

*Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. XIV.
Über den Nachweis in Tausendstelgammamenge
vorhandenen Eisens mit 2,2'-Bipyridyl¹⁾*

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 5. November, 1956)

Einleitung

Es wurde in der vorliegenden Arbeit über eine empfindliche Farbenreaktion²⁾ zwischen den Eisen(II)-salzen und 2,2'-Bipyridyl untersucht. Die intensiv sich färbenden Eisen(II) - Bipyridylchelatkationen werden von den farblosen Kationenaustauscherharzen stark adsorbiert und

geben dieser Phase eine entschieden deutliche Rotfärbung, mit deren Hilfe man einen ausserordentlich empfindlichen Nachweis des Eisens ausführen kann.

Versuchsanordnung

Man bringt auf eine weisse Tüpfelplatte nacheinander einige Körnchen des farblosen Kationenaustauscherharzes, und je einen Tropfen der Probelösung, verdünnter Lösung des Hydroxylaminhydrochlorids und der des Natriumacetats als Pufferlösung und verdünnter alkoholischer Lösung des 2,2'-Bipyridyls, danach beobachtet

1) Die dreizehnte Mitteilung: M. Fujimoto, Dieses Bulletin, **30**, 278 (1957).

2) Vgl., z. B., M. L. Moss und M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 862 (1942).

man eine in der Harzphase entstandene Rotfärbung mit einer Lupe.

Massflüssigkeit und Reagenzien

1. Massflüssigkeit.—Aus derselben Stammlösung des Eisen(III)-chlorids wie der in der siebenten Mitteilung³⁾ wurde eine Reihe der Massflüssigkeit durch Verdünnung mit extrareiner 0.01N Salzsäure hergestellt. Bei den folgenden Vergleichen verschiedener Experimentalfaktoren wurde eine 0.01N-salzsäure Lösung angewandt, deren 1ccm genau 10 γ von Eisen(III) enthielt.

2. Kationenaustauscherharze.—Die farblosen und starksauren Harze von verschiedenen Vernetzungsgraden wurden angewandt, um den Einfluss des Vernetzungsgrades zu untersuchen. Diese sind „1proz. DVB“, „2.5proz. DVB“, Dowex 50W-X8, Dowex 50W-X12 und „20proz. DVB“⁴⁾. Ein käufliches Kationenaustauscherharz von Phosphonsäuretypus, Duolite C-60, wurde gleichfalls angewandt. Vor dem Gebrauch wurden alle diese Harze mit destillierter Salzsäure gründlich gewaschen, um die Spurmenge des Eisens völlig zu beseitigen, und mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

3. Reagenzien.—Hierbei muss man vorher besonders sorgfältig prüfen, dass alle die hier anzuwendenden Reagenzien das Eisen nicht selbst in Spurmenge enthalten.

(1) 2prozentige alkoholische Stammlösung des 2,2'-Bipyridyls: Man löst 0.1 g käuflichen extrareinen 2,2'-Bipyridyls (Wakô, „zur Analyse“) in 5 ccm Äthylalkohol.

(2) 10prozentige Stammlösung des Hydroxylaminhydrochlorids: Man löst 3 g eisenfreies Reagens (zur Analyse) in 30 ccm destillierten Wassers. Diese Lösung wird zur Reduktion des Eisens(III) angewandt.

(3) 4N wässrige Lösung des Natriumacetats als Pufferlösung: Dieselbe Stammlösung wie die der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ wurde angewandt.

Bestimmung der Experimentalbedingungen höchster Empfindlichkeit^{*1}

1. Einfluss des Vernetzungsgrades von den Harzen.—Hier wurden 10prozentige Lösung des Hydroxylaminhydrochlorids, 1N Lösung des Natriumacetats und 2prozentige alkoholische Lösung des 2,2'-Bipyridyls als die Vertreter angewandt. Die Resultate dafür stehen in Abb. 1:

Die Harzphase färbt sich dann am stärksten, wenn man „2.5proz. DVB“ verwendet. Bei den hoch vernetzten Harzen wird die Färbung der Harzphase beträchtlich geschwächt. Duolite C-60 war für den vorliegenden Zweck ungeeignet.

2. Einfluss der Reagenzkonzentration.—Hier wurde das Harz, „2.5proz. DVB“ angewandt. Der Einfluss der Konzentration des benutzten

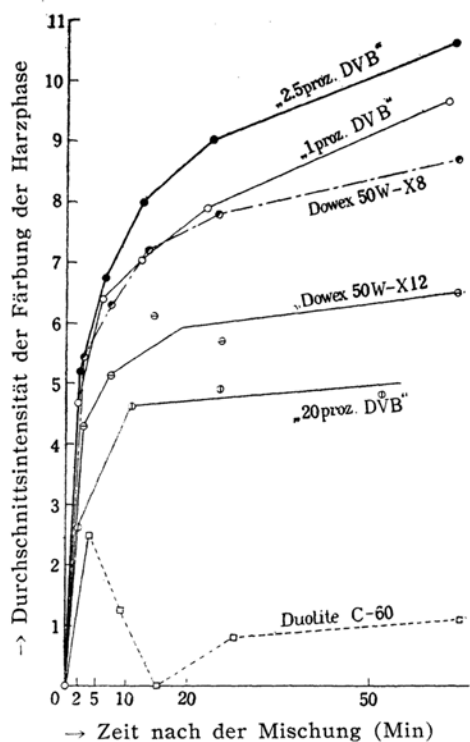


Abb. 1. Einfluss der Harzart.

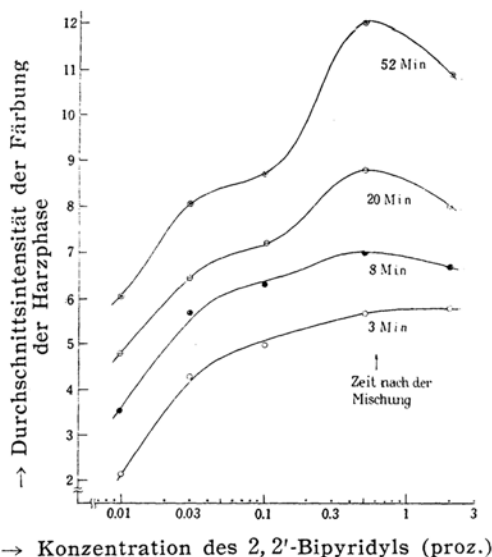


Abb. 2. Einfluss der Konzentration des 2,2'-Bipyridyls.

2,2'-Bipyridyls auf die Färbungsintensität der Harzphase wurde in Abb. 2 dargestellt. Wie daraus leicht zu erkennen ist, verstärkt sich die Färbung der Harzphase mit der steigenden Reagenzkonzentration allmählich, bis sie bei etwa 0.5-Prozent. das Maximum beträgt, und dann wird sie etwas schwächer. Im folgenden wurde daher 0.5prozentige Reagenslösung angewandt.

3) M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 29, 776 (1956).

4) Vgl. M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 29, 600 (1956).

*1 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).

3. Einfluss der Konzentration des benutzten Hydroxylaminhydrochlorids. — Die Resultate dafür stehen zusammengefasst in Abb. 3, aus welcher man 3prozentige Lösung als die am geeignetste auswählen kann.

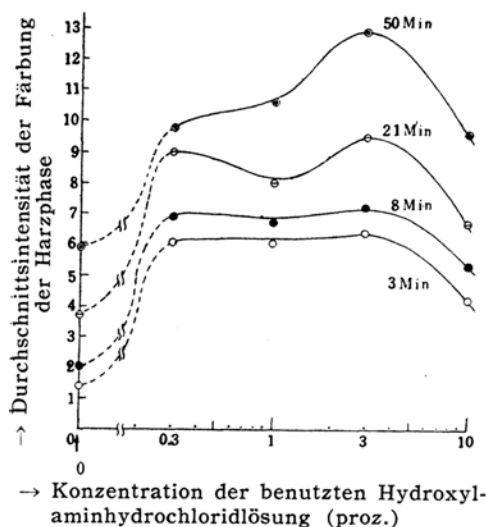


Abb. 3. Einfluss der Konzentration des Hydroxylaminhydrochlorids.

Hierbei ist sehr interessant, dass, selbst bei Abwesenheit von Hydroxylamin, die betreffende Rotfärbung in der Harzphase deutlich entsteht. Mit Rücksicht auf die Tatsache, dass die Lösungsphase sich bei Abwesenheit von Hydroxylamin dann gar nicht rot färbt, wenn man keine Harzkörnchen hinzufügt, könnte man vermuten, dass das anfangs in der Harzphase entstandene Eisen(III)-2,2'-Bipyridyl von den häufig als die Begleiter in der Kationenaustauscherharzphase vorhandenen, ungesättigten Gruppen zum entsprechenden Eisen(II)-chelate einigermaßen leicht reduziert werden.

4. Einfluss der Konzentration der in der Probeflösung vorhandenen Salze. — Hierbei

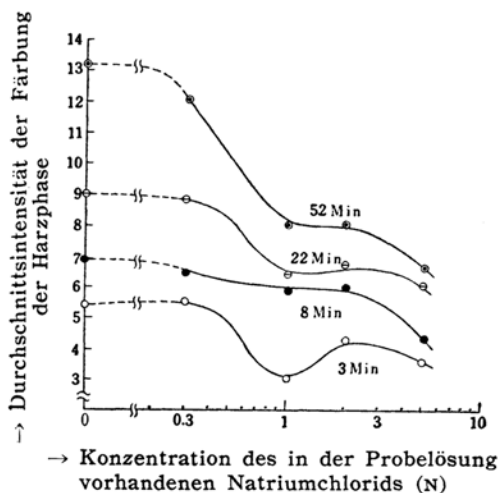


Abb. 4. Einfluss der Salzkonzentration.

wurden die am besten geeigneten Reagenzien, d. h., „2,5proz. DVB“ (HR-Form), 0,5prozentige Lösung des 2,2'-Bipyridyls und 3prozentige Lösung des Hydroxylaminhydrochlorids angewandt. Die Färbung der Harzphase nimmt mit der steigenden Salzkonzentration der Probeflösung allmählich ab, wie man in Abb. 4 ersieht, aber man kann selbst mit der Probeflösung, deren Salzkonzentration so hoch wie 5N liegt, den Nachweis mit befriedigender Empfindlichkeit ausführen.

5. Das empfehlenswerteste Verfahren. — Alles Obenerwähnte zusammengekommen, kann man das am besten geeignete Verfahren wie folgt feststellen:—

„Auf einer weissen Tüpfelplatte versetzt man einige Körnchen des farblosen, starksauren und niedrig vernetzten Kationenaustauscherharzes, mit je einem Tropfen der Probeflösung, 3prozentiger Lösung des Hydroxylaminhydrochlorids, 1N Lösung des Natriumacetats als Pufferlösung und 0,5prozentiger alkoholischer Lösung des 2,2'-Bipyridyls, und deckt dieses Gemisch mit einer Glasscheibe, um das ganze System vor dem in der Luft vorhandenen Staub zu beschützen. Einige Minuten nach der Mischung beobachtet man mit einer Lupe eine Rotfärbung, die die Harzkörnchen bei Anwesenheit von Eisen liefern. Handelt es sich um sehr geringe Menge des Eisens, empfiehlt es sich, einen Blindversuch nebenbei durchzuführen“.

Bestimmung der Erfassungsgrenze

Die Ergebnisse dafür werden in Abb. 5 dargestellt. Die Erfassungsgrenze 0,0025 γ von Eisen unter Grenzkonzentration $1:1.6 \times 10^7$ wurde hier bestimmt. Diese Erfassungsgrenze entspricht 0,025prozentigem Eisengehalt in 10 γ Probe.

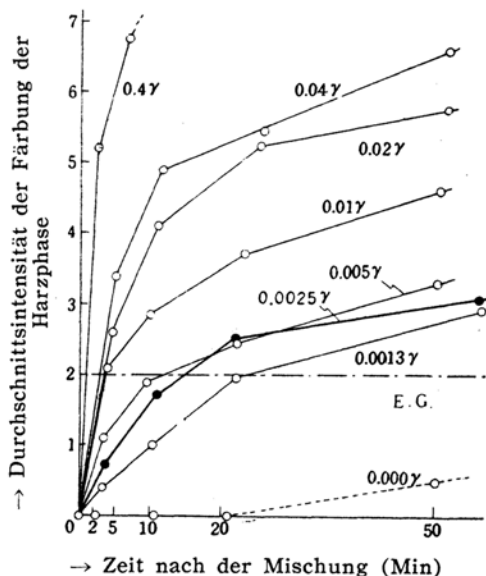


Abb. 5. Bestimmung der Erfassungsgrenze.

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt darauf hingewiesen, muss man hier die Tüpfelplatte

mit einer Glasscheibe fest schliessen, um keinen Staub eindringen zu lassen. Von Bedeutung ist dieses Verfahren besonders dann, wenn es sich um die Spurmenge des Eisens in der Probelösung handelt, denn selbst eine so kleine Menge Eisen, wie in dem in der Luft spurweise vorhandenen Staub enthalten ist, gibt der Harzphase eine

deutliche Rotfärbung.

Einflüsse der Begleitonen

Wie in Tabelle I zusammengestellt, ist die gegenwärtige Nachweismethode entschieden spezifisch, ausser dass Kupfer(II)- und Kobalt(II)-salze ein wenig den Nachweis stören.

TABELLE I
EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleit- stoffe	benutzter Verbindungs- typus	Farbton der Harzphase*	Menge der Begleitstoffe	nachweisbare Eisenmenge	Grenz- verhältnis	Bemerkungen**
Ti(IV)	TiOSO ₄	farblos	100 γ	0.004 γ	1 : 2.5 × 10 ⁴	a, b
V(V)	NH ₄ VO ₃	hellgelbbraun?	70 γ	0.0025 γ	1 : 2.8 × 10 ⁴	—
Cr(III)	KCr(SO ₄) ₂	grauviolett	64 γ	0.004 γ	1 : 1.6 × 10 ⁴	{ Cr(III) ≤ 0.2proz. c, d,
Mn(II)	MnSO ₄	farblos	1580 γ	0.0025 γ	1 : 6.3 × 10 ⁵	—
Co(II)	Co(NO ₃) ₂	dunkelgelb	11 γ	0.007 γ	1 : 1.6 × 10 ³	{ Co ≤ 0.02proz. c, d,
Ni(II)	NiCl ₂	hellgrün	1400 γ	0.004 γ	1 : 3.5 × 10 ⁵	c, e
Cu(II)	CuSO ₄	hellgraugrün	17.5 γ	0.0025 γ	1 : 7 × 10 ³	c, Cu ≤ 0.05proz.
"	"	weissbraun	135 γ	0.007 γ	1 : 1.9 × 10 ⁴	d, f
Zn(II)	ZnSO ₄	farblos	200 γ	0.01 γ	1 : 2 × 10 ⁴	a
Cd(II)	CdSO ₄	etwas milchweiss	1400 γ	0.0057 γ	1 : 2.5 × 10 ⁵	a
Hg(II)	Hg(NO ₃) ₂	farblos	160 γ	0.004 γ	1 : 4 × 10 ⁴	Hg(II) ≤ 0.5proz.
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	hellbraungrau	64 γ	0.004 γ	1 : 1.6 × 10 ⁴	{ Cr(VI) ≤ 0.2proz. c, d,
Mo(VI)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	gelb (etwas getrübt)	390 γ	0.004 γ	1 : 9.8 × 10 ⁴	c
W(VI)	Na ₂ WO ₄	farblos	360 γ	0.0025 γ	1 : 1.4 × 10 ⁵	—
U(VI)	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	hellbraun	350 γ	0.0025 γ	1 : 1.4 × 10 ⁵	—
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	farblos	2200 γ	0.0025 γ	1 : 8.8 × 10 ⁵	—
Sn(IV)	SnCl ₄	farblos	300 γ	0.0025 γ	1 : 1.2 × 10 ⁵	—
Ge(IV)	GeO ₂	farblos	25 γ	0.0025 γ	1 : 1 × 10 ⁴	—
Sb(III)	SbCl ₃	farblos	320 γ	0.004 γ	1 : 8 × 10 ⁴	—
Bi(III)	Bi(NO ₃) ₃	farblos	3200 γ	0.004 γ	1 : 8 × 10 ⁵	c, g
Al(III)	Al(NO ₃) ₃	farblos	1700 γ	0.004 γ	1 : 4.2 × 10 ⁵	—
Be(II)	BeCl ₂	farblos	180 γ	0.0025 γ	1 : 7.2 × 10 ⁴	—
F ⁻	KF	farblos	650 γ	0.01 γ	1 : 6.5 × 10 ⁴	h
Br ⁻	KBr	farblos	7000 γ	0.0025 γ	1 : 2.8 × 10 ⁶	—
J ⁻	KJ	farblos	20000 γ	0.004 γ	1 : 5 × 10 ⁶	a
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	farblos	1700 γ	0.0025 γ	1 : 6.8 × 10 ⁵	—
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	farblos	340 γ	0.0025 γ	1 : 1.4 × 10 ⁵	—
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalsäures Ammonium	farblos	260 γ	0.007 γ	1 : 3.8 × 10 ⁴	—
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	Seignettesalz	farblos	920 γ	0.0025 γ	1 : 3.7 × 10 ⁵	—
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	Zitronensäures Ammonium	farblos	1400 γ	0.0025 γ	1 : 5.6 × 10 ⁵	—

* Farbton der Harzphase hervorgerufen nur durch die Begleitstoffe.

** a: Die Probelösung wurde hier vor dem Zusatz der Reagenzien mit 3 bzw. 5 Tropfen destillierten Wassers verdünnt.

b: 3 Tropfen der 1N Lösung des Natriumacetats wurden beigelegt.

c: Erst dann, wenn der genannte Nachweis neben Blindversuche miteinander durchgeführt wurde, wurde die Anwesenheit des Eisens nachgewiesen.

d: Bei diesen Fällen wurden 2 Tropfen 2prozentiger Lösung des 2,2'-Bipyridyls angewandt.

e: Wenn kleinste Menge des Eisens in der Probelösung enthalten ist, färben sich die Ränder der Harzkörnchen hell kirschrot.

f: Nach dem Zusatz der 2M Kaliumjodidlösung und 20prozentiger Natriumthiosulfatlösung zur Probelösung wurden die Reagenzien hinzugefügt.

g: Der hier gebildete weisse kristalline Niederschlag lieferte auch bei Anwesenheit des Eisens schöne Pfirscharbe.

h: Vor dem Zusatz der Reagenzien wurde die Probelösung mit 1 Tropfen 33prozentiger Essigsäure versetzt.

Zusammenfassung^{*2}

1. Durch einfache Anwendung von farblosen, starksauren, niedrig vernetzten und eisenfreien Kationenaustauscherharzen, nimmt die Empfindlichkeit und Selektivität der Farbenreaktion zwischen Eisen(II)-salzen und 2,2'-Bipyridyl beträchtlich zu, und eine ausserordentlich empfindliche und spezifische Nachweismethode für Spurmengen des Eisens wird neu festgestellt.

2. Die besten Experimentalbedingungen werden genau festgestellt durch ausführliche Untersuchung über die Einflüsse von der Harzart, sowie der Konzentration des

^{*2} Der Verfasser gibt hierbei einer ganzen Reihe der neuen Nachweismethoden mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen einen passenden Namen „Harztüpfelmethode“.

Reagens, des Hydroxylaminhydrochlorids und der in der Probelösung vorhandenen Salze. Die Einflüsse fremder Ionen werden dabei gründlich untersucht.

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*