

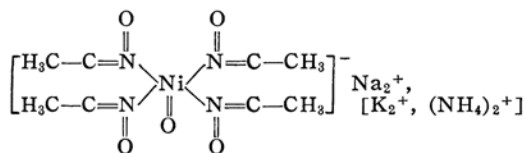
# Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen.\*<sup>1</sup> XI. Über den Nachweis kleinster Menge des Nickels mit Dimethylglyoxim und Bromwasser<sup>2)</sup>

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 31. August, 1956)

## Einleitung

Es wurde hier eine Rosa- bzw. Braunfärbung, die die ammoniakalische wässrige Lösung der Nickelsalze bei Anwesenheit von verschiedenartigen Oxydationsmitteln unter Einwirkung von Dimethylglyoxim gibt<sup>2)</sup>, zur Mikroanalyse mit Ionenaustauscherharzen angewandt. Nach F. Feigl wurde vermutet, dass die genannte Färbung auf der Bildung von einer wasserlöslichen Chelatverbindung vierwertigen Nickels wie



beruht<sup>3),\*2</sup>.

Lässt man in diese sich stark färbende Lösung einige Körnchen farblosen stark-basischen Anionenaustauscherharzes eintauchen, so werden derartige Chelatanionen in die Harzphase stark adsorbiert. Die Harzkörnchen werden infolgedessen entschieden stärker als die Aussenlösung gefärbt.

Bei dieser Arbeit wurde die obengenannte Ionenaustauschreaktion zum Nachweis geringer Menge des Nickels angewandt, und durch ausführliche Untersuchung über die Experimentalbedingungen wurde eine neue verbesserte Nachweismethode für Nickel festgestellt.

\*<sup>1</sup> Von nun an wird die in den vorhergehenden Mitteilungen angewandte Terminologie „Ionenaustauscherharz“ durch „Ionenaustauscherharz“ ersetzt, da diese gegenwärtig üblicher als jene im Gebrauch ist.

1) Die zehnte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 30, 87 (1957).

2) F. Feigl, *Ber.*, 57, 758 (1924).

3) F. Feigl, „Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions“, übersetzt von R. E. Oesper, 1. Aufl., New York (1949), S. 278.

\*<sup>2</sup> Es wurde kürzlich von K. Yamasaki und Ch. Matsumoto vermutet, dass in alkalischer Lösung ein Komplexanion,  $[\text{Ni}^{1\text{VD}_3}]^{2-}$  sich bildet ( $\text{DH}_2$  bedeutet Dimethylglyoximolekül)<sup>4)</sup>.

4) K. Yamasaki und Ch. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.)* 77, 1111 (1956).

## Die in der gegenwärtigen Untersuchung benutzten Anionenaustauscherharze

Die wohlbekannten beinahe farblosen käuflichen Anionenaustauscherharze, Dowex 1-X1, -X2, -X4, -X8; Dowex 2-X2; Amberlite XE-114 und Amberlite IR-45, wurden alle in Chloridform angewandt<sup>5)</sup>.

## Versuchsanordnung

Auf einer weissen Tüpfelplatte versetzt man je einen Tropfen von Probelösung, Ammoniakwasser und Bromwasser miteinander, und lässt sie etwa fünf Minuten stehen. Dann fügt man dazu einen Tropfen verdünnter alkoholischer Lösung des Dimethylglyoxims und einige Körnchen starkbasischen sowie farblosen Anionenaustauscherharzes, und danach rührt man dieses Gemisch mit einem Glasstäbchen gründlich um. Einige Minuten nach der Mischung beobachtet man mit einer Lupe eine Orangerosa- bzw. Orangebraunfärbung in der Harzphase.

## Massflüssigkeit und Reagenzien

1. **Massflüssigkeit.**—Man stellt hier eine Stammlösung der Nickelmassflüssigkeit her, indem man kobalt- und eisenfreies Nickel(II)-chlorid („Scherring-Kahlbaum A. G.“ zur Analyse) in 0.01N Salzsäure eintrug. 1 ccm dieser Stammlösung enthielt genau 44.02 mg von Nickel<sup>6)</sup>. Alle folgende Untersuchungen über die beste Experimentalbedingungen werden mit einer 0.01N-salzsäuren Lösung ausgeführt, deren 1 ccm 4.40  $\gamma$  von Nickel enthielt.

2. **Reagenzien.**—(1) **Bromwasser.**—Etwa 0.3-prozentige wässrige Bromlösung wurde durch Verdünnung gesättigter Bromwasser mit etwa zweifacher Menge destillierten Wassers hergestellt.

(2) **Ammoniakwasser.**—Käufliches extrareines 15N Ammoniakwasser wurde vorbereitet.

(3) **Alkoholische Lösung des Dimethylglyoxims**<sup>4)</sup>.—Einprozentige alkoholische Lösung des extrareinen Dimethylglyoxims („Wako“ zur Analyse) wurde vorbereitet.

5) Vgl. die siebente Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin 29, 776 (1956).

\*<sup>3</sup> Der Nickelgehalt von der obigen Massflüssigkeit wurde durch komplexometrische Titration mit 0.01 M Massflüssigkeit des Äthylendiamintetraessigsäuren Natriums und Murexide als Metallindikator genau bestimmt.

\*<sup>4</sup> Eine Dimethylglyoximlösung in Aceton wurde auch angewandt, und dabei wurden gleicherweise befriedigende Ergebnisse erhalten.

### Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit\*

**1. Abhängigkeit der Färbungsintensität der Harzphase von der Menge des Dimethylglyoxims.**—Mit 6N Ammoniakwasser und Dowex 1-X1 wurde der nachfolgende Versuch ausgeführt. Wie aus Abb. 1 klar zu ersehen ist, übt die Menge des angewandten Dimethylglyoxims auf die Färbungsintensität der Harzphase beträchtlichen Einfluss aus. Bei allzu niedriger Konzentration des Dimethylglyoxims färbt sich die Harzphase ungenügend. Die Färbung dieser Phase verstärkt sich allmählich mit steigender Reagenskonzentration und bei etwa Einprozent zeigt sie den höchsten Wert. Die Anwendung mehrerer Tropfen dieser einprozentigen Reagenslösung wirkt auf die Farbenentwicklung der Harzphase nachteilig ein. Diese Tatsachen zusammengekommen, empfiehlt es sich, nur einen

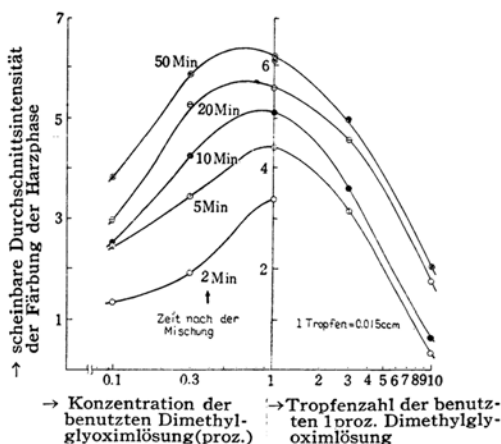


Abb. 1. Abhängigkeit der Färbungsintensität von der benutzten Dimethylglyoximmenge

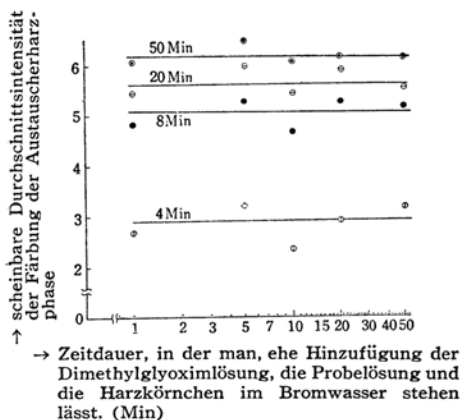


Abb. 2. Einfluss der Berührungsdauer der Probelösung mit Bromwasser.

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

Tropfen (= 0.015 ccm) der einprozentigen alkoholischen Dimethylglyoximlösung anzuwenden.

**2. Einfluss der Berührungsdauer der Probelösung mit Bromwasser.**—Abb. 2 zeigt den Einfluss der Zeitdauer, die nach der Versetzung der Probelösung und Ammoniakwasser mit Bromwasser verläuft. Aus dieser Abbildung ist es klar, dass die Nickel(II)salze in ammoniakalischer Lösung durch Einwirkung des Broms zu Nickel(IV)salze schon nach 1 Minute fast vollkommen oxydiert werden.

**3. Einfluss der Ammoniakwasserkonzentration.**—Abb. 3 stellt den Einfluss der Konzentration des Ammoniakwassers auf die Färbungsintensität der Harzphase dar. Wie man darin klar ersieht, übt der Überschuss freien Broms auf den Färbungsverlauf höchst schädlichen Einfluss aus. So ist es nötig, das Ammoniakwasser in solch einem größeren Überschusse anzuwenden, dass die Bromfarbe von der Versuchslösung völlig verschwindet.

Wie es in dem Verlauf genannter Kurven deutlich zu ersehen ist, nimmt die Färbungsintensität der Harzphase mit steigender Konzentration des Ammoniakwassers allmählich ab (vgl. den Paragraph, „5. Einfluss der Salzkonzentration“). Im folgenden wurde lediglich 1N Ammoniakwasser angewandt.

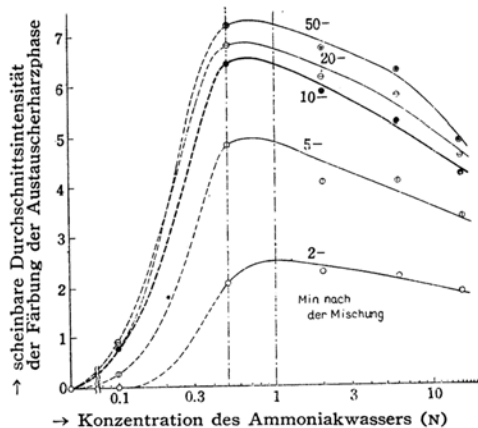


Abb. 3. Einfluss der Konzentration des benutzten Ammoniakwassers auf die scheinbare Färbungsintensität der Harzphase.

**4. Einfluss der Sorte sowie des Vernetzungsgrades der Harze.**—Aus dem in Abb. 4 dargestellten Färbungsverlauf wurde Dowex 1-X4 als das am besten geeignete Harz ausgewählt.

Dowex 2-X2 sowie Dowex 1-X2 färben sich etwas schwächer, und Dowex 1-X1 sowie -X8 beträchtlich schwächer. Schwachbasische Harze, Amberlite IR-45 sowie XE-114, waren dabei nicht zweckmässig.

**5. Einfluss der Salzkonzentration.**—Mit steigender Salzkonzentration der Probelösung wird die Rosafärbung der Harzphase bedeutend geschwächt. Wie in den Kurven in Abb. 5 klar gezeigt wird, nimmt die scheinbare Färbungsintensität der Harzphase dann rasch ab, wenn die Salzkonzentration der Probelösung höher als

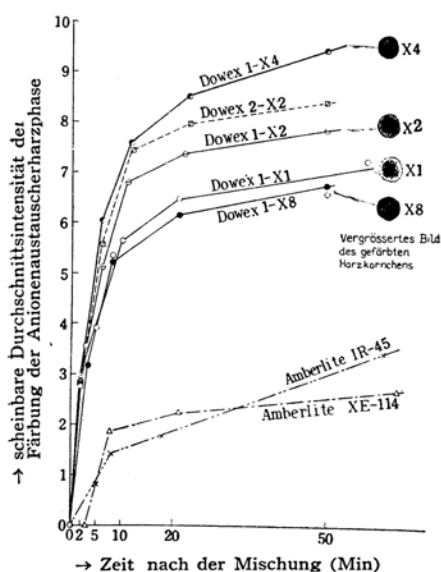


Abb. 4. Abhängigkeit der Färbungsintensität von Sorten der Harze (RCI-Form)

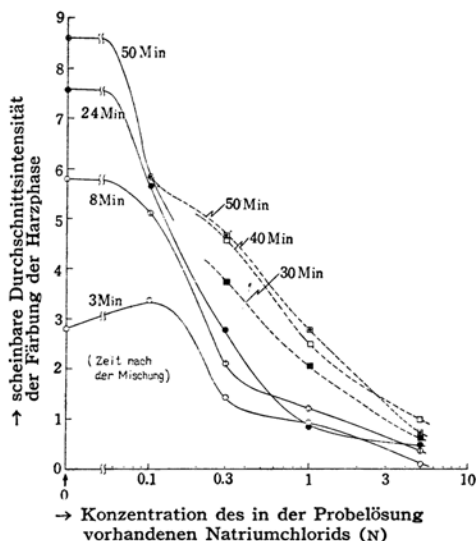


Abb. 5. Einfluss der Konzentration des in der Probeflösung vorhandenen Neutralsalzes auf die scheinbare Färbungsintensität der Harzphase.

TABELLE I

EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleitstoffe	benutzter Verbindungstypus	Farbton der Harzphase*	Menge der Begleitstoffe	nachweisbare Nickelmenge	Grenzverhältnis	Bemerkungen**
V(V)	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	farblos	18 r	0.018 r	$1 : 1 \times 10^3$	a, $V \leq 0.05\text{proz.}$
Cr(III)	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	grau	64 r	0.035 r	$1 : 1.8 \times 10^3$	b
Mn(II)	$\text{MnSO}_4$	farblos	32 r	0.021 r	$1 : 1.5 \times 10^3$	$\text{Mn} \leq 0.1\text{proz.}$
Fe(III)	$\text{FeCl}_3$	farblos	13 r	0.12 r	$1 : 1.1 \times 10^2$	—
Fe(II)	Mohrsches Salz	farblos	8 r	0.14 r	$1 : 5.7 \times 10$	c
Co(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	farblos	118 r	0.053 r	$1 : 2.3 \times 10^3$	a
Cu(II)	$\text{CuSO}_4$	sehr hell braun	36 r	0.018 r	$1 : 2 \times 10^3$	$\text{Cu} \leq 0.1\text{proz.}$
Zn(II)	$\text{ZnSO}_4$	farblos	270 r	0.035 r	$1 : 7.7 \times 10^3$	a
Cd(II)	$\text{CdSO}_4$	farblos	18 r	0.021 r	$1 : 8.5 \times 10^2$	$\text{Cd} \leq 0.1\text{proz.}$
Hg(II)	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	beinahe farblos	34 r	0.016 r	$1 : 2.2 \times 10^3$	a
Cr(VI)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	zitronengelb	32 r	0.035 r	$1 : 9 \times 10^2$	d, $\text{Cr} \leq 0.1\text{proz.}$
Mo(VI)	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	farblos	330 r	0.062 r	$1 : 5.3 \times 10^3$	—
W(VI)	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	farblos	330 r	0.035 r	$1 : 9.4 \times 10^3$	—
U(VI)	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	lebhaft gelb	270 r	0.062 r	$1 : 4.4 \times 10^3$	b
Pb(II)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	farblos	170 r	0.035 r	$1 : 4.8 \times 10^3$	—
Al(III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	farblos	70 r	0.12 r	$1 : 5.7 \times 10^2$	a
$\text{F}^-$	KF	farblos	170 r	0.021 r	$1 : 8 \times 10^3$	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	Zitronensaures Ammonium	farblos	430 r	0.13 r	$1 : 3.3 \times 10^3$	—
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	Seignettesalz	farblos	770 r	0.028 r	$1 : 2.7 \times 10^4$	—
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalsaures Ammonium	farblos	495 r	0.09 r	$1 : 5.7 \times 10^3$	—

\* Der Farbton hervorgerufen durch nur die Begleitstoffe:

\*\* a: 6N Ammoniakwasser (1 Tropfen) wurde angewandt.

b: 15N Ammoniakwasser (1 Tropfen) wurde angewandt.

c: Hierbei wurde überschüssiges Bromwasser angewandt, um alle gebildete Eisen(II)-hydroxyd zum Eisen(III)hydroxyd völlig zu oxydieren.

d: Neben Blindversuche wurde der Nachweis durchgeführt.

0.1N ist. Diese Tatsache ist der einzige Fehler vorliegender Nachweismethode. Jedoch, durch Verdünnung der Probelösung mit etwa 1 ccm destillierten Wassers, ist dieser Nachteil bis zu einem gewissen Grade zu vermeiden, wie die gestrichelten Kurven der genannten Abbildung zeigen. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, die Salzkonzentration der Versuchslösung niedriger als 0.3N zu halten.

**6. Bedingungen höchster Empfindlichkeit.**— So wurde das beste Verfahren wie folgt vollkommen festgestellt:

„Auf einer weissen Tüpfelplatte versetzt man je einen Tropfen von Probelösung, 1N Ammoniakwasser und 0.3prozentigem Bromwasser miteinander. Wenn die Salzkonzentration der Probelösung höher als 0.3N liegt, so empfiehlt es sich, noch etwa 1 ccm destillierten Wassers zuzugeben. Nach zwei bis fünf Minuten langem Stehen fügt man dazu einen Tropfen (etwa 0.015 ccm mit Kapillarpipette) einprozentiger alkoholischer Dimethylglyoximlösung und einige Körnchen starkbasischen sowie farblosen Anionenaustauscherharzes, Dowex 1-X4 (RCI-Form), und danach rührt man dieses Gemisch mit einem Glasstäbchen gründlich um. Etwa zwanzig Minuten nach der Mischung beobachtet man, mit einer Lupe, eine in der Harzphase entstandene Orangerosa- bzw. Orangebraunrosafärbung.“

#### Bestimmung der Erfassungsgrenze

Aus dem Verlauf der Kurven in Abb. 6 wurde die Erfassungsgrenze vorliegender Nachweisreaktion als 0.0117 r Nickel(II) unter Grenzkonzentration  $1:3.8 \times 10^6$  eindeutig bestimmt.

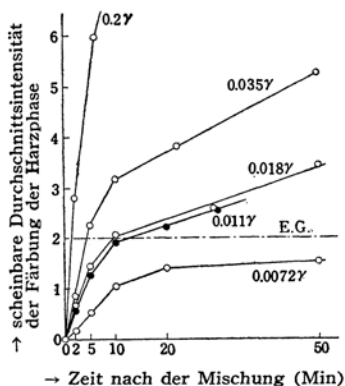


Abb. 6. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

#### Einflüsse der Begleitstoffe

Tabelle I stellt die Einflüsse verschiedenartiger fremder Ionen auf die vorliegende Nachweisreaktion zusammenfassend dar. Wie es klar zu ersehen ist, stört nur Eisen(III)- und Eisen(II)-salze beträchtlich den genannten Nachweis\*<sup>6</sup>.

#### Zusammenfassung

1. Durch einfache Anwendung der farblosen starkbasischen Anionenaustauscherharze zur Farbenreaktion zwischen Nickelsalzen und Dimethylglyoxim bei Anwesenheit des Bromwassers steigt die Empfindlichkeit der genannten Reaktion beträchtlich an.

2. Die besten Experimentalbedingungen werden durch gründliche Untersuchung der verschiedenen Faktoren, wie Konzentration der Reagenzien, Harzart, Salzkonzentration der Probelösung, usw., vollkommen festgestellt. Der etwas grössere Einfluss der Neutralsalzkonzentration der Probelösung zur Reaktionsempfindlichkeit ist der einzige Nachteil von der hier vorgeschlagenen Nachweismethode.

3. Die Einflüsse der verschiedenartigen Begleitstoffe werden auch ausführlich untersucht. Eisen(III)- und Eisen(II)-salze stören den Nachweis.

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

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

\*<sup>6</sup> Über das raffinierte mikrochemische Verfahren zur Trennung verschiedenartiger Übergangselemente mit einer Mikrosäule des Anionenaustauscherharzes, wird der Verfasser später in der nächsten Mitteilung genau diskutieren.