

*Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. XIII.
Über den Nachweis in Tausendstelgammamenge vorhandenen
Kobalts mit Nitroso-R-salze¹⁾*

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 5. November, 1956)

Einleitung

Bei der vorliegenden Arbeit, stellte der Verfasser über die für Kobalt ausserordentlich empfindlichen Nachweismethoden Untersuchungen an.

Es wurde das Nitroso-R-salz (1-Nitroso-

2-Oxynaphthalin-3, 6-Disulfonsaures Natrium)²⁾ als ein Vertreter der auf Kobalt

1) Die zwölfte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 30, 274 (1957).

2) Vgl., z. B., I. Mellan, „Organic Reagents in Inorganic Analysis“, Philadelphia, (1941), S. 332, sowie E. B. Sandell, „Colorimetric Determination of Traces of Metals“, 2. Aufl., (1950) New York, S. 274.

sehr empfindlich einwirkenden Reagenzien angewandt. Die stark sich färbenden Chelatanionen, die das Nitroso-R-salz, unter geeignetem pH-Werte der Versuchslösung, mit den Kobalt(II)-salzen bildet, werden von den farblosen und starkbasischen Anionenaustauscherharzen so stark adsorbiert, dass die Intensität der in der Harzphase entstandene intensive Rotfärbung gar nicht von der Salzkonzentration der Probelösung beeinflusst wird. Die Färbung der Harzphase ist infolgedessen entschieden stärker als die der Lösungsphase und die Reaktionsempfindlichkeit wird auffallend erhöht.

Die Reagensanionen werden dabei von den genannten Harzen gleichfalls stark adsorbiert und färben diese Phase lebhaft grünlich gelb. Wegen dieses intensiven grüngelben Hintergrundes vom Reagens wird der Nachweis besonders dann beträchtlich unsicher, wenn es sich um eine sehr geringe Menge des Kobalts handelt. Dieser Nachteil wurde jedoch dadurch leicht überwunden, dass man die Harzkörnchen, nach der Bildung betreffender Chelatanionen in der Harzphase, mit verdünnter Salpetersäure eine Weile kocht und dadurch nur das überschüssige Reagens vollständig zersetzt. Dieses Verfahren ist nicht nur zur Erhöhung der Reaktionsempfindlichkeit sehr geeignet, sondern auch zur Beseitigung der Störung von verschiedenartigen fremden Kationen wie Nickel(II), Kupfer(II) usw., die gleichfalls mit dem genannten Reagens die stark sich färbenden Chelatanionen bilden.

Massflüssigkeit und Reagenzien

1. Massflüssigkeit.—Man stellte eine Stammlösung des Kobalts dar, indem man das nickel- und eisenfreie Kobalt(II)-nitrat in 0.01N Salpetersäure eintrug. 1 ccm dieser Stammlösung enthielt genau 5.74 mg von Kobalt*¹. Eine Reihe der Massflüssigkeiten des Kobalts wurde aus dieser Stammlösung durch Verdünnung mit 0.01N Salpetersäure hergestellt. Alle folgende Untersuchungen über das beste Verfahren wurden mit einer 0.01N-salpetersauren Lösung ausgeführt, deren 1 ccm genau 5.74 γ von Kobalt enthielt.

2. Anionenaustauscherharze.—Um den Einfluss der Vernetzungsgrade der Harze auf die Färbungsintensität der Harzphase miteinander zu vergleichen, wurden hier die käuflichen, farblosen und starkbasischen Harze, Dowex 1-X1, -X2, -X4 und -X8, in der RCl-Form angewandt. Überdies wurde ein beinahe farbloses und mittel-

starkbasisches Harz, Amberlite XE-114 (RCl-Form), ebenfalls angewandt.

3. Reagenzien.—(1) 2prozentige wässrige Stammlösung des Nitroso-R-salzes: Man löst 0.4 g des käuflichen extrareinen Nitroso-R-salzes (zur Analyse) in eine kleine Menge destillierten Wassers auf und verdünnt diese mit destilliertem Wasser genau zu 20 ccm.

(2) 4N wässrige Lösung des Natriumacetats als Pufferlösung: Aus dem extrareinen Reagens (zur Analyse) stellt man diese Stammlösung her. Deren pH-Wert war genau 8.20.

(3) 2N Salpetersäure.—Aus der käuflichen, extrareinen Salpetersäure bereitet man diese Lösung vor.

Bestimmung der Experimentalbedingungen höchster Empfindlichkeit*²

1. Einfluss der Ordnung der Versetzung von Reagenzien und Probelösung.—Auf dem in Tabelle I beschriebenen Wege, wurde der Einfluss der Versetzungsordnung der Reagenzien usw. auf die Färbungsintensität der Harzphase untersucht, wobei Dowex 1-X1 (RCl-Form), 0.05prozentige Lösung des Nitroso-R-salzes und 4N Lösung des Natriumacetats als Pufferlösung angewandt wurden.

Wie Abb. 1 uns zeigt, üben die hier ausgewählten Faktoren auf die Färbungsintensität keinen

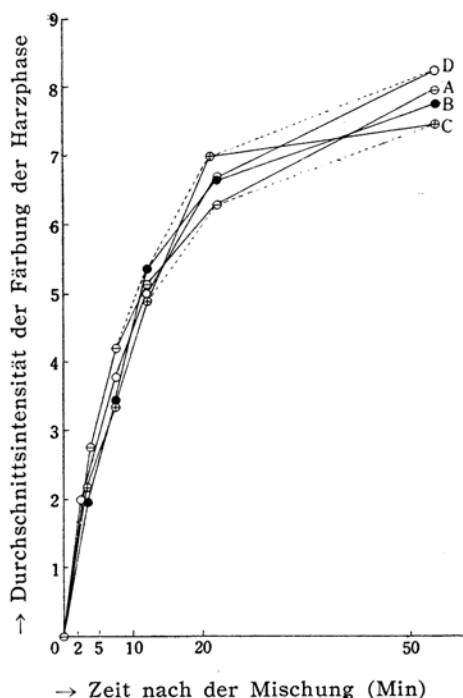


Abb. 1. Gegenüberstellung der verschiedenen Ordnung der Versetzung von Probe- und Reagenslösungen (Vgl. Tabelle I).

*¹ Die Menge des in der obengenannten Stammlösung vorhandenen Kobalts wurde durch komplexometrische Titration mit 0.01M Massflüssigkeit von Äthylendiamintetraessigsäurem Dinatrium und Murexid als Metallindikator genau bestimmt.

*² In bezug auf die schematische, halbquantitative Darstellungsweise von der scheinbaren Durchschnittsintensität der Färbung der Harzphase, vergleiche M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 27, 347 (1954); 29, 567 (1956).

TABELLE I
VERSCHIEDENE BEDINGUNGEN VON ABB. 1

Verfahren	Zeichen der Kurve	Inhaltsangabe des Verfahrens
A	⊖	RCI*+Probelsg.**—(5 Min)→+0.05proz. Lsg. des+4N Lsg. des Nitroso-R-salzes CH ₃ COONa
B	●	RCI+0.05proz. Lsg. des—(5 Min)→+4N Lsg. des+Probelsg. Nitroso-R-salzes CH ₃ COONa
C	⊕	RCI+4N Lsg. des—(5 Min)→+0.05proz. Lsg. des+Probelsg. CH ₃ COONa Nitroso-R-salzes
D	○	Probelsg.+0.05proz. Lsg. des—(5 Min)→+4N Lsg. des+RCI Nitroso-R-salzes CH ₃ COONa

* RCI bedeutet hier Dowex 1-X1 von RCI-Form.

** 1 Tropfen der obengenannten Probeflösung enthält 0.21 γ Kobalt (5.74 γ/ccm).

TABELLE II
EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleitstoffe	benutzter Verbindungstypus	Farbton der Harzphase*	Menge der Begleitstoffe	nachweisbare Kobaltmenge	Grenzverhältnis	Bemerkungen**
Ti(IV)	TiOSO ₄	sehr hell gelb	100 γ	0.0046 γ	1 : 2.2 × 10 ⁴	a
V(V)	NH ₄ VO ₃	sehr hell gelb	70 γ	0.0029 γ	1 : 2.4 × 10 ⁴	—
Cr(III)	KCr(SO ₄) ₂	farblos	350 γ	0.0029 γ	1 : 1.2 × 10 ⁵	b
Mn(II)	MnSO ₄	gelb	2600 γ	0.0029 γ	1 : 9 × 10 ⁵	—
Fe(III)	FeCl ₃	farblos	35 γ	0.0029 γ	1 : 1.2 × 10 ⁴	Fe(III) ≤ 0.1proz.
Fe(II)	Mohrsches Salz	farblos	350 γ	0.0029 γ	1 : 1.2 × 10 ⁵	b
Ni(II)	NiCl ₂	hellorange	300 γ	0.0057 γ	1 : 5.3 × 10 ⁴	b, c, d
Cu(II)	CuSO ₄	hellorange	320 γ	0.0046 γ	1 : 7.0 × 10 ⁴	b, c, d
Zn(II)	ZnSO ₄	hellbraun	270 γ	0.0076 γ	1 : 3.5 × 10 ⁴	—
Cd(II)	CdSO ₄	hellgelb	1600 γ	0.0046 γ	1 : 3.5 × 10 ⁵	—
Hg(II)	Hg(NO ₃) ₂	farblos	350 γ	0.0029 γ	1 : 1.2 × 10 ⁵	—
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	gelb	3.2 γ	0.0046 γ	1 : 7 × 10 ²	Cr(VI) ≤ 0.01proz.
"	"	hellgelb	320 γ	0.0046 γ	1 : 7 × 10 ⁴	e
Mo(VI)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	hellorange	67 γ	0.0057 γ	1 : 1.2 × 10 ⁴	d, Mo ≤ 0.2proz.
W(VI)	Na ₂ WO ₄	weiss***	330 γ	0.0046 γ	1 : 7.2 × 10 ⁴	—
U(VI)	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	farblos	350 γ	0.0029 γ	1 : 1.2 × 10 ⁵	—
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	hellorange	320 γ	0.0046 γ	1 : 7 × 10 ⁴	d
Sn(IV)	SnCl ₄	farblos	295 γ	0.0029 γ	1 : 1 × 10 ⁵	f
Ge(IV)	GeO ₂	hellgelb	25 γ	0.0029 γ	1 : 8.8 × 10 ³	d
Sb(III)	SbCl ₃	hellorange	320 γ	0.0048 γ	1 : 7 × 10 ⁴	a, b
Bi(III)	Bi(NO ₃) ₃	gelb	200 γ	0.011 γ	1 : 1.8 × 10 ⁴	Bi ≤ 1proz.
Al(III)	Al(NO ₃) ₃	farblos	350 γ	0.0029 γ	1 : 1.2 × 10 ⁵	Al ≤ 1proz.
HPO ₄ ²⁻	Na ₂ HPO ₄	hellgelb	1700 γ	0.0029 γ	1 : 6 × 10 ⁵	—
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalsäures Ammonium	sehr hell gelb	720 γ	0.0046 γ	1 : 1.6 × 10 ⁵	—
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	Seignettesalz	farblos	920 γ	0.0029 γ	1 : 3.2 × 10 ⁵	—
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	Zitronensäures Ammonium	farblos	1400 γ	0.0029 γ	1 : 4.8 × 10 ⁵	—

* Farbton der Harzphase hervorgerufen nur durch die Begleitstoffe.

** a: 2 bzw. 3 Tropfen der 4N Lösung des Natriumacetats wurden angewandt.

b: 2 bzw. 3 Tropfen der 2N Salpetersäure wurden hinzugefügt.

c: 0.5proz. Reagenslösung wurde angewandt.

d: Erst dann, wenn man neben Blindversuche miteinander durchführt, wurde die Anwesenheit des Kobalts nachgewiesen.

e: Durch eine Mikroharzsaule von Dowex 1-X4 (4 mm × 15 mm: RCI-Form) wurde eine grosse Menge der Chromate völlig beseitigt³⁾.

f: Gibt es Kobalt in der Probeflösung, so färben sich die Harzkörnchen intensiv gelb.

*** Die Harzkörnchen truben sich milchweiss.

Einfluss aus, und es scheint, dass das vorherige 5 Min lange Eintauchen der Harzkörnchen in die Reagenslösung usw. auf die Färbung der Harzphase gar nicht befördernd einwirkt. Aus diesem Grunde hat der Verfasser von nun an das Verfahren „B“ als geeignetstes solcher Verfahren ausgewählt und nach diesem alle folgende Vergleichen von verschiedenen Faktoren durchgeführt.

2. Einfluss der Konzentration der Reagenslösung.—Um den Einfluss des überschüssigen Reagens auf die Menge der in die Harzphase adsorbierten Chelatanionen zu erkennen, wurde eine Reihe der Versuche mit den Reagenslösungen von verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Wie in Abb. 2 klar zu ersehen ist, sinkt die Intensität der Färbung der Harzphase mit der steigenden Reagenzkonzentration stark ab, d. h., die Menge der in die Harzphase adsorbierten Chelatanionen wird von der Reagenzkonzentration beträchtlich beeinflusst. Infolgedessen wurde nur 0.05prozentige Lösung des Nitroso-R-salzes, in Betracht der Unterscheidbarkeit gegen den Blindversuch, angewandt.

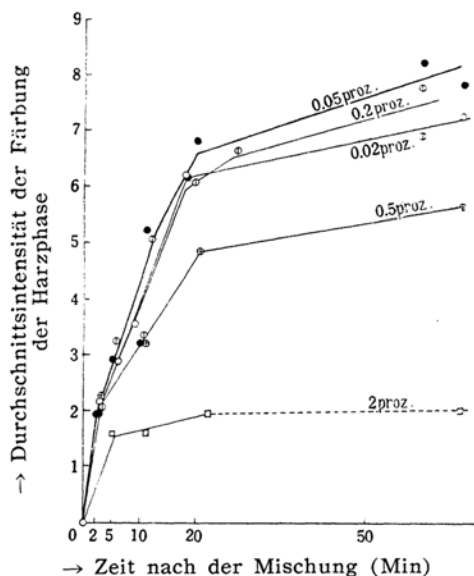


Abb. 2. Einfluss der Konzentration der Nitroso-R-salzlösung auf die Unterscheidbarkeit der Färbung der Harzphase nach dem Verfahren B von Abb. 1.

3. Einfluss der Konzentration der Natriumacetatlösung.—Wie Abb. 3 uns zeigt, übt die Konzentration des Natriumacetats als Pufferlösung auf die Färbungsintensität der Harzphase keinen Einfluss aus. Vom Standpunkt deren Pufferwirkung jedoch aus, empfiehlt es sich, mindestens 0.3 N Lösung des Acetats anzuwenden.

4. Einfluss der Harzart.—Die Färbungsintensität der Harzphase nimmt stark mit dem steigenden Vernetzungsgrade ab, wie man in Abb. 4 deutlich ersehen kann. Mittelstarkbasisches Harz, Amberlite XE-114, ist geeignet, wenn auch die Harzphase sich etwa langsam färbt. Ein

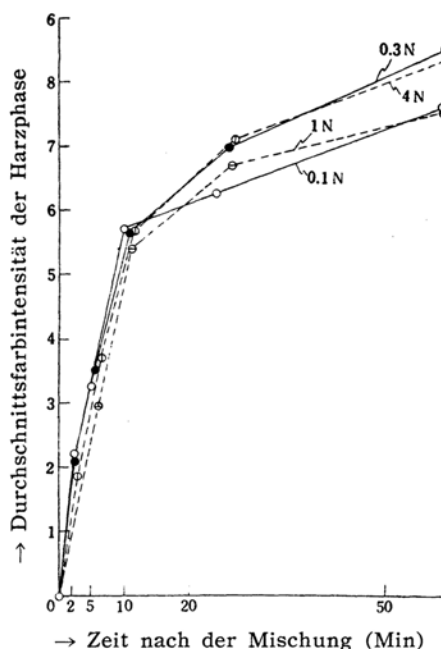


Abb. 3. Einfluss der Natriumacetatkonzentration auf die Färbungsintensität der Harzphase nach dem Verfahren „B“ in Abb. 1.

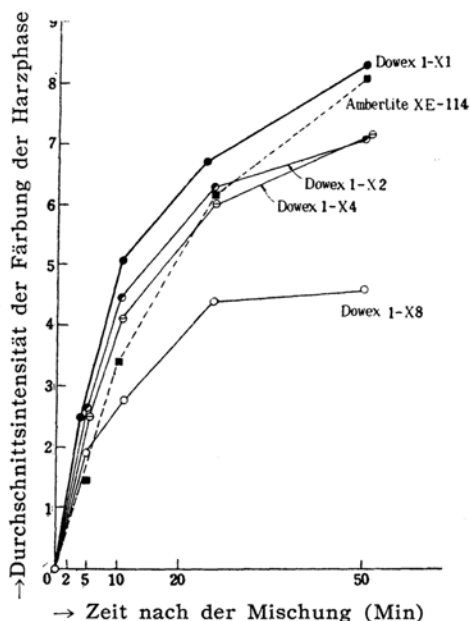


Abb. 4. Einfluss des Vernetzungsgrads der Harze auf die Färbungsintensität der Harzphase.

niedrig vernetztes Harz, Dowex 1-X1, wurde als das beste ausgewählt.

5. Einfluss der Salzkonzentration der Probe-lösung.—Wie bereits aus der Tatsache vom Abschnitt 3. leicht zu erwarten ist, wird die

Färbung der Harzphase durch Zusatz des Neutralsalzes wie Natriumchlorids gar nicht beeinflusst (vgl. die dicken, gestrichelten Linien von Abb. 5).

6. Ausgeprägte Erhöhung der Empfindlichkeit durch Zersetzung überschüssiges, in der Harzphase vorhandenes Reagens mit Salpetersäure.—Es wurde schon mitgeteilt, dass nur das Kobalt(II)-chelate durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure unverändert bleibt, während die Eisen(III)-, Nickel(II)- und Kupfer(II)-chelate durch diese Behandlung leicht zersetzt werden²⁾. Mit Rücksicht darauf, dass die Färbung der Harzphase von der Salzkonzentration der Probelösung kaum beeinflusst wird, untersuchte der Verfasser darüber, welchen Einfluss das genannte Verfahren auf die Färbung der Harzphase ausübt. Die Resultate werden in Abb. 6 zusammengestellt. Wenn das genannte Zersetzungsverfahren nicht angewandt wird, so färben sich die Harzkörnchen nach dem Verlauf der Kurve-A. Die Färbungsintensität der Harzphase nimmt dann merklich zu, wie in den Kurven-B und -C beschrieben, wenn man die Harzkörnchen 3 oder 8 Min nach der Bildung des Chelats in der Harzphase, mit einem Tropfen 2N Salpetersäure auf einem Wasserbad etwa 3 Min erhitzt. Die intensive, von überschüssigem Reagens hervorgerufene Grün-gelbfärbung der Harzphase verschwinden dabei vollständig. Die Kurve-D zeigt den Färbungsverlauf in dem Fall, wo man, erst nach dem Erhitzen des Gemisches der Probelösung, der Reagenslösung und der Pufferlösung mit einem Tropfen der 2N Salpetersäure, die Harzkörnchen hinzufügt. Von diesen Resultaten aus betrachtet, ist es wünschenswert, dass man, etwa 5 Min nach der Bildung des betreffenden Chelats in der Harzphase, das Reaktionsgemisch zusammen mit 2N Salpetersäure etwa 3 Min kocht.

7. Das empfehlenswerteste Verfahren.— Alles Obenerwähnte zusammengekommen, kann man wie folgt das beste Nachweisverfahren feststellen:—

„Auf einer weissen Tüpfelplatte versetzt man einige Körnchen des farblosen, starkbasischen und niedrig vernetzten Anionenaustauscherharzes wie Dowex 1-X1, mit je einem Tropfen 0.05prozentiger Lösung des Nitroso-Rsalzes, 0.3N Lösung des Natriumacetats und der Probelösung. Nach 5 Min langem Stehenlassen fügt man zu diesem Gemische einen Tropfen 2N Salpetersäure, erhitzt auf einem Wasserbad etwa 3 Min lang und lässt dieses abkühlen. Je nach dem Kobaltgehalt von der Probelösung, entsteht in der Harzphase eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung. Wenn die Menge des Kobalts sehr gering ist, so empfiehlt es sich, einen Blindversuch daneben durchzuführen.“

Bestimmung der Erfassungsgrenze

Die Resultate der für verschiedene Kobaltmengen ausgeführten Versuche werden in Abb. 7 zusammengestellt. Die Erfassungsgrenze ist 0.0029γ unter Grenzkonzentration $1:1.4 \times 10^7$. Diese entspricht etwa 0.03prozentigem Kobaltgehalt in 10γ Probe.

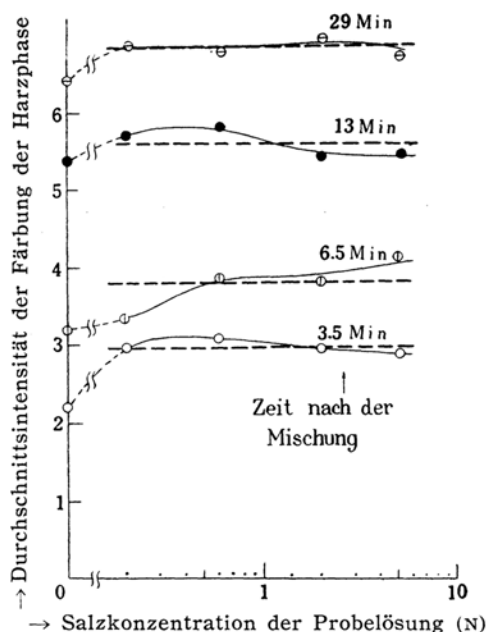


Abb. 5. Einfluss der Salzkonzentration der Probelösung auf die Färbungsintensität der Harzphase.

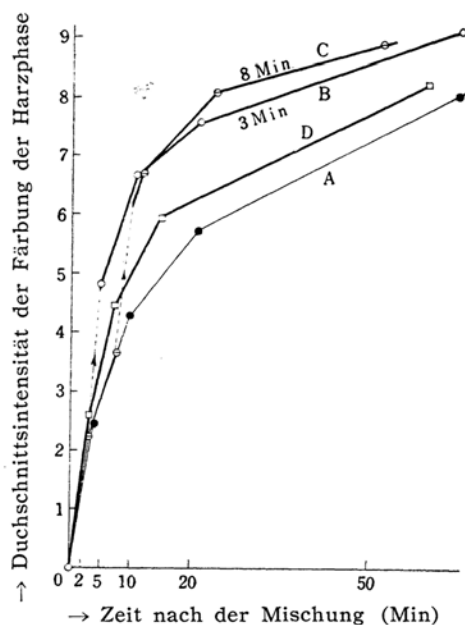


Abb. 6. Wirksamkeit des Zusatzes von Salpetersäure.

- bedeutet das 3 Min lange Erhitzen des Gemisches mit 1 Tropfen der 2N Salpetersäure bei 100°C
- ist der Verlauf vor dem Zusatz der 2N Salpetersäure
- ist der Verlauf nach dem Erhitzen mit der 2N Salpetersäure

Einflüsse der Begleitstoffe

Die Resultate stehen in Tabelle II (S. 280). Die Störung der Nickel(II)- und Kupfer(II)-salze wurde leicht durch Erhitzen mit überschüssiger 2 N Salpetersäure beseitigt. Nur die Eisen(III)-salze beeinträchtigen etwas den Nachweis. Die hier fest gestellte Nachweismethode ist daher entschieden spezifisch.

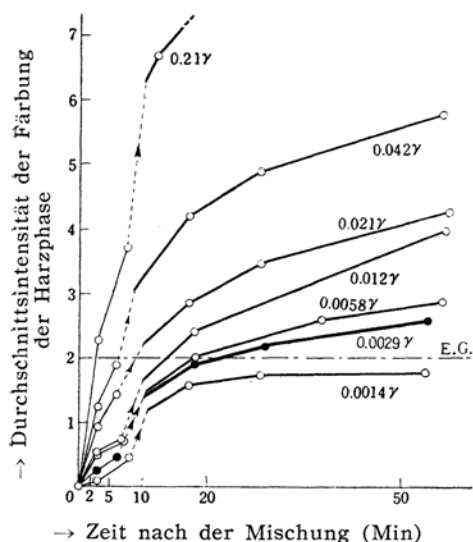


Abb. 7. Bestimmung der Erfassungsgrenze

In bezug auf die hier angewandten Zeichen, vergleiche Abb. 6.

Zusammenfassung

1. Die Empfindlichkeit der Farbenreaktion zwischen den Kobaltsalzen und dem Nitroso-R-salze wird durch einfache Anwendung farblosen, starkbasischen und niedrig vernetzten Anionenaustauscherharzes auffallend erhöht, womit eine neue und ausserordentlich empfindliche Tüpfelmethode zum Nachweis spurweise vorhandenen Kobalts ganzlich festgestellt wird.

2. In gleicher Weise, wie in den vorhergehenden Mitteilungen genau beschrieben, wird das empfehlenswerteste Verfahren genau festgestellt. Die Anwendung verdünnter Salpetersäure ist dabei sehr geeignet, nicht nur zur Erhöhung der Reaktionsempfindlichkeit, sondern auch zur Zersetzung der den Nachweis störenden, stark sich färbenden Chelate von Nickel(II), Kupfer(II) usw.

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

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