

*Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. XII.
Über den Nachweis in Tausendstelgammamenge vorhandenen
Nickels mit Rubeanolwasserstoffsäure¹⁾*

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 2. November, 1956)

Einleitung

Zur qualitativen Mikroanalyse von den Ultramikroproben wie kosmischen Stauben, ist es wünschenswert, die möglichst empfindlichen Nachweismethoden anzuwenden, mit denen man selbst Tausendstelgammastoffmengen leicht prüfen kann.

In einer Reihe nachfolgender Mitteilungen unternimmt der Verfasser, mit den wohlbekannten, empfindlichen Reaktionen noch weit empfindlichere Nachweismethoden festzustellen.

In vorliegender Arbeit wurde in erster Linie eine ausserordentlich empfindliche Nachweismethode für Spurmengen des Nickels mit der Rubeanolwasserstoffsäure (Dithioxamid)²⁾, durch Anwendung der farblosen und starksauren Kationenaustauscherharze festgestellt. Diese Methode beruht auf der Niederschlagbildung an der Grenzflächen zwischen Harz- und Lösungssphase, wie der Verfasser schon darüber genau mitgeteilt hat^{3),4)}. Die in der Probelösung vorhandenen Nickelionen lassen sich vorher als komplexe Hexaminokationen in die Kationenaustauscherharzphase sehr stark adsorbieren⁵⁾, und durch Zusatz der Rubeanolwasserstoffsäurelösung entsteht ein dichter intensiv blauvioletter Niederschlag von Nickelkomplexe des Reagens gerade an der Grenzfläche zweier Phasen^{*1}, wobei sich infolgedessen die Reaktionsempfindlichkeit bemerkenswert erhöht.

Man kann auch die Begleitionen wie Kupfer(II) oder Kobalt(II), die auch gleichfalls mit dem genannten Reagens die stark sich färbenden stabilen Chelatverbindungen bilden und infolgedessen den gegenwärtigen Nachweis stark stören, durch Anwendung der Mikrosäule⁶⁾ starkbasischen Anionenaustauscherharzes aus einer stark salzauren Lösung als Chlorkomplex-anionen⁷⁾ vollkommen beseitigen.

Die in der gegenwärtigen Untersuchung benutzten Kationenaustauscherharze

Vier Arten farbloser und starksaurer Kationenaustauscherharze von verschiedenen Vernetzungsgraden, „1proz. DVB“, „2.5proz. DVB“, Dowex 50W-X8 und „20proz. DVB“, und ein weisses und schwachsauriges Harz, Amberlite IRC-50, wurden in der HR-Form angewandt⁸⁾.

Versuchsanordnung

Man versetzt auf einer weissen Tüpfelplatte einige Körnchen des farblosen Kationenaustauscherharzes mit je einem Tropfen der Probelösung und des Ammoniakwassers, und lässt sie eine Weile stehen. Dann fügt man dazu einen Tropfen verdünnter alkoholischer Lösung der Rubeanolwasserstoffsäure und lässt sie nochmals einige Minuten stehen. Selbst bei Anwesenheit von Spurmengen des Nickels entsteht eine deutliche Violett- bzw. Violettblaufärbung, wenn die Probelösung keine Kupfer- und Kobaltsalze enthält^{*2}.

Massflüssigkeit und Reagenzien

1. Massflüssigkeit.—Aus derselben Stammlösung wie der in vorhergehender Mitteilung¹⁾ wurde eine Reihe der Massflüssigkeit des Nickels durch Verdünnung mit 0.01 n Salzsäure hergestellt. Alle folgenden Untersuchungen über die besten Experimentalbedingungen wurden mit einer 0.01 n-salzauren Lösung ausgeführt, deren 1 ccm genau 2.60 γ von Nickel enthielt.

2. Reagenzien.—(1) Alkoholische Stammlösung der Rubeanolwasserstoffsäure: Man zerreibt

1) Die elfte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin, **30**, 93 (1954).

2) Vgl. F. Feigl, „Spot Tests. I. Inorganic Applications.“ übersetzt von R. E. Oesper, 4. engl. Aufl., Amsterdam (1954), S. 145.

3) M. Fujimoto, Dieses Bulletin, **29**, 646 (1956).

4) M. Fujimoto, Dieses Bulletin, **30**, 87 (1957).

5) M. Honda, *Japan Analyst.* **3**, 132 (1954).

*1 Das Reagens wird von starkbasischen Anionenaustauscherharzen stark adsorbiert, aber diese waren hier nicht gut anzuwenden, denn nicht nur die stark gelbe Färbung der das Reagens adsorbierenden Harzkörnchen macht die Unterscheidbarkeit der Reaktion sehr schwierig, sondern auch der Niederschlag entsteht, statt an der Grenzfläche, anscheinend nur in der ganzen Lösungssphase.

6) M. Fujimoto, Dieses Bulletin, **29**, 595 (1956).

7) K. A. Kraus und G. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953).

8) M. Fujimoto, Dieses Bulletin, **29**, 600 (1956).

*2 Über die Trennung dieser störenden Kationen, vergleiche S. 277 ff.

gründlich 0.1 g von Kristallchen der extrareinen Rubeanwasserstoffsaure („Wako“ zur Analyse) mit einem Glasstab, und erwärmt sie dann mit 20ccm von 99prozentigem Äthylalkohol unter jeweiligem, lebhaftem Umrühren bei etwa 50°C. Das Reagens löst sich allmählich und geht in eine orangefarbene, kolloidale Lösung über. Nach der Abkühlung fügt man zu dieser Lösung einige Menge des Alkohols bis zu genau 20ccm. Die so erhaltene Reagenslösung hält gut, wenn man sie in einem wohl verstopfenden Gefäß im Dunkeln aufbewahrt.

(2) Ammoniakwasser: Kaufliches extrareines 15 N Ammoniakwasser wurde vorbereitet.

Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit^{*3}

1. Einfluss der Konzentration des angewandten Ammoniakwassers. — Zum gegenwärtigen Zwecke wurden Dowex 50W-X8 und 0.5prozentige Reagenslösung benutzt. Wie in Abb. 1 klar zu ersehen ist, sinkt die Intensität der Färbung an

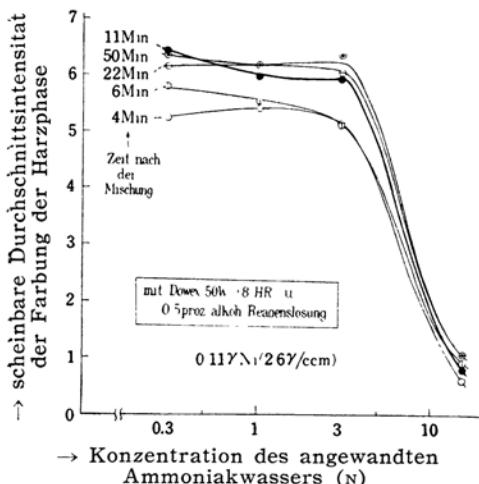


Abb. 1. Einfluss der Ammoniakwasserkonzentration.

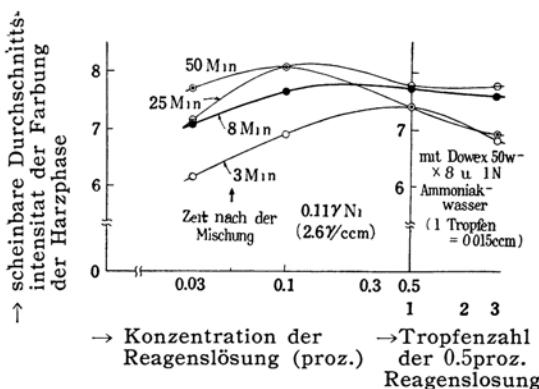


Abb. 2. Einfluss der Reagenskonzentration.

*3 In bezug auf die halbquantitative Darstellungsweise von der scheinbaren Durchschnittsintensität der Färbung, vergleiche M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 27, 347 (1954); 29, 567 (1956).

den Harzkörnchen erst nur stark ab, wenn die Konzentration des angewandten Ammoniakwassers höher als 3 N steigt. Im folgenden wurde daher 1 N Ammoniakwasser lediglich angewandt.

2. Einfluss der Konzentration der Reagenslösung. — Abb. 2 stellt den Einfluss der Reagenskonzentration auf die Färbungsintensität der Harzkörnchen, wobei Dowex 50W-X8 und 1 N Ammoniakwasser benutzt wurden. Mit 0.03prozentiger Lösung des Reagens ist die Färbung der Harzkörnchen etwas ungenügend und mit einer stärkeren als 0.5prozentigen Lösung sinkt sie allmählich mit der Zeit ab. Diese Entfärbungswirkung scheint mit dem steigenden Überschusse des Reagens zuzunehmen. So wählt man 0.1prozentige Reagenslösung als die am besten geeignete aus.

3. Einfluss der Harzart. — Die Resultate dafür werden in Abb. 3 zusammengestellt:

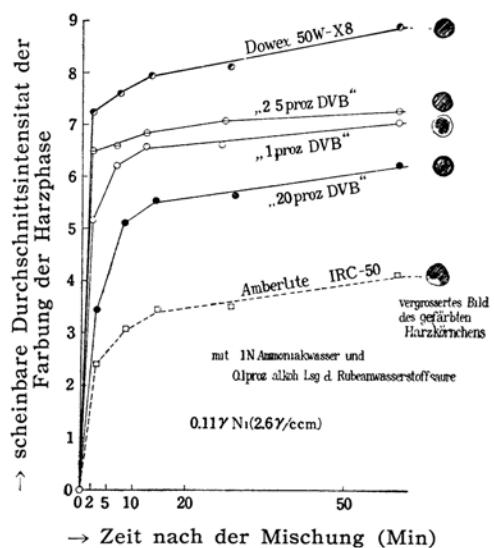


Abb. 3. Einfluss der Harzart.

Wie die genannte Abbildung uns zeigt, übt der Vernetzungsgrad des Harzes auf die Intensität sowie auf den Zustand der Färbung der Harzkörnchen einen beträchtlichen Einfluss aus. Diese Tatsache lässt sich dadurch erklären, dass die Affinität der Nickel(II)-amminkomplexe auf das Kationenaustauscherharz mit steigendem Vernetzungsgrad bedeutend zunimmt, und dass eine Art der Adsorption des Reagens ein wenig innerhalb der Harzkörnchen stattfindet, deren Ursachen bis jetzt nicht erklärlich ist. Man benutzt Dowex 50W-X8 (8prozentig vernetztes Harz) als die beste Harzprobe.

Es ist auch interessant, dass die Färbung der Harzphase sich hierbei schon 2 Min nach dem Zusatz des Reagens auf beinahe konstante Intensität erstreckt. Diese Tatsache bedeutet, dass das vorher in die Harzphase adsorbierte Nickel an der Grenzfläche zweier Phasen mit dem Reagens reagiert und, infolge der Entstehung der dicken Niederschlagschicht, keine Nickelionen sich weiter in die Harzphase adsorbieren lassen.

4. Einfluss der Salzkonzentration der Probelösung. — Wegen der beträchtlich starken Affinität der komplexen Nickel(II)-amminkationen auf die Kationenaustauscherharze⁵⁾ wird die Färbungsintensität der Harzphase von der Salzkonzentration der Versuchslösung nur geringfügig

beeinflusst (vgl. Abb. 4). Es ist aber wünschenswert, wenn möglich, mit der Probelösung, deren Salzkonzentration niedriger als 1 N reguliert wird, den Nachweis auszuführen.

5. Einfluss der Eintauchdauer der Harzkörnchen in der ammoniakalischen Probelösung. — Versuchsweise wurde der genannte Einfluss untersucht. Wie der Verlauf der Kurven von Abb. 5 zeigt, verstärkt sich die Färbung der Harzkörnchen allmählich mit der Eintauchdauer in der ammoniakalischen Probelösung. Soweit es die Umstände erlauben, empfiehlt es sich, die Harzkörnchen möglichst lang in der ammoniakalischen Probelösung einzutauchen, aber, vom praktischen Standpunkt aus, sei das 5 Min lange Eintauchen der Harzkörnchen in die Versuchslösung genügend.

6. Bedingungen höchster Empfindlichkeit. — Das folgende beste Verfahren wurde aus der obigen Untersuchungen genau festgestellt:

„Man versetzt auf einer weissen Tüpfelplatte einige Körnchen des farblosen, starksaureren und mittelmässig vernetzten Kationenaustauscherharzes wie Dowex 50W-X8 mit je einem Tropfen der Probelösung und 1 N Ammoniakwassers, und lässt sie etwa 5 Min stehen. Wenn die Salzkonzentration der Probelösung sehr hoch ist, so empfiehlt es sich, diese durch Zusatz von destilliertem Wasser bis zu niedriger als 1 N zu verdünnen. Dann fügt man einen Tropfen 0.1prozentiger alkoholischer Lösung der Rubeanwasserstoffsäure dazu, und nach 2 oder 3 Min beobachtet man eine auf der Harzkörnchen entstandene Violett- bzw. Violettblaufärbung mit einer Lupe.“

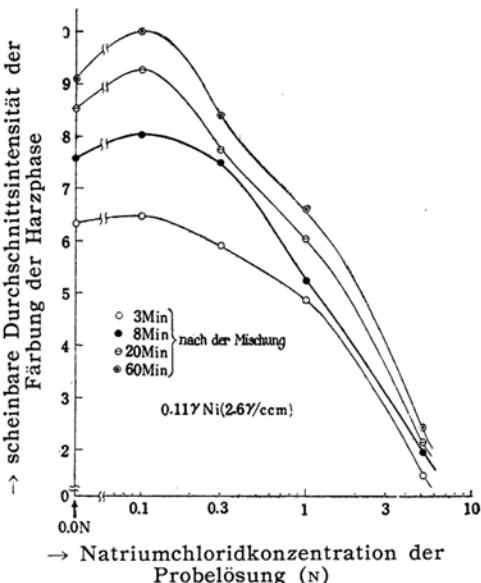


Abb. 4. Einfluss der Salzkonzentration.

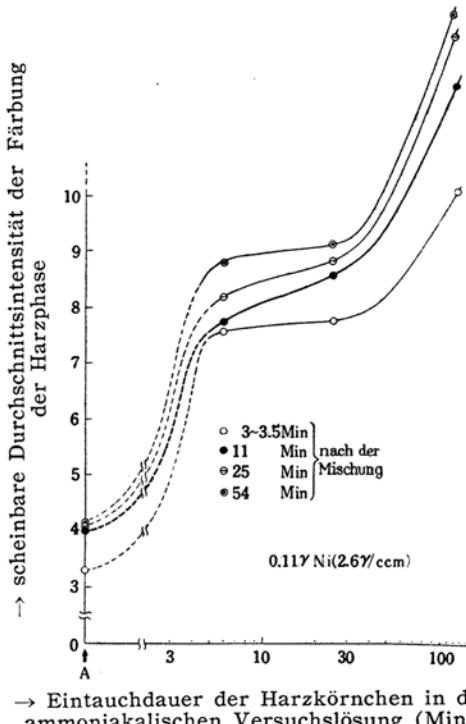


Abb. 5. Einfluss der Eintauchdauer der Harzkörnchen in der ammoniakalischen Versuchslösung auf die Färbungsintensität der Harzphase.

Bestimmung der Erfassungsgrenze

Wie aus dem Verlaufe der Kurven von Abb. 6 klar zu ersehen ist, ist die hier festgestellte neue Nachweismethode außerordentlich empfindlich; d. h. deren Erfassungsgrenze ist so klein wie 0.0021 γ Nickel unter Grenzkonzentration 1 : 1.9 × 10⁻⁷. Diese Menge entspricht 0.02prozentigem Nickelgehalt in 10 γ Probe.

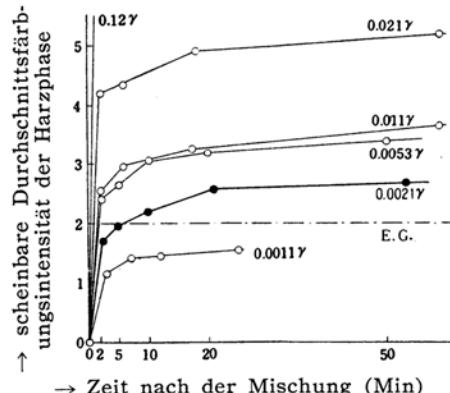


Abb. 6. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

Einflüsse der Begleitionen

Die Ergebnisse dafür wurden in Tabelle I gesamt dargestellt:

TABELLE I
EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleit-stoffe	benutzter Verbindungs-typus	Farbton der Harzphase*	Menge der Begleitstoffe	nachweisbare Nickelmenge	Grenz-verhältnis	Bemerkungen**
Ti(IV)	TiOSO ₄	bräunlich gelb	100 γ	0.0042 γ	1 : 2.4 × 10 ⁴	—
V(V)	NH ₄ VO ₃	gräulich hellgrün	59 γ	0.0074 γ	1 : 8 × 10 ³	—
Cr(III)	KCr(SO ₄) ₂	grasgrün	2 γ	0.011 γ	1 : 1.9 × 10 ²	Cr(III) ≤ 0.005 proz.
Mn(II)	MnSO ₄	beinahe farblos	320 γ	0.0042 γ	1 : 7.6 × 10 ⁴	—
Fe(III)	FeCl ₃	farblos	20 γ	0.011 γ	1 : 1.9 × 10 ³	a, b, Fe(III) ≤ 0.05 proz.
"	"	farblos	2000 γ	0.0042 γ	1 : 4.7 × 10 ⁵	c
Co(II)	Co(NO ₃) ₂	gelbbraun	0.05 γ	0.018 γ	1 : 2.8	Co(II) ≤ 0.0002 proz.
"	"	farblos	424 γ	0.0044 γ	1 : 9.6 × 10 ⁴	c
Cu(II)	CuSO ₄	schmutzig dunkelgrün	0.1 γ	0.011 γ	1 : 9	Cu(II) ≤ 0.0005 proz.
"	"	farblos	1600 γ	0.0042 γ	1 : 3.8 × 10 ⁵	c
Zn(II)	ZnSO ₄	hellgrau	96 γ	0.0042 γ	1 : 2.3 × 10 ⁴	Zn ≤ 0.3 proz.
Cd(II)	CdSO ₄	farblos	160 γ	0.0042 γ	1 : 3.7 × 10 ⁴	Cd ≤ 0.5 proz.
Hg(II)	Hg(NO ₃) ₂	farblos	27 γ	0.007 γ	1 : 3.9 × 10 ³	Hg ≤ 0.1 proz.
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	hellgelb	360 γ	0.0021 γ	1 : 1.7 × 10 ⁵	—
Mo(VI)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	hellgrau	390 γ	0.0042 γ	1 : 9.2 × 10 ⁴	—
W(VI)	Na ₂ WO ₄	farblos	76 γ	0.0021 γ	1 : 3.6 × 10 ⁴	W ≤ 0.2 proz.
U(VI)	(UO ₂) ₂ (CH ₃ CO ₂) ₂	lebhaft zitronengelb	320 γ	0.0042 γ	1 : 7.6 × 10 ⁴	a
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	hellbraun	25 γ	0.011 γ	1 : 2.4 × 10 ³	Pb ≤ 0.06 proz.
Bi(III)	Bi(NO ₃) ₃	hellbraun	360 γ	0.0021 γ	1 : 1.7 × 10 ⁵	a
Sb(III)	SbCl ₃	farblos	32 γ	0.0048 γ	1 : 6.7 × 10 ³	—
Sn(IV)	SnCl ₄	farblos	72 γ	0.0021 γ	1 : 3.4 × 10 ⁴	Sn ≤ 0.2 proz.
Al(III)	Al(NO ₃) ₃	farblos	270 γ	0.011 γ	1 : 2.5 × 10 ⁴	—
F ⁻	KF	farblos	2800 γ	0.0021 γ	1 : 1.4 × 10 ⁶	—
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	farblos	640 γ	0.007 γ	1 : 9 × 10 ⁴	—
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalsäures Ammonium	farblos	450 γ	0.0021 γ	1 : 2.2 × 10 ⁵	—
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	Seignettesalz	farblos	840 γ	0.0042 γ	1 : 2.0 × 10 ⁵	—
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	Zitronensaures Ammonium	hellgrau?	1100 γ	0.007 γ	1 : 1.6 × 10 ⁵	—

* Farbton hervorgerufen nur durch die Begleitstoffe.

** a: Ein Blindversuch wurde hier nebeneinander durchgeführt.

b: Die Harzkörnchen wurden von orangebraunem Niederschlag bedeckt.

c: Nach dem Zusatze konzentrierter Salzsäure wurde die Probelösung in eine Mikrosäule starbasischen Anionenaustauscherharzes durchgelassen, um diese Begleitstoffe völlig zu beseitigen.

Chrom(III)-, Eisen(III)-, Kobalt(II)-, Kupfer(II)-, Blei(II)- und Antimon(III)-salze stören den Nachweis beträchtlich. Die Störung des Chroms(III) kann man durch Oxydation zur Chromate oder Bichromate⁹⁾ leicht beseitigen. Der höchst schädliche Einfluss der Eisen(III)-, Kobalt(II)- und Kupfer(II)-salze wurde in solcher Weise wie es im nachfolgenden Abschnitt genau beschrieben wird, leicht beseitigt.

Trennung der Eisen(III)-, Kobalt(II)- und Kupfer(II)-salze als Chlorkomplexanionen durch Anwendung der Mikrosäule des starkbasischen Anionenaustauscherharzes

Da hier nur die Nickelsalze sich gar nicht aus-

der stark salzauren Lösung von starkbasischen Anionenaustauscherharzen adsorbieren lassen, kann man die höchst schädliche Störung der Übergangselemente wie Eisen(III), Kobalt(II), oder Kupfer(II) durch chromatographische Anwendung der Mikrosäule des starkbasischen und fein pulverisierten Anionenaustauscherharzes wie folgt völlig beseitigen.

Man stellt mit geringer Menge des starkbasischen Anionenaustauscherharzes, Dowex 1-X10 (RC1-Form, 100 bis 200 Maschen), eine kleine Harzsäule (0.3 cm Durchmesser und etwa 3 cm Länge)*⁴ auf⁶, und man reguliert vorher die Bedingungen des Harzes, indem man durch die Säule etwa zehn Tropfen 12 n Salzsäure (zur Analyse; u. dgl.) durchlaufen lässt. Man bringt

9) In bezug auf das mikrochemische Oxydationsverfahren für Chrom(III)-salze, vergleiche M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 27, 347 (1954).

*⁴ Sie entspricht der Austauschkapazität von etwa 0.4 Milliäquivalente der Anionen.

danach einige Tropfen der Probelösung auf das Ende eines Blattes Objektglases und unter Umschütteln erhitzt sie allmählich über einem Mikrobrenner¹⁰⁾ bis zum beinahen Trocknen. Dann extrahiert man diesen Rückstand mit zwei oder drei Tropfen 12 n Salzsäure, und mit einer kleinen Kapillarpipette (1 Tropfen=0.02ccm) fügt man diese stark salzaure Lösung auf die oben genannte Mikroharzsäule stückweise hinzu (etwa 0.01 ccm/Min). Man sammelt das hier erhaltene Eluat in einer Vertiefung der Tüpfelplatte an. Die in der Probelösung vorhandenen Eisen(III)-, Kobalt(II)- und Kupfer(II)-salze werden nach der genannten Reihenfolge, von dem oberen Ende der Harzsäule nach unten, als chromgelbe, grünblaue und orangegelbe Bänder adsorbiert. Schliesslich drängt man mit etwa 0.2 ccm 12 n Salzsäure nur das Nickel(II) aus der Säule heraus, dann erwärmt man eine Weile die obige Tüpfelplatte auf einem Wasserbade, um die überschüssige Salzsäure verdampfen zu lassen, und versetzt den hier erhaltenen Rückstand mit zwei Tropfen heissen destillierten Wassers. Nach der Abkühlung kann man den Nachweis des Nickels mit dieser wässrigen Lösung ohne Störung durchführen. Die gebrauchte Harzsäule wird zuerst mit 1 ccm 0.5 n Salzsäure in die RCl-Form zurückgeführt und dann mit Wasser völlig gewaschen. Man kann auch die Zinn(IV)-, Antimon(III)-, Zink- und Quecksilber(II)-salze usw. in oben erwähnter Weise völlig beseitigen.

Zusammenfassung

1. Die farblosen, starksauren und mittelmässig vernetzten Kationenaustauscherharze werden zur wohlbekannten Niederschlagbildungsreaktion zwischen den Nickelsalzen und der Rubeanolwasserstoff-

säure angewandt, und eine ausserordentlich empfindliche Nachweismethode wird neu und gründlich durch Beschränkung der Fällungsstelle an der Grenzfläche zwischen Harz und Lösungsphase festgestellt.

2. Die besten Experimentalbedingungen für obengenannte Nachweismethode werden genau bestimmt durch ausführliche Untersuchung über die verschiedenen Faktoren, wie die Konzentration des Ammoniakwassers und des Reagens, Sorte- und Vernetzungsgrad der Harze, Salzkonzentration an der Probelösung, Ein tauchdauer der Harzkörnchen in der ammoniakalischen Probelösung, u. s. w..

3. Die Einflüsse verschiedenartiger fremder Ionen werden ausführlich untersucht und die schädliche Störung der Eisen(III)-, Kobalt(II)- und Kupfer(II)-salze wird durch chromatographische Anwendung der Mikrosäule starkbasischen Anionenaustauscherharzes raffiniert beseitigt.

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

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

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

10) A. A. Benedetti-Pichler, „Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis,“ 1. Aufl., New York (1942), S. 8.