

*Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. X. Über den
Nachweis geringer Menge des Kupfers mit *p*-Phenyldiamin
und Ammoniumrhodanid¹⁾*

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 28. Juni, 1956)

Einleitung

Wenn eine ammoniakalische Lösung der Kupfersalze mit *p*-Phenyldiamin und Kalium- oder Ammoniumrhodanid reagiert, so fällt ein schwarzer Niederschlag, so genanntes „Kupferrhodanid-*p*-phenyldiamin,“ aus. Dieser Niederschlag ist zum Nachweis geringer Menge des Kupfers anwendbar, obgleich dessen Zusammensetzung gegenwärtig nicht genau bekannt ist²⁾. Bei der vorliegenden Arbeit wurden

die farblosen sowie starksauren Kationenaustauschharze zur genannten Niederschlagbildungsreaktion angewandt, und eine empfindliche sowie spezifische Nachweismethode für Kupfer wurde neu festgestellt³⁾.

Die in der vorliegenden Untersuchung benutzten Ionenaustauschharze

Zum gegenwärtigen Zwecke wurden hauptsächlich beinahe farblose sowie starksaure Kationenaustauschharze⁴⁾ von verschiedenem Vernetzungsgrad, „1proz. DVB,“ „2.5proz. DVB,“ Dowex 50W-X8 und „20proz. DVB,“

1) Die neunte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin **30**, 83 (1957).

2) Es ist empirisch schon bekannt, dass der genannte schwarze Niederschlag 25.08prozentiges Kupfer enthält: vgl. I. Mellan, „Organic Reagents in Inorganic Analysis“ 1. Aufl., Philadelphia (1941), S. 356.

3) Hinsichtlich der mikroanalytischen Anwendbarkeit der Ionenaustauschharze zur Niederschlagbildungsreaktionen, vergleiche M. Fujimoto, Dieses Bulletin **29**, 646 (1956).

angewandt. Überdies wurde ein käufliches aus Methacrylsäure und Divinylbenzol dargestelltes schwachsäures und weisses Harz von Carbon-säuretypus angewandt.

Alle diese wurden vor dem Gebrauch in gewöhnlicher Weise durch zweimaliges Durchlaufen der 2N Salzäure sowie des „entionisierten Wassers“⁵⁾ in die HR-Form völlig übergeführt.

Versuchsanordnung

Zuerst bringt man auf eine weisse Tüpfelplatte einige Körnchen des farblosen, starksäuren Kationenaustauschharzes von HR-Form und einen Tropfen verdünnter wässriger Lösung des *p*-Phenyldiamins, röhrt sie mit einem Glasstäbchen völlig um und lässt sie etwa fünf Minuten stehen. Dann fügt man nacheinander je einen Tropfen der Probelösung, verdünnten Ammoniakwassers und verdünnter wässriger Lösung des Ammoniumrhodanids dazu. Nach etwa zehn Minuten beobachtet man mit einer Lupe eine Dunkelviolettblau- bzw. Violettgraufärbung, die in der Harzphase entsteht.

Massflüssigkeit und Reagenzien

(1) **Massflüssigkeit.**—Man stellte eine Stammlösung der Massflüssigkeiten des Kupfers her, indem man umkristallisiertes Kupfersulfat in 0.1N Schwefelsäure eintrug. 1ccm dieser Stammlösung enthielt genau 1.000 mg von Kupfer⁶⁾.

(2) Reagenzien

(1) **Entionisiertes Wasser.**—Um die Verunreinigung der Spurmenge des Kupfers, welches in dem mit einem Messingapparat destillierten Wasser häufig enthalten ist, gründlich zu beseitigen, wurde bei dieser Arbeit ausserordentlich reines Wasser, das aus gewöhnlichem destilliertem Wasser durch eine Mischharzsäule (Durchmesser von 4.5 cm und Länge von 5 cm), welche aus Äquivalentmenge des Kationenaustauschharz von HR-Form sowie des Anionenaustauschharz von ROH-Form besteht, d. h., sogenanntes „Monobed“, dargestellt wurde, folgerichtig angewandt⁷⁾. Nunmehr wird dieses Wasser kurz als „entionisiertes Wasser“ bezeichnet.

(2) **Einprozentige Lösung des *p*-Phenyldiamins.**—Als Stammlösung des *p*-Phenyldiamins wurde 1prozentige wässrige Reagenslösung hergestellt. Diese Stammlösung wird, wenn es nötig ist, mit entionisiertem Wasser beliebig verdünnt. Da die wässrige Lösung des *p*-Phenyldiamins nicht länger als ein paar

4) In bezug auf die abgekürzte Schreibweise wie „1proz. DVB“ usw., vergleiche die sechste Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 29, 600 (1956).

5) Dieses „entionisierte Wasser“ wurde von Herrn Y. Sateau in solcher Weise, wie in den Abschnitt „Massflüssigkeit und Reagenzien“ genau erwähnt, dargestellt.

6) Die Menge des in der obengenannten Stammlösung vorhandenen Kupfers wurde aus der Menge des anfänglich benutzten umkristallisierten Kupfersulfates, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, rückgängig berechnet.

7) Herr Y. Sateau hat kürzlich die Reinheit dieses Wassers mit Dithizon geprüft und er hat es bewiesen, dass das betreffende Wasser überhaupt kein Kupfer enthielt.

Tage vorhält, ist es wünschenswert, dass man diese gerade vor dem Gebrauch frisch herstellt.

(3) **Zwanzigprozentige wässrige Lösung des Ammoniumrhodanids.**—Aus extrareinem Ammoniumrhodanid und entionisiertem Wasser wurde diese Stammlösung hergestellt.

(4) **Ammoniakwasser.**—Käufliches extrareines Ammoniakwasser wurde vorbereitet.

Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit⁸⁾

(1) **Vergleichung verschiedenartiger Verfahren.**—Abb. 1 zeigt den Färbungsverlauf der Harzphase an, worin die Resultate der durch verschiedenartige Verfahren durchgeführten Untersuchungen gegenübergestellt werden. In diesem Falle wurde lediglich „1proz. DVB“ von HR-Form und 6N Ammoniakwasser benutzt. Wie aus dieser Vergleichung zu erwarten ist, wurde hiernach das Verfahren „I_c“ als das beste Verfahren verwandt.

(2) **Einfluss der Konzentration benutzter**

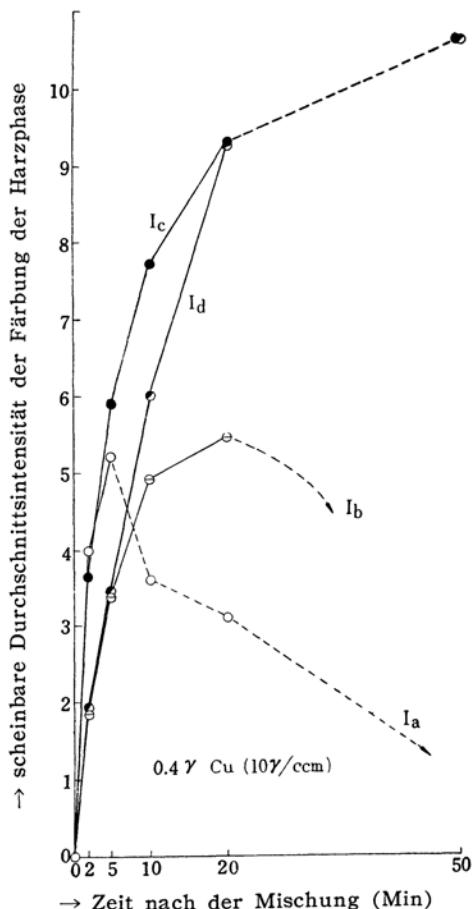


Abb. 1. Vergleichung verschiedener Verfahren

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

TABELLE I

VERSCHIEDENE EXPERIMENTALBEDINGUNGEN VON ABB. 1

Nr. des Expts.	Zeichen der Kurve	Ordnung der Versetzung von Harze, Reagenzien u. Probelsg.	Bemerkungen*	
		1. 2. 3. 4. 5.		
Ia	---○---	HR** 6N Ammoniakwasser	20proz. Lsg. des Ammoniumrhodanids	1proz. Lsg. des <i>p</i> -Phenylen-diamins
Ib	---○---	HR 6N Ammoniakwasser	20proz. Lsg. des Ammoniumrhodanids	0.1proz. Lsg. des <i>p</i> -Phenylen-diamins
Ic	—●—	HR 0.1proz. Lsg.—(5 Min)****→Probelsg.	6N Ammoniakwasser	1proz. Lsg. des Ammoniumrhodanids
Id	—●—	Probelsg.—(5 Min)→6N Ammoniakwasser	1proz. Lsg. des Ammoniumrhodanids	0.1proz. Lsg. des <i>p</i> -Phenylen-diamins

* a: Da die Harzkörnchen sich selbst dann schwarz bzw. grauschwarz färben, wenn kein Kupfer in der Probelösung enthalten ist, ist der Nachweis geringer Menge des Kupfers kaum ausführbar.

b: Die Harzkörnchen färben sich etwas schwächer violettblau.

c: Die Harzkörnchen färben sich bedeutend stark braunschwarz. Enthält die Probelösung kein Kupfer, so färbt sich die Harzphase nur sehr hell bläulich grau.

** An dieser Tabelle bedeutet HR „1 proz. DVB“ von HR-Form.

*** Die hier angewandte Probelösung enthielt 0.4 γ Kupfer (10 γ/ccm).

**** Zeitdauer nach dem Eintauchen der Harzkörnchen in die betreffende Lösung.

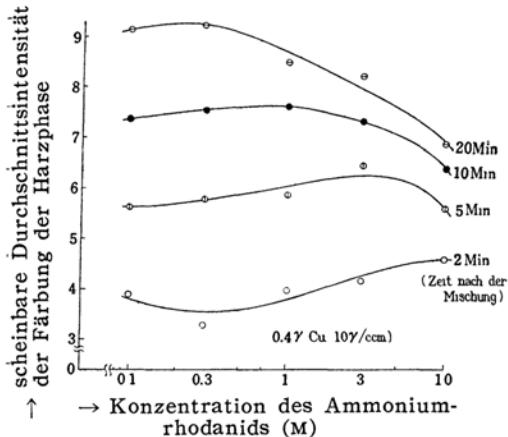


Abb. 2. Einfluss der Konzentration des Ammoniumrhodanids auf die scheinbare Intensität der Färbung.

Ammoniumrhodanidlösung.—Wie in Abb. 2 zu ersehen ist, übt die Konzentration der benutzten Ammoniumrhodanidlösung auf die Färbungsintensität der Harzphase nur geringfügigen Einfluss aus. Jedoch wurde im folgenden 0.3prozentige Lösung des Ammoniumrhodanids deshalb besser angewandt, weil bei dieser Konzentration die Färbung der Harzphase später als etwa 15 Min nach der Mischung merklicher als bei den Fällen der anderen Konzentrationen zunimmt.

(3) **Einfluss der Konzentration des Ammoniakwassers.**—Die Anwendung konzentrierten Ammoniakwassers beeinflusst die Färbung der Harzphase nachteilig. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Färbungsintensität der Harzphase von der Ammoniakwasserkonzentration. Aus der Vergleichung von 2,6 und 15N Ammoniakwasser,

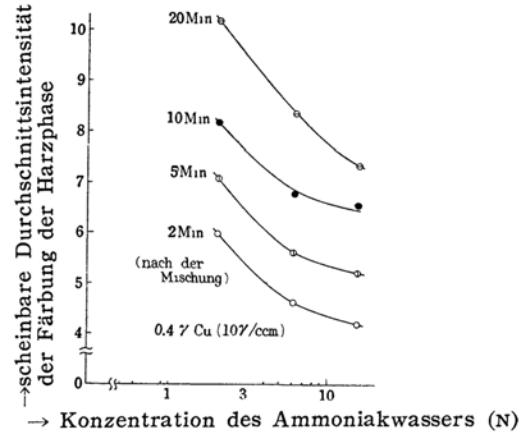


Abb. 3. Einfluss der Konzentration des Ammoniakwassers auf die scheinbare Intensität der Färbung

wurde 2N Ammoniakwasser als das geeignete ausgewählt.

(4) **Einfluss der Konzentration der Reagenslösung.**—Mit dem Harze, „1proz. DVB“, von HR-Form, 0.3prozentiger Lösung des Ammoniumrhodanids, 2N Ammoniakwasser und 1-, 0.1- und 0.01-prozentiger Lösung des *p*-Phenylen-diamins wurde der Einfluss der Konzentration der *p*-Phenylen-diaminlösung auf die Färbungsintensität der Harzphase gegenübergestellt. Die Resultate stehen in Abb. 4. Mit 0.01prozentiger Lösung war die Färbung sehr schwach, mit 1prozentiger Lösung färbte sich die Harzphase selbst dann stark violettblau, auch wenn die Probelösung kein Kupfer enthielt. Daher ist hierbei die Anwendung 1prozentiger wässriger Lösung des *p*-Phenylen-diamins wünschenswert.

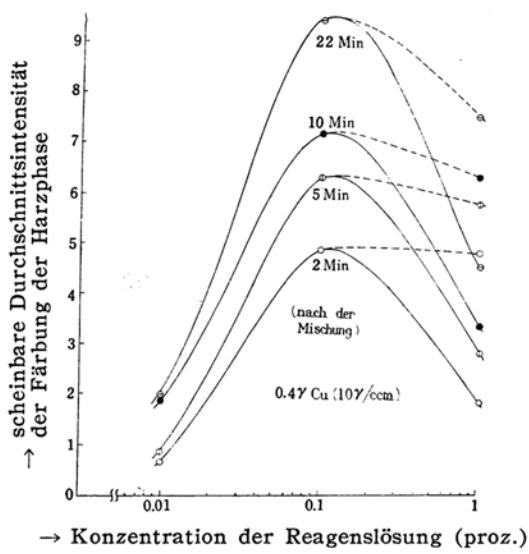


Abb. 4. Einfluss der Konzentration benutzter Reagenslösung
 --- Bruttofärbungsintensität der Harzphase
 — Nettofärbungsintensität der Harzphase verglichen mit dem Blindversuche.

(5) **Einfluss der Harzart.**—Schliesslich wurde der Einfluss verschiedenartiger Harzproben von HR-Form auf die Färbungsintensität untersucht. Abb. 5 zeigt die Resultate solcher Versuche an, wonach die scheinbare Intensität der Färbung von der Harzphase nach folgender Reihenfolge abnimmt:

„1proz. DVB“ > „2.5proz. DVB“ > Dowex 50 W-X8 > Amberlite IRC-50 > „20proz. DVB.“

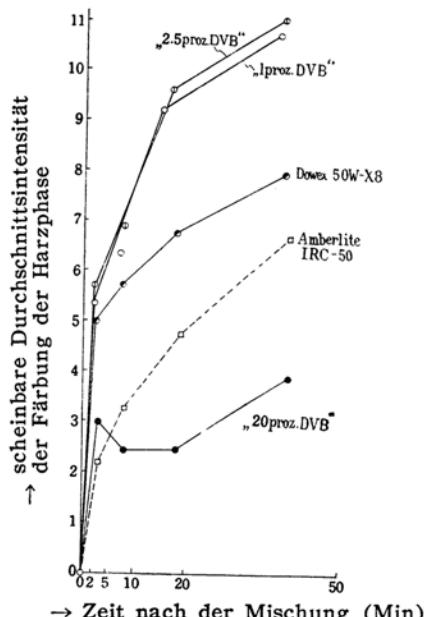


Abb. 5. Einfluss der Harzart

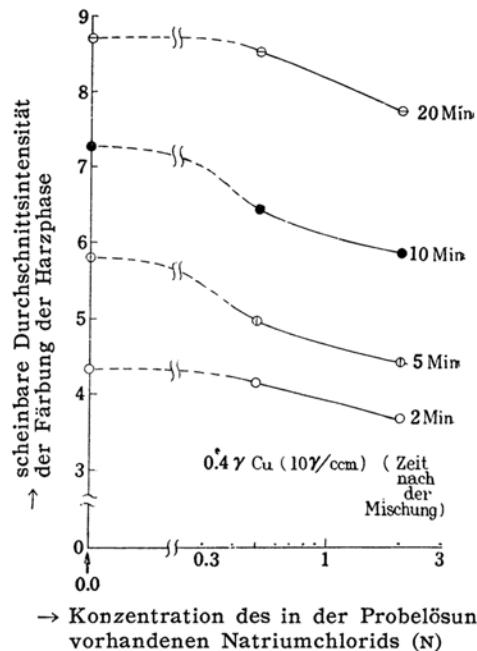


Abb. 6. Einfluss der Neutralsalzkonzentration auf die Färbungsintensität der Harzphase

Mit Rücksicht auf die Färbung des Blindversuches, wurde im folgenden „1proz. DVB“ schlechthin angewandt.

(6) **Einfluss der Neutralsalzkonzentration.**—Wie aus dem Verlaufe in Abb. 6 beschriebenen Kurven zu ersehen ist, beeinflusst die Salzkonzentration der Probelösung die scheinbare Färbungsintensität der Harzphase sehr wenig, d. h., wenn man nur die Neutralsalzkonzentration an der Probelösung niedriger als 3N hält, so wird die Violettbraunfärbung der Harzphase kaum geschwächt.

(7) **Bedingungen höchster Empfindlichkeit.**—Alles Obenerwähnte zusammengenommen, wird das beste Verfahren wie folgt festgestellt:

„Man bringt auf eine weisse Tüpfelplatte einige Körnchen des starksauren und niedrig vernetzten farblosen Kationenaustauschharzes, „1proz. DVB,“ von HR-Form und einen Tropfen frisch hergestellter 0.1prozentiger wässriger Lösung des *p*-Phenylendiamins, röhrt sie mit einem Glasstäbchen sorgfältig um, und lässt sie etwa fünf Minuten stehen. Dann fügt man dazu nacheinander je einen Tropfen der Probelösung, des 2N Ammoniakwassers, und 0.3prozentiger Lösung des Ammoniumrhodanids, und lässt dieses Gemisch noch etwa zehn Minuten stehen. Schliesslich beobachtet man eine in der Harzphase entstandene Dunkelviolettblau- bzw. Violettgraufärbung unter Beleuchtung einer Tischlampe mit einer Lupe von zwanzigfacher Vergrösserung.“

Bestimmung der Erfassungsgrenze

Die Resultate der mit dem letztgenannten besten Verfahren durchgeführten Experimente,

TABELLE II
EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleit-stoffe	benutzter Verbindungs-typus	Färbung der Harzphase*	Menge der Begleitstoffe	nachweisbare Kupfermenge	Grenz-verhältnis	Bemerkungen**
Cr(III)	KCr(SO ₄) ₂	hellgraugrün	32 r	0.04 r	1 : 8 × 10 ²	{ ^a , Cr(III) ≤ 0.1 proz.
Mn(II)	MnSO ₄	farblos	360 r	0.04 r	1 : 9 × 10 ³	—
Fe(III)	FeCl ₃	dunkelgelbbraun	3.2 r	0.08 r	1 : 4 × 10	Fe(III) ≤ 0.01 proz.
"	"	grau	32 r	0.08 r	1 : 4 × 10 ²	{ ^{a, b} , Fe(III) ≤ 0.1 proz.
Fe(II)	Mohrsches Salz	dunkelgrün	46 r	0.08 r	1 : 5.7 × 10 ²	{ ^a , Fe(II) ≤ 0.15 proz.
Co(II)	CoCl ₂	olivengrün (?)	2.8 r	0.16 r	1 : 1.8 × 10	Co(II) ≤ 0.01 proz.
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂	dunkelgrün	1000 r	0.2 r	1 : 5 × 10 ³	—
Zn(II)	ZnSO ₄	hellviolettblau	320 r	0.08 r	1 : 4 × 10 ³	^a
Cd(II)	CdSO ₄	dunkelgrün	1200 r	0.06 r	1 : 2 × 10 ⁴	—
Hg(II)	Hg(NO ₃) ₂	hellviolettblau	72 r	0.04 r	1 : 1.8 × 10 ³	^a
Ag(I)	AgNO ₃	bläulich hellgrau	3.2 r	0.04 r	1 : 8 × 10	Ag ≤ 0.01 proz.
"	"	" "	270 r	0.13 r	1 : 2 × 10 ³	^c
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	grauviolettblau	2300 r	0.02 r	1 : 1.1 × 10 ⁵	^a
Bi(III)	Bi(NO ₃) ₃	hellgrünblau	3200 r	0.08 r	1 : 4 × 10 ⁴	—
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	bläulich grauviolett	3.6 r	0.02 r	1 : 1.8 × 10 ²	{ ^a , Cr(VI) ≤ 0.01 proz.
Mo(VI)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	sehr hell violettblau	36 r	0.02 r	1 : 1.8 × 10 ³	Mo(VI) ≤ 0.2 proz.
"	"	grauviolett	440 r	0.04 r	1 : 1.1 × 10 ⁴	^{a, b}
W(VI)	Na ₂ WO ₄	dunkelviolett	330 r	0.08 r	1 : 4.1 × 10 ³	^a
U(VI)	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	grau	72 r	0.02 r	1 : 3.6 × 10 ³	U(VI) ≤ 0.2 proz.
Al(III)	Al(NO ₃) ₃	hellgraublauviolett	160 r	0.08 r	1 : 2 × 10 ³	{ ^a , Al ≤ 0.5 proz.
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	hell violettlich grau	7 r	0.04 r	1 : 1.8 × 10 ²	{ ^a , NO ₂ ⁻ ≤ 0.02 proz.
"	"	hell violettlich braun	350 r	0.04 r	1 : 8.8 × 10 ³	^d
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalsaures Ammonium	hellgrauviolett	890 r	0.04 r	1 : 2.2 × 10 ⁴	—
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	Seignette-salz	bläulich hellgrau	950 r	0.04 r	1 : 2.4 × 10 ⁴	—
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	Zitronensaures Ammonium	bläulich grau	1340 r	0.04 r	1 : 3.6 × 10 ⁴	—

* Dies zeigt den Ton der Färbung, die in der Harzphase dann entsteht, wenn die genannte Probelösung nur den Begleitstoff enthält.

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

b: Nach dem Zusatze eines Tropfens 5prozentiger Lösung des Ammoniumzitrates wurde der Nachweis ausgeführt.

c: Hier fallen alle Silberionen durch Zusatz eines Tropfens der 0.5N Lösung von Natrium-chlorid als Silberchlorid aus. Danach wurde der Nachweis mit einem Tropfen von dessen Lösungssphase ausgeführt.

d: Nach dem Zusatze eines Tropfens der 6N Salzsäure und von etwa 5 mg festen Harn-stoffes wurde der Nachweis ausgeführt.

bei denen die verschiedene Menge des Kupfers enthaltenden Probelösung angewandt wurden, stehen zusammen in Abb. 7:

Die Erfassungsgrenze von 0.02 r Kupfer unter Grenzkonzentration 1 : 2 × 10⁶ wurde so eindeutig bestimmt.

Einflüsse der Begleitstoffe

Tabelle II schildert die Einflüsse fremder Stoffe auf die vorliegende Nachweismethode. Eisen(III)-, Kobalt(II)- und Silbersalze, Chromate, Bichromate und Nitrite stören den Nachweis

beträchtlich. Diese werden an der genannten Tabelle mit fetten Schriften beschrieben.

Beobachtung des an der Grenzfläche zweier Phasen sich bildenden Niederschlags

Abb. 8 stellt das vergrösserte Bild des mit einer Sicherheitsrasierklinge abgeschnittenen Querschnitts von einem der Harzkörnchen dar, „1 proz. DVB“, welche sich nach dem Verfahren „Ic“ von Abb. 1 etwa eine Stunde nach der Mischung stark färben. Dabei ist es sehr interessant, dass, wie Abb. 8c klar zeigt, nur die

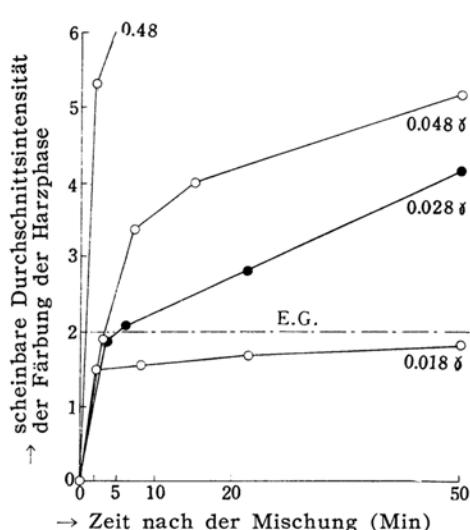


Abb. 7. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

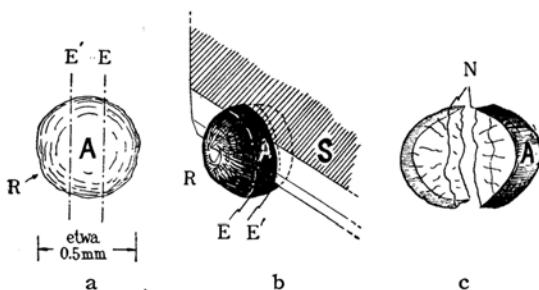


Abb. 8. Vergrößertes Bild des mit Rasierklinge abgeschnittenen Harzkörnchens

- R: Harzkörnchen,
 A: Abschnitt des Harzkörnchens,
 E, E': Einschnitt,
 S: Sicherheitsrasierklinge,
 N: Niederschlagschale des Kupferrhodanid-
 ρ -Phenylendiamins, und
 c: vergrößertes Bild vom Abschnitt des
 Harzkörnchens, das sich in die zwei
 Bruchstücke abspaltet.

Oberfläche des Harzkörnchens wie die Apfelschale sich entschieden stark färbt, während gerade die Innenseite der Oberfläche des Harzkörnchens genau wie dessen Kern sich gar nicht färbt.

Aus dieser Beobachtung wird es klar, dass die hier gewonnene ausserordentliche Erhöhung der

Empfindlichkeit von der gegenwärtigen Nachweisreaktion gerade auf dem Niederschlag beruht, der sich an der dünsten Grenzfläche zweier Phasen bildet³⁾.

Zusammenfassung

1. Durch mikroanalytische Anwendung farbloser starksaurer sowie niedrig vernetzter Kationenaustauschharze zur Niederschlagbildungsreaktion zwischen den Kupfersalzen und dem ρ -Phenylendiamin sowie dem Ammoniumrhodanid steigt die Empfindlichkeit genannter Reaktion ausserordentlich an, und dadurch wird eine empfindliche Nachweismethode für die geringe Menge des Kupfers neu festgestellt.

2. Das empfindlichste Nachweisverfahren wird durch genaue Vergleichung verschiedener Experimentalfaktoren, wie Ordnung der Versetzung, Konzentration des Ammoniakwassers, der Ammoniumrhodanid- oder der ρ -Phenylendiaminlösung, Harzart, Neutralsalzkonzentration der Probelösung, usw., einwandfrei genau bestimmt.

3. Die Einflüsse verschiedenartiger Begleitstoffe werden, wie in Tabelle II zu ersehen ist, ausführlich untersucht.

4. Aus der einfachen Beobachtung des mit einer Rasierklinge abgeschnittenen Querschnitts des Harzkörnchens, wird die auf die dünste Grenzfläche zwischen Harz- und Lösungsphase eingeschränkte Niederschlagbildung deutlich gezeigt.

Herrn Prof. Dr. E. Minami sowie den jüngeren Fachgenossen an seinem Laboratorium möchte der Verfasser für ihre zahlreichen freundlichen Anregungen bei dieser Untersuchung seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Für die Harzproben, „1 proz. DVB“, „2.5 proz. DVB“ und „20 proz. DVB“ ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. A. Kawamura an der Landwirtschaftlichen und Technischen Universität zu Tokyo zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

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