

*Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. IX.  
Über den Nachweis geringer Menge des Wismutes  
mit Thioharnstoff<sup>1)</sup>*

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 25. Juni, 1956)

### Einleitung

Es ist wohl bekannt, dass eine intensiv orange bzw. orangegelbe Färbung, die der Thioharnstoff mit wässriger Lösung der Wismutsalze gibt, wegen ihrer bemerkenswerten Empfindlichkeit für den Nachweis<sup>2)</sup> oder die Bestimmung geringer Menge des Wismutes und für die komplexometrische Titration des Wismutes häufig angewandt worden ist.

Kürzlich hat der Verfasser gefunden, dass die genannte sich färbende Verbindung in die Kationenaustauschharzphase stark adsorbiert wird und infolgedessen auf diese Phase eine gelbe bzw. orange Färbung, welche ausserordentlich stärker als die der Aussenlösung ist, liefert.

Im folgenden werden die Ergebnisse verschiedenartiger Versuche, die, um die Optimalbedingungen von einer neuen Nachweismethode für Wismut festzustellen, durchgeführt wurden, eingehend beschrieben.

### Die in der vorliegenden Untersuchung benutzten Kationenaustauschharze

Es wurden die beinahe farblosen sowie stark-sauren Kationenaustauschharze<sup>3)</sup>, „1proz. DVB,“

„2,5proz. DVB,“ Dowex 50 W-X8 und -X12 angewandt und zwar alle diese als NaR- oder HR- Form.

### Versuchsanordnung

Auf eine weisse Tüpfelplatte bringt man einige Körnchen der starksauren sowie farblosen Kationenaustauschharze und einen Tropfen der Probelösung, rührt sie mit einem Glasstäbchen völlig um, und lässt sie zehn Minuten lang stehen. Dann fügt man dazu einen Tropfen der wässrigen Lösung des Thioharnstoffes, und nach einigen Minuten beobachtet man mit einer Lupe eine orange bzw. orangegelbe Färbung, die in der Harzphase entsteht.

### Bestimmung der Experimentalbedingungen höchster Empfindlichkeit<sup>4)</sup>

(1) **Massflüssigkeit.**—Man stellte eine Stammlösung der Massflüssigkeiten des Wismutes her, indem man das Wismutnitrat in die verdünnte Salpetersäure eintrug. 1 ccm dieser Lösung enthielt genau 100.0 mg von Wismut<sup>5)</sup>.

(2) **Einfluss des Vernetzungsgrades von starksauren Harzen.**—Zu diesem Zwecke wurden die obigen vier Arten der starksauren Kationenaustauschharze von verschiedenem Vernetzungs-

4) In bezug auf die halbquantitative Darstellungsweise der scheinbaren Durchschnittsintensität der Färbung der Harzphase, vergleiche die dritte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 29, 567 (1956).

5) Der Wismutgehalt von der genannten Massflüssigkeit wurde durch komplexometrische Titration mit 0.01 M Massflüssigkeit des Äthylendiamintetraessigsauren Natriums und 0.1prozentiger wässriger Lösung des Brenzkatechinsulfophthaleins als Metallindikator genau bestimmt.

1) Die achte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 833 (1956).

2) Z. B., vgl. I. Mellan, „Organic Reagents in Inorganic Analysis.“ 1. Aufl., Philadelphia (1941), S. 278.

3) M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 29, 600 (1956).

grade, d. h., die Harze, in denen 1-, 2.5-, 8- und 12-prozentiges Divinylbenzol enthalten sind, angewandt. Die Resultate der mit gesättigter wässriger Lösung des Thioharnstoffes durchgeführten Untersuchung stehen gesamt in Abb. 1.

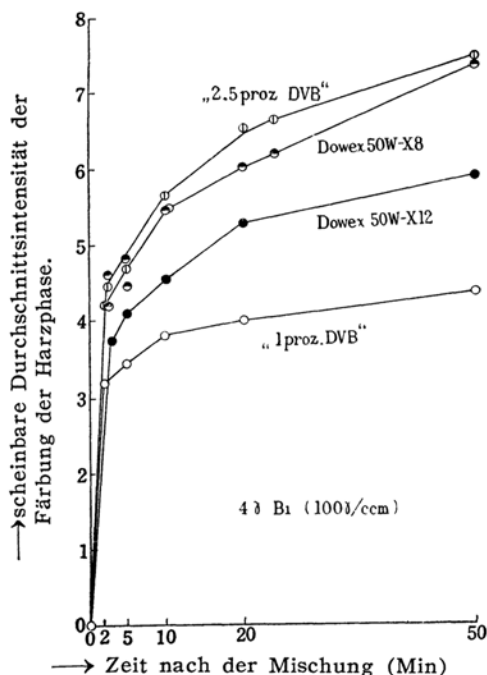


Abb. 1. Einfluss der Differenz des Vernetzungsgrades von den benutzten Harzproben (HR-Form).

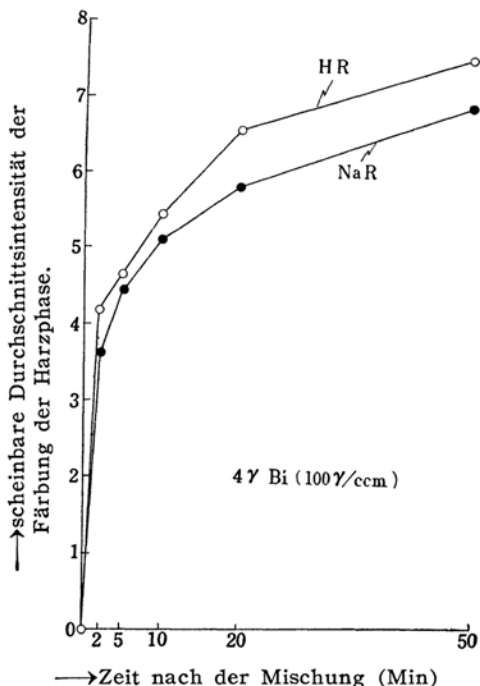


Abb. 2. Einfluss der Differenz von der Form des Harzes, „2.5 proz. DVB“, auf die scheinbare Färbungsintensität.

Wie in dieser Abbildung zu ersehen ist, nimmt die scheinbare Intensität der Färbung von der Harzphase nach folgender Reihenfolge ab:

„2.5 proz. DVB“ > Dowex 50 W-X8 > Dowex 50 W-X12 > „1 proz. DVB.“

Daher wurde im folgenden lediglich „2.5proz. DVB“ zur Gegenüberstellung der Experimentalbedingungen angewandt.

(3) Einfluss der anfänglich benutzten Form von „2.5 proz. DVB.“—Die Gegenüberstellung von Abb. 2 stellt den Einfluss der HR- oder NaR-Form des Harzes, „2.5 proz. DVB“, auf die scheinbare Intensität der Färbung von der Harzphase dar. Hier wurde auch die gesättigte Lösung des Thioharnstoffes angewandt. In Betracht des Verlaufes beider Kurven scheint es, dass das Harz von HR-Form dem von NaR-Form etwas überlegen ist.

(4) Einfluss der Zeitdauer des Eintauchens der Harzkörnchen in die Probelösung.—Abb. 3 stellt den Einfluss der Differenz von der Zeitdauer, in der die Harzkörnchen in die Probelösung eingetaucht waren, auf die Färbungsintensität der Harzphase dar; nämlich, bei der Kurve „A“ wurden die Harzkörnchen zehn Minuten lang, vor dem Zusatz von Reagenslösung, in die Probelösung eingetaucht, und bei „B“ wurde die Reagenslösung sofort nach dem Eintauchen der Harzkörnchen in die Probelösung hinzugefügt. Wie klar zu ersehen ist, ist es sehr wirksam, Harzkörnchen eine Weile in der Probelösung stehen zu lassen. Dies führt darauf zurück, dass die Menge des in die Harzphase adsorbierten Wismutes während etwa zehn Minuten, wegen seiner hohen Austauschaffinität

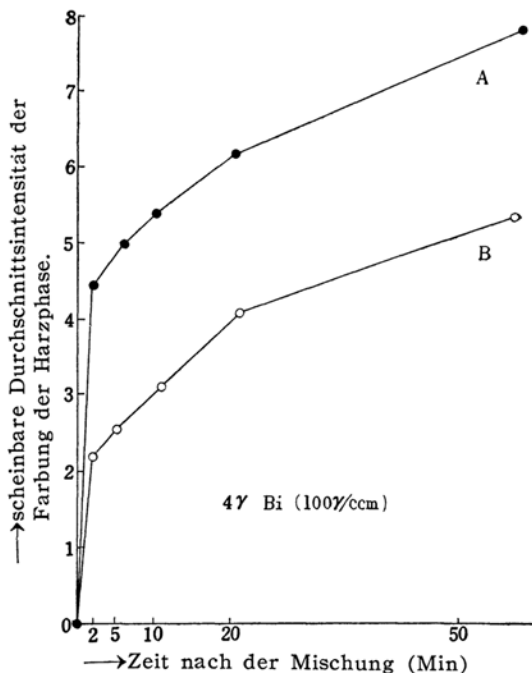


Abb. 3. Einfluss der Differenz von der Zeitdauer, in der man die Harzkörnchen in der Probelösung stehen lässt.

sowie seiner etwas kleineren Austauschgeschwindigkeit, merklich zunimmt.

(5) **Einfluss der Konzentration der Reagenslösung.**—Um die genannte Orangefärbung vollkommen zu entwickeln, sei es notwendig, hohe Konzentration an der Thioharnstofflösung anzuwenden, wie es in der genannten Literatur Mellans darauf hingewiesen wird, dass es bei der Anwendung betreffender Reaktion zur gewöhnlichen Tüpfelmethode empfehlenswert sei, einige Kriställchen des Thioharnstoffes hinzuzufügen<sup>2)</sup>. Abb. 4 stellt die Abhängigkeit der

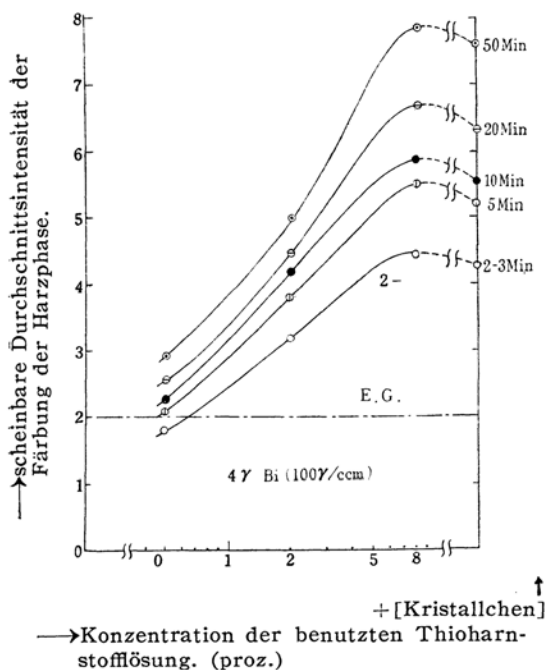


Abb. 4. Beziehung der Konzentration der benutzten Thioharnstofflösung auf die scheinbare Intensität der Färbung der Harzphase.

scheinbaren Intensität der an der Harzphase entstandenen Färbung von der Konzentration der hinzugefügten Thioharnstofflösung dar. Wie aus dem Verlauf dieser Kurvengruppe zu ersehen ist, hat die Intensität der auf die Harzphase gelieferten Färbung beim Zusatz von etwa achtprozentiger Lösung des Thioharnstoffes, d. h., von gesättigter Reagenslösung, einen Optimalwert. Zusatz von überschüssigen Kriställchen des Thioharnstoffes wirkt vielmehr nachteilig auf die Farbenentwicklung an der Harzphase ein. Über diese Tatsache könnte man aus blosser Rücksicht des später diskutierten Einflusses von der Neutralsalzkonzentration etwas erwarten.

(6) **Einfluss der Salzkonzentration.**—Abb. 5 stellt den Einfluss der Neutralsalzkonzentration an der Probelösung auf die scheinbare Intensität der Färbung der Harzphase dar. Ammoniumnitrat wurde dabei als ein Vertreter solcher

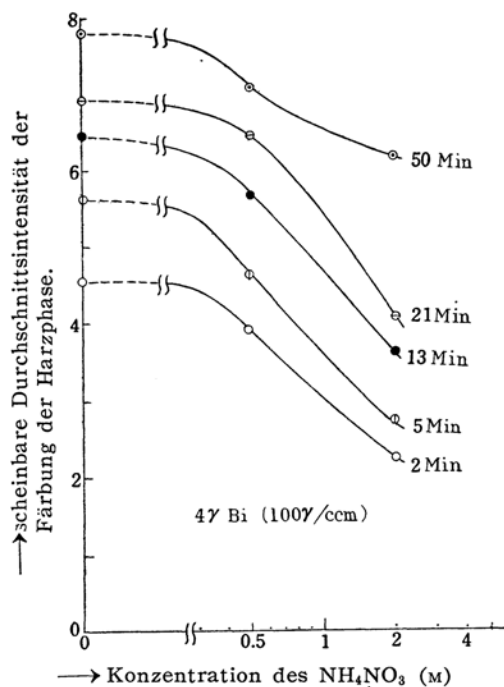


Abb. 5. Einfluss von der Neutralsalzkonzentration an der Probelösung auf die scheinbare Intensität der Färbung der Harzphase.

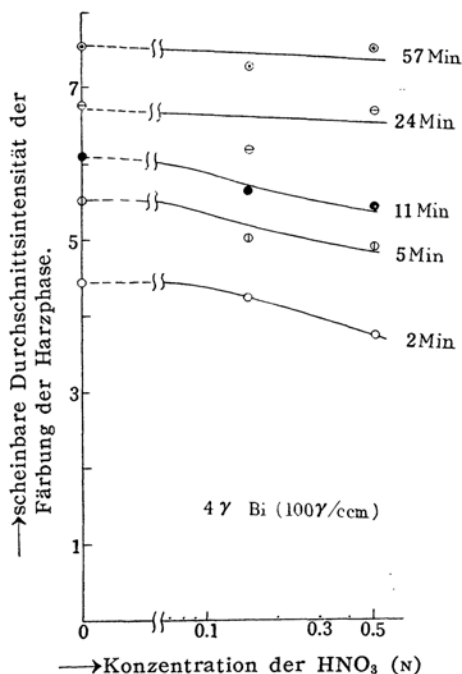


Abb. 6. Einfluss von der Säurekonzentration an der Probelösung auf die scheinbare Intensität der Färbung der Harzphase.

Neutralsalze ausgewählt. Diese Kurven zeigen, dass die in der Probelösung vorhandenen Neutralsalze bis zu etwa 0.5 M an ihrer Konzentration kaum die Färbung der Harzphase schwächen.

(7) **Einfluss der Säurekonzentration.**—Wie Abb. 5 und 6 zeigen, übt die Anwesenheit der Salpetersäure, deren Konzentration niedriger als 0.5 N liegt, auf die Färbungsintensität der Harzphase keinen Einfluss mehr als die der letzt-erwähnten Neutralsalzkonzentration aus.

(8) **Experimentalbedingungen höchster Empfindlichkeit.**—Aus Rücksicht aller oben-erwähnten Faktoren wurde das folgende Verfahren als das empfindlichste ausgewählt:

„Man bringt auf eine weisse Tüpfelplatte einige Körnchen starksauren Kationenaustauscharzes, dessen Divinylbenzolgehalt etwa 2.5 prozentig ist, einen Tropfen der Probelösung, für welche man vorher die Neutralsalzkonzentration niedriger als 0.5 N reguliert, rührt dieses Gemisch mit einem Glasstäbchen völlig um und lässt es länger als zehn Minuten stehen. Dann fugt man einen Tropfen gesättigter wässriger Lösung des Thioharnstoffes dazu, und nach etwa zehn Minuten beobachtet man eine in der

Harzphase entstandene Orange- bzw. Gelborangefärbung gewöhnlicherweise mit einer Lupe von zwanzigfacher Vergrößerung.“

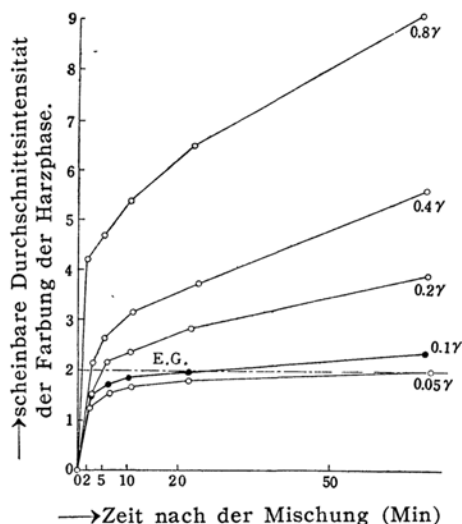


Abb. 7. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

TABELLE I  
EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleit- stoffe	benutzter Verbindungs- typus	Färbung der Harzphase*	Menge der Begleitstoffe	nachweisbare Wismutmenge	Grenz- verhältnis	Bemerkungen**
Ti(IV)	TiOSO <sub>4</sub>	farblos	110 γ	0.1 γ	1 : 1.1 × 10 <sup>3</sup>	—
V(V)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	himmelblau	40 γ	0.4 γ	1 : 1 × 10 <sup>2</sup>	{ V ≤ 0.2 proz.
Cr(III)	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	{ dunkelgrau- violettblau }	400 γ	0.4 γ	1 : 1 × 10 <sup>3</sup>	a
Mn(II)	MnSO <sub>4</sub>	farblos	1600 γ	0.1 γ	1 : 1.6 × 10 <sup>4</sup>	—
Fe(III)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	hellviolett	200 γ	0.1 γ	1 : 2 × 10 <sup>3</sup>	—
Fe(II)	Mohrsches Salz	farblos	510 γ	0.1 γ	1 : 5.1 × 10 <sup>3</sup>	—
Co(II)	CoSO <sub>4</sub>	hellblau	320 γ	0.16 γ	1 : 2 × 10 <sup>3</sup>	a
Ni(II)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	hellblaugrün	360 γ	0.1 γ	1 : 3.6 × 10 <sup>3</sup>	a
Cu(II)	CuSO <sub>4</sub>	himmelblau	160 γ	0.16 γ	1 : 1 × 10 <sup>3</sup>	{ Cu ≤ 0.4 proz.
Zn(II)	ZnSO <sub>4</sub>	farblos	360 γ	0.1 γ	1 : 3.6 × 10 <sup>3</sup>	—
Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	farblos	1800 γ	0.1 γ	1 : 1.8 × 10 <sup>4</sup>	—
Hg(II)	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	{ dunkelgelb bzw. schwarz }	115 γ	0.34 γ	1 : 3.4 × 10 <sup>2</sup>	Hg ≤ 0.3 proz.
Cr(VI)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	grasgrün	20 γ	0.4 γ	1 : 5 × 10	Cr(VI) ≤ 0.1 proz.
Mo(VI)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	farblos	410 γ	0.1 γ	1 : 4.1 × 10 <sup>3</sup>	—
W(VI)	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	farblos	450 γ	0.4 γ	1 : 1.1 × 10 <sup>3</sup>	—
U(VI)	UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	sehr hell gelb	36 γ	0.1 γ	1 : 3.6 × 10 <sup>2</sup>	{ U ≤ 0.1 proz.
Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	blassgelb	2200 γ	0.1 γ	1 : 2.2 × 10 <sup>4</sup>	a
Ge(IV)	GeO <sub>2</sub>	farblos	26 γ	0.1 γ	1 : 2.6 × 10 <sup>2</sup>	—
Al(III)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	sehr hell gelb	1600 γ	0.16 γ	1 : 1 × 10 <sup>4</sup>	—
Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	farblos	180 γ	0.1 γ	1 : 1.8 × 10 <sup>3</sup>	—
F <sup>-</sup>	KF	farblos	660 γ	0.16 γ	1 : 4.1 × 10 <sup>3</sup>	—
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	farblos	190 γ	0.4 γ	1 : 4.8 × 10 <sup>2</sup>	—
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>2</sub>	farblos	350 γ	0.1 γ	1 : 3.5 × 10 <sup>3</sup>	—

\* Dies bedeutet die Färbung der Harzphase in dem Falle, wo nur der Begleitstoffe in der Versuchslösung vorhanden ist.

\*\* a: Nur dann ist das gegebene Grenzverhältnis nutzbar, wenn der Nachweis mit einem Blindversuche miteinander ausgeführt wird.

### Bestimmung der Erfassungsgrenze

Die Resultate der für verschiedene Wismutmen- gen durch das obigerweise bestimmte beste Ver- fahren durchgeführten Untersuchung werden in Abb. 7 zusammengestellt, woraus man als Erfas- sungsgrenze für Wismut 0.1  $\gamma$  einfach bestimmen kann. Die Grenzkonzentration des in der Probe- lösung vorhandenen Wismutes beträgt  $1:4 \times 10^5$ .

### Einflüsse der Begleitstoffe

Die Resultate dafür stehen gesamt in Tabelle I.

Wie aus der genannten Tabelle zu ersehen ist, übt die grössere Menge von allen fremden Stoffen ausser Vanadate, Chromate und Uranyl- salze kaum einen Einfluss auf die Nachweis- reaktion aus, d. h., die vorliegende Nachweis- methode ist von hoher Selektivität.

### Zusammenfassung

1. Die Anwendung der niedriger ver- netzten, farblosen und starksauren Kat- ionenaustauschharze zur Farbenreaktion zwischen Wismutsalzen und Thioharn- stoffen ist für den Nachweis des Wismutes entschieden wirksam und dadurch kann man geringe Menge des Wismutes sehr scharf und auch spezifisch nachweisen.
2. Das beste Verfahren wird durch

ausführlichste Untersuchung über ver- schiedenartige Experimentalbedingungen vollkommen bestimmt (vgl. den Abschnitt „Bestimmung der Experimental- bedingungen“), und die Einflüsse von zahlreichen Begleitstoffen werden genau untersucht.

Zum Schluss möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Minami für seine zahlreichen wertvollen Ratschläge bei der vorliegenden Untersuchung seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Für die Harzproben, „1 proz. DVB“ und „2.5 proz. DVB“, ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. A. Kawamura an der Land- wirtschaftlichen und Technischen Univer- sität zu Tokyo zu grossem Dank ver- pflichtet.

Die hier benutzte komplexometrische Titration für die Wismutmassflüssigkeit wurde von Herrn K. Mizumachi freund- lich angeleitet, wofür der Verfasser ihm seinen verbindlichsten Dank sagt.

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