen Tropfen 0.1- bzw. 0.5prozentiger wässriger Lösung des Tiron, rührt sie mit einem kleinen Glasstab völlig um. Nach 2 oder 3 Minuten langem Stehen fügt man dazu nacheinander einen Tropfen der Probelösung und zwei oder drei Tropfen der Pufferlösung von pH 4.7, welche aus 1 Teil der 1.0 M Essigsäure und 1 Teil 1.0 M wässriger Lösung des Ammoniumacetats hergestellt wird. Etwa 10 Min nach der Mischung beobachtet man mit einer Lupe eine violette Färbung, die am Rande oder über dem Ganzen der Harzkörnchen entsteht“.

(II) Sulfosalicylsäure

Zur Bestimmung der für vorliegendes Reagens am besten geeigneten Bedingungen wurden die im vorhergehenden Abschnitt gewonnenen Resultate mit Erfolg benutzt. Abb. 5 stellt die Gegenüberstellung der wesentlichen Experimentalbedingungen

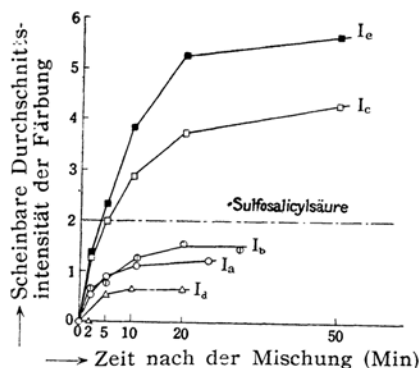


Abb. 5. Vergleichung verschiedener Experimentalbedingungen für Sulfosalicylsäure.

TABELLE II
VERSCHIEDENE EXPERIMENTALBEDINGUNGEN VON ABB. 5

| Nr. des Experiments | Zeichen der Kurve | Ordnung der Versetzung von Reagenzien und Probelösung | | | | Bemerkungen* |
|---------------------|-------------------|---|---|--------------|------------------------|--------------|
| | | 1. | 2. | 3. | 4. | |
| I _a | —○— | RCl** | 1 Tropfen der 4proz. Lsg. der Sulfosalicylsäure | Probelsg.*** | Pufferlsg. von pH 2.86 | a |
| I _b | —⊙— | RCl | 1 Tropfen der 0.1proz. Lsg. der Sulfosalicylsäure | Probelsg. | Pufferlsg. von pH 2.86 | b |
| I _c | —□— | RCl | 1 Tropfen der 0.1proz. Lsg. der Sulfosalicylsäure | Probelsg. | Pufferlsg. von pH 4.70 | c |
| I _d | —△— | RCl | 1 Tropfen der 0.1proz. Lsg. der Sulfosalicylsäure | Probelsg. | Pufferlsg. von pH 9.9 | d |
| I _e | —■— | RCl | 1 Tropfen der 0.5proz. Lsg. der Sulfosalicylsäure | Probelsg. | Pufferlsg. von pH 4.70 | c |

*a: Die Oberfläche der Harzkörnchen trüben sich weiss.

b: Die Harzkörnchen färben sich sehr hell violettbraun.

c: Die Harzkörnchen färben sich hell bräunlich orange.

d: Die Harzkörnchen werden kaum gefärbt.

** RCl bedeutet hierbei Dowex 1-X1 von RCl-Form.

*** Die hier benutzte Probelösung enthielt 0.2γ von Eisen(III) (5 γ/ccm)

dar, die man aus der für Tiron festgestellten Bedingungen leicht erwarten kann:

Von dieser Abbildung aus betrachtet, ist für Sulfosalicylsäure anzunehmen, den Nachweis mit Dowex 1-X1 (RCl), 0.5 prozentiger wässriger Lösung des Reagens und der Pufferlösung von pH 4.7 auszuführen.

(III) Chromotropsaures Natrium

Da auch hierbei die für Tiron erhaltenen Ergebnisse zur Gegenüberstellung verschiedener Experimentalbedingungen anzuwenden ist, wurde das beste Verfahren, wie man in Abb. 6 wohl ersieht, verhältnismässig einfach festgestellt.

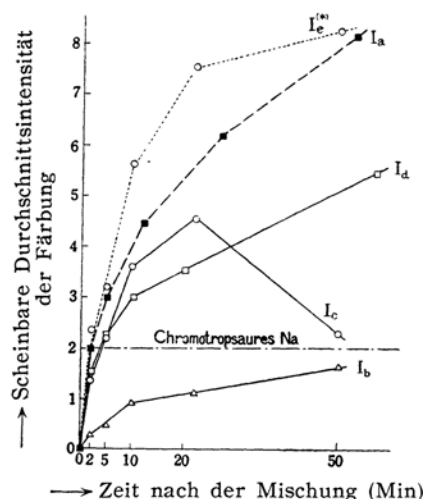


Abb. 6. Vergleich verschiedener Experimentalbedingungen für Chromotropsaures Natrium.

Nämlich, die Anwendung von Dowex 1-X1 (RCl), 1prozentiger wässriger Lösung des Reagens und dem Puffergemische von pH 4.7 ist wünschenswert.

Bestimmung der Erfassungsgrenze

Die Abbildungen 7, 8 und 9 zeigen den Färbungsverlauf der Harzphase, der unter den für die betreffenden Reagenzien am besten geeigneten Bedingungen für verschiedene Eisen(III)-mengen erhalten wurde:

Aus den obengenannten Kurven wurden die Erfassungsgrenze sowie die Grenzkonzentration für die betreffenden Reagenzien wie in der folgenden Tabelle festgestellt:

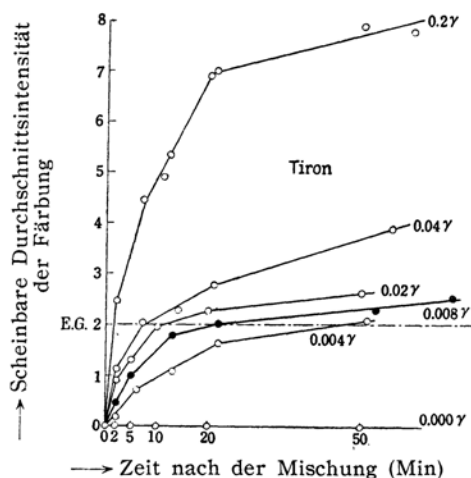


Abb. 7. Bestimmung der Erfassungsgrenze mit Tiron nach dem Verfahren „If“ von Abb. 1.

TABELLE III
VERSCHIEDENE EXPERIMENTALBEDINGUNGEN VON ABB. 6

| Nr. des Experiments | Zeichen der Kurve | Ordnung der Versetzung von Reagenzien und Probelösung | | | | Bemerkungen* |
|---------------------|-------------------|---|---|--------------|------------------------|--------------|
| | | 1. | 2. | 3. | 4. | |
| Ia | —■— | RCl** | 1 Tropfen der 1proz. Lsg. des Chromotropsauren Natriums | Probelsg.*** | Pufferlsg. von pH 4.70 | a |
| Ib | —△— | RCl | 1 Tropfen der 1proz. Lsg. des Chromotropsauren Natriums | Probelsg. | Pufferlsg. von pH 2.86 | b |
| Ic | —○— | RCl | 1 Tropfen der 1proz. Lsg. des Chromotropsauren Natriums | Probelsg. | Pufferlsg. von pH 9.9 | c |
| Id | —□— | RCl | 1 Tropfen der 0.1proz. Lsg. des Chromotropsauren Natriums | Probelsg. | Pufferlsg. von pH 4.70 | a |

*a: Die Harzkörnchen färben sich dunkelgraugrün.

b: Die Harzkörnchen färben sich hell fleischfarben.

c: Die Harzkörnchen werden sehr intensiv braunviolett, wie man an der Kurve Ic(*) (mit dem Zeichen, —○—, gezeigt) sieht, gefärbt, aber wegen der stärkeren Dunkelrotfärbung vom Blindversuche nimmt die Nettunterscheidbarkeit der Färbung von den Harzkörnchen bis zur Kurve Ic ab.

** RCl bedeutet bei vorliegender Tabelle Dowex 1-X1 von RCl-Form.

*** Die hier benutzte Probelösung enthielt 0.2γ von Eisen(III) (5 γ/ccm).

TABELLE IV
EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

| Begleit- stoffe | benutzter Verbindungs- typus | Reagens* | Färbung der Harzphase** | Menge der Begleit- stoffe | Nachweis- bare Eisen(III)- menge | Grenz- verhältnis | Bemerkungen*** |
|--------------------|--|----------|----------------------------|------------------------------------|---|-----------------------|------------------|
| Ti(IV) | TiOSO ₄ | T. | tiefgelb | 21 r | 0.8 r | 1:2.6×10 ³ | a, Ti≤0.05proz. |
| | | S. | zitronengelb. | 21 r | 0.8 r | 1:2.6×10 ³ | a, Ti≤0.05proz. |
| | | C. | scharlachrot | 13 r | 2 r | 1:6.5 | a, Ti≤0.03proz. |
| V(V) | NH ₄ VO ₃ | T. | gelb | 64 r | 0.08 r | 1:8×10 ² | b, V≤0.2proz. |
| | | S. | tiefgelb | 64 r | 0.4 r | 1:1.6×10 ² | a, V≤0.2proz. |
| | | C. | tiefbraun | 40 r | 2 r | 1:2×10 ³ | a, V≤0.1proz. |
| Cr(III) | KCr(SO ₄) ₂ | T. | grünlich grau | 360 r | 0.008 r | 1:4.5×10 ⁴ | a |
| | | S. | gräulich hellblau | 200 r | 0.1 r | 1:2×10 ³ | — |
| | | C. | gräulich hellgrün | 320 r | 0.04 r | 1:8×10 ³ | a, c |
| Mn(II) | MnSO ₄ | T. | farblos | 1.46 mg | 0.008 r | 1:1.8×10 ⁵ | — |
| | | S. | farblos | 1.2 mg | 0.07 r | 1:1.7×10 ⁴ | — |
| | | C. | hellgelbbraun | 900 r | 0.02 r | 1:4.5×10 ⁴ | — |
| Co(II) | Co(NO ₃) ₂ | T. | farblos | 190 r | 0.008 r | 1:2.4×10 ⁴ | d |
| | | S. | farblos | 155 r | 0.07 r | 1:2.2×10 ³ | — |
| | | C. | farblos | 210 r | 0.02 r | 1:1.1×10 ³ | e |
| Ni(II) | NiCl ₂ | T. | farblos | 1.7 mg | 0.008 r | 1:2.1×10 ⁵ | — |
| | | S. | farblos | 1.2 mg | 0.08 r | 1:1.5×10 ⁴ | e |
| | | C. | farblos | 1.8 mg | 0.02 r | 1:9×10 ⁴ | — |
| Cu(II) | CuSO ₄ | T. | gelbgrün | 720 r | 0.02 r | 1:3.6×10 ⁴ | a |
| | | S. | sehr hell gelb | 570 r | 0.07 r | 1:8×10 ³ | — |
| | | C. | hellgrün | 640 r | 0.04 r | 1:1.6×10 ⁴ | a |
| Zn(II) | ZnSO ₄ | T. | farblos | 320 r | 0.008 r | 1:4×10 ⁴ | — |
| | | S. | farblos | 320 r | 0.04 r | 1:8×10 ³ | — |
| | | C. | farblos | 300 r | 0.05 r | 1:6×10 ³ | — |
| Cd(II) | CdSO ₄ | T. | farblos | 365 r | 0.008 r | 1:4.6×10 ⁴ | — |
| | | S. | farblos | 290 r | 0.07 r | 1:4.2×10 ³ | — |
| | | C. | hellbraun | 230 r | 0.02 r | 1:1.2×10 ⁴ | — |
| Hg(II) | HgCl ₂ | T. | weiss | 1.2 mg | 0.02 r | 1:6×10 ⁴ | f |
| | | S. | orange gelb | 300 r | 0.16 r | 1:1.9×10 ³ | — |
| | | C. | weiss | 300 r | 0.16 r | 1:1.9×10 ³ | f |
| Cr(VI) | K ₂ Cr ₂ O ₇ | T. | hellgelb | 3.2 r | 0.16 r | 1:2×10 ³ | a, Cr≤0.01proz. |
| | | S. | zitronengelb | 2 r | 0.2 r | 1:1×10 ³ | Cr≤0.005proz. |
| | | C. | gelbbraun | 2 r | 0.2 r | 1:1×10 ³ | a, Cr≤0.005proz. |
| " | " | T. | grün | 320 r | 0.08 r | 1:4×10 ³ | a, g |
| | | S. | grün | 400 r | 0.4 r | 1:1×10 ³ | g |
| | | C. | grün | 200 r | 0.2 r | 1:1×10 ³ | a, c, g |
| Mo(VI) | (NH ₄) ₂ MoO ₄ | T. | orange gelb | 2.4 r | 0.1 r | 1:2.4×10 ³ | a, Mo≤0.006proz. |
| | | S. | hellgelb | 24 r | 0.1 r | 1:2.4×10 ² | Mo≤0.03proz. |
| | | C. | tiefgelb | 24 r | 0.1 r | 1:2.4×10 ² | a, Mo≤0.06proz. |
| W(VI) | Na ₂ WO ₄ | T. | sehr hell gelb | 21 r | 0.1 r | 1:2.1×10 ² | a |
| | | S. | grau | 8.2 r | 0.16 r | 1:5×10 ³ | — |
| | | C. | chromgelb | 82 r | 0.16 r | 1:5×10 ² | a |
| U(VI) | UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ | T. | orangerot | 56 r | 0.2 r | 1:2.8×10 ³ | a, U≤0.015proz. |
| | | S. | orange | 90 r | 0.8 r | 1:1.1×10 ² | a, U≤0.03proz. |
| | | C. | dunkelbraun | 100 r | 0.4 r | 1:2.5×10 ³ | a, U≤0.03proz. |
| Sb(III) | SbCl ₃ | T. | farblos | 200 r | 2 r | 1:1×10 ² | — |
| | | S. | farblos | 320 r | 0.8 r | 1:4×10 ² | — |
| | | C. | farblos | 320 r | 0.8 r | 1:4×10 ² | — |
| Ge(IV) | GeO ₂ | T. | farblos | 23 r | 0.008 r | 1:3×10 ³ | — |
| | | S. | farblos | 23 r | 0.04 r | 1:6×10 ² | — |
| | | C. | hellbraun | 26 r | 0.02 r | 1:1.3×10 ³ | a |
| Sn(IV) | SnCl ₄ | T. | farblos | 170 r | 2 r | 1:8.5×10 ³ | — |
| | | S. | farblos | 170 r | 2 r | 1:8.5×10 ³ | — |
| | | C. | bräunlich gelb | 270 r | 0.8 r | 1:3.4×10 ² | a |

| Begleit- stoffe | benutzter Verbindungs- typus | Reagens* | Färbung der Harzphase** | Menge der Begleit- stoffe | Nachweis- bare Eisen(III)- menge | Grenz- verhältnis | Bemerkungen*** |
|--|---------------------------------------|----------|--------------------------------|------------------------------------|---|-----------------------|--|
| Pb(II) | Pb(NO ₃) ₂ | T. | farblos | 2.2 mg | 0.02 r | 1:1.1×10 ⁵ | — |
| | | S. | farblos | 2.0 mg | 0.04 r | 1:5×10 ⁴ | — |
| | | C. | sehr hell braun | 2.2 mg | 0.02 r | 1:1.1×10 ⁵ | — |
| Ba(II) | BaCl ₂ | T. | farblos | 320 r | 0.008 r | 1:1.4×10 ⁴ | — |
| | | S. | farblos | 320 r | 0.04 r | 1:8×10 ³ | — |
| | | C. | hellbraun | 200 r | 0.02 r | 1:1×10 ⁴ | a |
| La(III) | LaCl ₃ **** | T. | farblos | 190 r | 0.008 r | 1:2.4×10 ⁴ | — |
| | | S. | farblos | 190 r | 0.04 r | 1:4.8×10 ³ | — |
| | | C. | hellbraunrosa | 210 r | 0.02 r | 1:1.1×10 ⁴ | a |
| Al(III) | AlCl ₃ | T. | hell gräulich blau | 76 r | 0.02 r | 1:3.8×10 ³ | — |
| | | S. | farblos | 76 r | 0.1 r | 1:7.6×10 ² | — |
| | | C. | violettrot | 30 r | 0.16 r | 1:1.9×10 ² | a |
| Be(II) | BeCl ₂ | T. | farblos? | 160 r | 0.02 r | 1:8×10 ³ | — |
| | | S. | farblos | 40 r | 0.16 r | 1:2.5×10 ² | — |
| | | C. | rosa | 40 r | 0.16 r | 1:2.5×10 ² | a |
| Mg(II) | MgCl ₂ | T. | farblos. | 140 r | 0.008 r | 1:1.8×10 ⁴ | — |
| | | S. | farblos | 140 r | 0.04 r | 1:3.5×10 ⁴ | — |
| | | C. | hellbraun | 155 r | 0.02 r | 1:7.8×10 ³ | a |
| F ⁻ | KF | T. | farblos | 235 r | 0.02 r | 1:1.2×10 ⁴ | — |
| | | S. | farblos | 52 r | 0.16 r | 1:3.3×10 ² | — |
| | | C. | hellbraun | 210 r | 0.04 r | 1:5.3×10 ³ | a |
| HPO ₄ ²⁻ | Na ₂ HPO ₄ | T. | farblos | 7.7 mg | 0.008 r | 1:9.6×10 ⁵ | — |
| | | S. | farblos | 1.9 mg | 0.16 r | 1:1.2×10 ⁴ | — |
| | | C. | dunkelrosa | 7.7 mg | 0.04 r | 1:1.9×10 ⁵ | a |
| NO ₂ ⁻ | NaNO ₂ | T. | zitronengelb | 310 r | 0.04 r | 1:7.8×10 ³ | a |
| | | S. | farblos | 310 r | 0.04 r | 1:7.8×10 ³ | — |
| | | C. | gelbocker bzw. tiefbraunrot | 20 r | 0.1 r | 1:2×10 ² | a, NO ₂ ⁻ ≤0.05proz. |
| Br ₂ | Bromwasser | T. | sehr hell gelb | 290 r | 0.02 r | 1:1.5×10 ⁴ | a |
| | | S. | farblos | 160 r | 0.1 r | 1:1.6×10 ³ | a |
| | | C. | schwarzrot | 160 r | 0.1 r | 1:1.6×10 ³ | a |
| H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ -wasser | T. | farblos | 960 r | 0.008 r | 1:1.2×10 ⁵ | — |
| | | S. | farblos | 960 r | 0.04 r | 1:2.4×10 ⁴ | — |
| | | C. | fleischfarben | 1.1 mg | 0.02 r | 1:5.5×10 ⁴ | a |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | Oxalsaures Ammonium | T. | farblos | 900 r | 0.02 r | 1:4.5×10 ⁴ | — |
| | | S. | farblos | 250 r | 2 r | 1:1.3×10 ² | — |
| | | C. | hellorangebraun | 800 r | 0.04 r | 1:2×10 ⁴ | a |
| C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ | Seignettesalz | T. | grau | 840 r | 0.04 r | 1:2.1×10 ⁴ | a |
| | | S. | farblos | 530 r | 0.1 r | 1:5.3×10 ³ | — |
| | | C. | hellbraun | 840 r | 0.04 r | 1:2.1×10 ⁴ | a |
| C ₆ H ₅ O ₇ ⁻ | Zitronensaures Ammonium | T. | grau | 1.25 mg | 0.04 r | 1:3.1×10 ⁴ | a |
| | | S. | farblos | 800 r | 2 r | 1:4×10 ² | — |
| | | C. | hellbraun | 800 r | 0.1 r | 1:8×10 ³ | a |

* T.=Tiron; S.=Sulfosalicylsäure; C.=Chromotropsaures Natrium.

** Diese bedeutet die Färbung der Harzphase von dem Falle, wo allein der betreffende Begleitstoff in der Versuchslösung vorhanden ist.

***a: Nur dann, wenn der Nachweis mit einem Blindversuche nebeneinander ausgeführt wird, ist das betreffende Grenzverhältnis nutzbar.

b: Die Harzphase färbt sich schwarzgrau.

c: Mit Hilfe der am Rande der Harzkörnchen insbesondere stark entstehenden Grünfärbung wird die Anwesenheit des Eisens(III) bestätigt.

d: Infolge gleichartiges Farbentons zwischen der Harzphase und der Lösungsphase nimmt die Reaktionsempfindlichkeit beträchtlich ab.

e: Infolge des verschiedenen Farbentons der Harz- und Lösungsphase wird die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion stark vergrößert.

f: Die Harzkörnchen trüben sich milchweiss.

g: Nach der Reduktion des Chromates zum Chrom(III)salze durch gelindes Erhitzen mit einigen Tropfen dreissigprozentiges Wasserstoffperoxydes und verdünnter Schwefelsäure wird der Nachweis ausgeführt.

**** Die hier benutzte Lanthanchloridprobe enthielt eine kleine Menge von Cer(III)-chlorid (Nach der Privatmitteilung von Herrn Y. Suzuki).

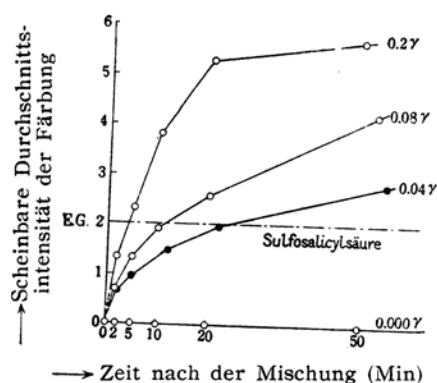


Abb. 8. Bestimmung der Erfassungsgrenze mit Sulfosalicylsäure nach dem Verfahren „Ie“ von Abb. 5.

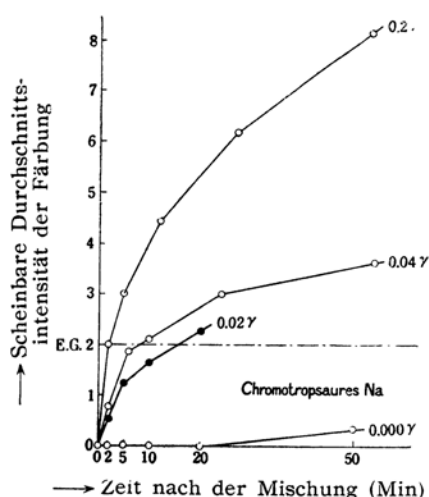


Abb. 9. Bestimmung der Erfassungsgrenze mit Chromotropsaurem Natrium nach dem Verfahren „Ia“ von Abb. 6.

| Reagens | Erfassungsgrenze | Grenzkonzentration |
|--------------------------|------------------|--------------------|
| Tiron | 0.008 γ | $1:5 \times 10^3$ |
| Sulfosalicylsäure | 0.04 γ | $1:1 \times 10^3$ |
| Chromotropsaures Natrium | 0.02 γ | $1:2 \times 10^3$ |

Einflüsse der Begleitstoffe

Die Einflüsse von fremden Ionen auf die vorliegenden drei Nachweisreaktionen wurden besonders ausführlich untersucht. Die Resultate der Untersuchungen werden in Tabelle IV zusammengefasst, worin die an einem beliebigen Begleitstoffe erhaltenen Ergebnisse auf einer Stelle gegenübergestellt werden, um drei Reagenzien miteinander direkt zu vergleichen:

Wie man aus der genannten Tabelle deutlich erkennt, stören alle Elemente ausser den mit dicker Linie umgebenen kaum den Nachweis.

Titan(IV)-, Antimon(III)-, Zinn(IV)- und Uranylsalze, sowie Vanadate, Chromate, Molybdate und Wolframate geben der Harzphase sehr intensive Färbungen, die die Nachweisreaktion des Eisens(III) beträchtlich stören.

Unter den obengenannten Ionen wurden nur die Chromate durch gelindes Erhitzen mit einigen Tropfen konzentriertes Wasserstoffperoxydes

sowie verdünnter Schwefelsäure in die Chrom(III)-salze sehr leicht übergeführt, die den Nachweis kaum stören. Jedoch die Störung von Titan(IV)-, Antimon(III)-, Zinn(IV)- und Uranylsalzen konnte man nicht einfach beseitigen. Die Vanadate, Molybdate und Wolframate kann man vielleicht durch Anwendung von Mikrosäule des Anionenaustauschharzes³⁾ verhältnismässig einfach beseitigen.

Überdies ist es sehr bemerkenswert, dass solche Anionen wie Fluoride, Oxalate, Tartrate, Citrate usw., die gewöhnlich manche Farbenreaktionen von Eisen(III) stark stören und demnach zur Maskierung der Eisen(III)reaktionen häufig benutzt werden, die hier verzeichneten Nachweisreaktionen nur ein wenig stören.

Es ist übrigens auch interessant, dass das Chromotropsaure Natrium, wie es so genannt ist, unter gegebenen Bedingungen durch Einwirkung von grosser Anzahl der Elemente in die Harzphase verschiedenartige sehr charakteristische Färbungen liefert.

Zusammenfassung

1. Durch einfache Anwendung von farblosen starkbasischen Anionenaustauschharzen zu den Chelatbildungsreaktionen kann man verschiedenartige bedeutend empfindliche Nachweismethoden neu feststellen. Hier wird die Bildung der charakteristisch sich färbenden Chelatanionen, die die Eisen(III)salze durch Einwirkung der Phenolderivate, d. h., Tiron, Sulfosalicylsäure oder Chromotropsaures Natriums sich bilden lassen, als die geeigneten Beispiele dafür angewandt, und die ungewöhnlich ausgezeichneten Nachweismethoden für Eisen(III) werden vollkommen festgestellt.

2. Die Experimentalbedingungen höchster Empfindlichkeit werden durch gründliche Untersuchung über die verschiedenartigen Faktoren, z. B., Harzart, Konzentration der Reagenslösung, pH-Wert der Versuchslösung usw., fest bestimmt (vgl. den Abschnitt: „Tiron“ von „Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit“).

3. In bezug auf die Einflüsse von fremden Stoffen werden einunddreissig Arten der Ionen besonders ausführlich untersucht. Titan(IV)-, Antimon(III)-, Zinn(IV)- und Uranylsalzen, sowie Vanadate, Chromate, Molybdate und Wolframate stören beträchtlich den Nachweis. Übrigens ist es sehr bemerkenswert, dass solche Anionen wie Fluoride, Oxalate, Tartrate, Citrate usw., den Nachweis nur ein wenig stören.

Zu besonders herzlichem Dank ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Minami sowie den jüngeren Fachgenossen an seinem Laboratorium verpflichtet für zahlreiche wertvolle Ratschläge und freundlichste Anregungen über die vorliegende Untersuchung.

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

6) Vgl. die fünfte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 29, 595 (1956).