

Mikroanalyse Mit Hilfe von Ionenaustauschenden Harzen I. Über Den Nachweis Geringer Menge Des Kobalts Mit Ammoniumrhodanid¹⁾

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 6. Juni, 1953)

Einleitung. Bedeutend charakteristische Färbungen²⁾ liefern oft die farblosen oder hellgelben ionenaustauschenden Harze bei Gegenwart von der wässerigen Lösung verschiedenartiger Komplexsalzen. Diese Färbungen, die vielleicht von austauschender Adsorption der Komplexionen auf das Harz herrühren, sind manchmal ganz verschieden von den der wässerigen Lösungen der entsprechenden Komplexsalzen und häufig sehr deutlich. Der Verfasser, während seiner Untersuchung über die Rhodanidkomplexsalzen mit den ionenaustauschenden Harzen, hat gefunden, dass bei Gegenwart des überschüssigen Ammoniumrhodanids selbst kleinste Menge von Kobalt in der Lösung dem anionenaustauschenden Harze eine klare himmelblaue Färbung gab, die man für vorzüglichen Nachweis des Kobalts verwenden konnte.

Das in dieser Untersuchung benutzte anionenaustauschende Harz. Amberlite IRA-400³⁾: Das Harz wurde durch zweimaliges Durchlaufen der 2N Salzsäure und destilliertes Wassers in die RCI-Form übergeführt. Die Korngrösse ist ungefähr 30 Maschen von Tyrerschem Normalsieb.

Versuchsanordnung. Man bringt einen Tropfen (0.02 ccm. mit Kapillarpipette) der neutralen oder sauren Versuchslösung auf eine weisse Tüpfelplatte⁴⁾, dazu fügt man einige Körnchen von anionenaustauschenden Harze mit einer kleinen Platindrahtöse, danach schüttelt um, und versetzt man mit einem Tropfen der 1M Ammoniumrhodanidlösung⁵⁾. Nach einigen Minuten bis einem

Tage, je nach der Kobaltmenge der Probelösung, entsteht am Rande oder über das Ganze der Harzkörnchen eine klare himmelblaue Farbe, welche unter Beleuchtung mit einer elektrischen Lampe von 60 Watt und durch etwa zwanzigfache Vergrösserung mit einer Lupe wohl nachweisbar ist.

Bestimmung der Erfassungsgrenze.

(1) Unter Erfassungsgrenze versteht man bei diesem Versuche solche Kobaltmenge in Gamma ($\gamma = 10^{-6}$ g) in jeder Probelösung, die sich in den zwölf Vertiefungen der Tüpfelplatte findet, wenn unter gleichen Bedingungen alle diese positive Reaktion zeigen, d. h., wenn sie nach einer Stunde klar erkennbare, hell himmelblaue Färbung am Rande der allen Harzkörnchen geben.

(2) Massflüssigkeit wurde aus der Lösung des extrareinen Kobalt (II)chlorids dargestellt, deren 1 ccm. von der Lösung 78.1 mg. von Kobalt enthielt⁶⁾.

(3) Die Resultate der Experimente stehen in Tabelle I.

Daher wurde die Erfassungsgrenze 0.16 γ und die Grenzkonzentration $1:1.3 \times 10^5$ für Kobalt an dieser Reaktion festgestellt.

Einflusse der Begleitionen. (1) **Eisen (III):** Die intensiv blutrote Färbung, die bei Anwesenheit der Eisen (III)salze mit Ammoniumrhodanid auf die Harzkörnchen entsteht, stört stark den Nachweis. Durch Zusatz von überschüssigem Kaliumfluoride entfärben sich die Harzkörnchen sehr leicht unter Bild-

1) Eingebracht in der sechsten Jahrsversammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft, Kyoto, April, 1953.

2) Z. B., vgl. K. Kimura und T. Asano, *Chemistry and Chemical Industry* (Kagaku to Kogyo), **2**, 253 (1949).

3) Amberlite XE-98 sowie Dowex 2 wurden gleichfalls benutzt, wobei befriedigende Ergebnisse erhalten wurden.

4) Eine Tüpfelplatte mit zwölf Vertiefungen: Vor dem Gebrauch wurde sie in warmer 1N Salzsäure etwa 10 Min. lange eingetaucht, mit Wasser gewaschen, in einem Luftbad

bei 50°C getrocknet, und einige Zeit stehen gelassen.

5) Der Verfasser hat geringe Menge des Eisens mit einer Säule des anionenaustauschenden Harzes (RSCN-Form) von dem Ammoniumrhodanid erfolgreich beseitigt: *Japan Analyst*, **2**, 360 (1953).

6) Die Menge von Kobalt wurde folgenderweise bestimmt:

1) Wägung als CoSO_4 ; 2) Titration von H^+ , die durch eine Säule des kationenaustauschenden Harzes, HR, ausgetauscht wurde.

TABELLE I. DIE RESULTATE DER EXPERIMENTE FÜR ERFASSUNGSGRENZE

Nr.	Menge von Co^{2+} (r in 0.02 ccm.)	Zeit nach der Mischung (Min.)	Reaktionsresultate											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.	0.016	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	±	—	—
	"	1*	±	±	—	±	+	+	—	+	±	+	±	+
2.	0.16	2	±	±	±	—	±	—	±	±	±	±	—	—
	"	10	+	±	+	±	+	+	±	+	±	+	±	—
	"	60	+	+	+	±	+	+	±	+	+	+	+	+
3.	1.6	0.5-1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	"	10	##	##	##	##	##	##	##	##	##	##	##	##

— : nicht erkennbar, ± : unsicher, + : sicher, ## : intensiv gefärbt.

* 1 Tag nach der Mischung.

ung vom farblosen Komplexfluoride⁷⁾.

(2) **Nickel (II):** Die grössere Menge von Nickel(II)salze färbt die Harzkörnchen gelbgrün und hindert ziemlich den Nachweis. Jedoch, a) durch Verdünnung der Lösung bis zum ungefähr 0.5 prozentigen oder noch kleineren Nickelgehalt⁸⁾, und danach b) durch einen Blindversuch, der mit der kobaltfreien Nickelsalze ausgeführt wurde, konnte man die obengenannte Störung fast beseitigen.

(3) **Kupfer (II):** Eine dunkelbraune Färbung, die auf die Harzkörnchen durch Reaktion von Kupfersalze mit Ammoniumrhodanid entsteht, wurde durch Zusatz der Kristallchen des Kaliumjodids und des Natriumthiosulfats leicht entfärbt.⁹⁾

(4) **Mangan (II):** Grosser Überschuss der Mangan(II)salze stört nicht den Nachweis.

(5) **Chrom (III):** Weil Chrom(III)salze bei Anwesenheit des Ammoniumrhodanids das Harzkörnchen nicht färben, stört die intensiv dunkelgrüne bzw. blaue Farbe der Lösung von Chrom(III)salze den Nachweis gar nicht.

(6) **Uran (VI) als Uranylacetat:** Uranyl salze färben die Harzkörnchen lebhaft gelb, und verhindern die Reaktionsempfindlichkeit. Neben einem Blindversuche miteinander gestellt wurde dieser Nachweis mit genügender Empfindlichkeit ausgeführt.

(7) **Anionen:** Bei Gegenwart von OH^- oder CN^- findet die Färbung von Harze nicht statt, aber durch Zusatz von 1N Salzsäure konnte man diese Störung leicht beseitigen. Entschieden grosser Überschuss von F^- , I^- , und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ stört nicht den Nachweis. (Vgl. (1) und (3)).

(8) **Mineralsäuren:** 0.7 mg. Salz-, 1.0 mg. Schwefel-, 1.5 mg. Salpeter-, 7.2 mg. Phosphor-, und 1.2 mg. Perchlorsäuren stören nicht den Nachweis von 0.16 r Kobaltmenge.

(9) **Karbonsäuren:** Bei Anwesenheit von 1.8 mg. Essig-, 2.0 mg. Oxal-, 2.0 mg. Wein-, und 1.5 mg. Zitronensäuren wurde der Nachweis von 0.16 r Kobaltmenge nicht gestört.

Die so erhaltenen Resultate werden in Tabelle II. kurz zusammengestellt.

TABELLE II. EINFLUSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleitstoffe	Menge von Begleitstoffen	Nachweisbare Kobaltmenge	Grenzverhältnis	Anmerkungen
Fe^{3+}	700 r	0.32 r	$1:2.2 \times 10^3$	+KF (überschüssig).
Ni^{2+}	320 r	0.32 "	$1:10^3$	< Ni 0.5 proz. u. Neben Blindversuche.
Cu^{2+}	1 mg	0.5 "	$1:2 \times 10^3$	{+KI (Kristallchen) {+Na ₂ S ₂ O ₃ (")-}
Mn^{2+}	1 mg	0.2 "	$1:5 \times 10^3$
Cr^{3+}	400 r	0.32 "	$1:1.3 \times 10^3$	Neben Blindversuche.
UO_2^{2+}	700 r	1.6 "	$1:4.5 \times 10^2$	Neben Blindversuche.
OH^- , CN^-	Grosser Überschuss.	0.16 "	+1N-HCl (überschüss.).
F^- , I^- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Grosser Überschuss.	0.16 "
A:	Grosser Überschuss.	0.16 "
B:	Grosser Überschuss.	0.16 "

{ A : HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 und HClO_4 .

{ B : Essig-, Oxal-, Wein- und Zitronensäuren.

7) I.M. Kolthoff, *Mikrochemie*, 8, 176 (1930).

8) F. Feigl, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen,“ 3. Aufl. 1938, S. 220.

9) M. Ishibashi, „Qualitative chemische Analyse (Teisei Bunseki-Kagaku),“ Band 1., 3. Aufl. 1947, (japanisch); S. 237.

Beidem oben ausgeführten Versuche, wurde es auch gefunden, dass in der einigen so genannten „extra reinen“ Probe von Nickel(II)chlorid, Nickel(II)karbonat, und Mangan(II)sulfat eine kleine Menge des Kobalts enthalten war.

Zusammenfassung

1. Der Nachweis von Kobalt mit Ammoniumrhodanid wird verbessert durch die Anwendung von der farblosen oder hellgelben ionenaustauschenden Harzkörnchen, und eine neue Tüpfelmethode wird vorgeschlagen.

2. Nach dieser Methode kann man den Nachweis geringer Menge des Kobalts bei Anwesenheit verschiedenartiger Ionen (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , UO_2^{2+} , OH^- , CN^- , F^- , I^- , und $S_2O_3^{2-}$) sowie der Säuren (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , $HCIO_4$, Essig-, Oxal-, Wein-, und Zitronensäuren) ausführen.

3. Wie oben erörtert, hat diese methode die folgenden Vorteile:

- (1) Grössere Empfindlichkeit und leichte Erkennbarkeit,
- (2) Mit der Zeit steigende Deutlichkeit der Reaktion (vgl. Tabelle I),
- (3) Erhaltbarkeit des Ergebnisses nach dem Trocknen der gefärbten Harzkörnchen,
- (4) Ausführbarkeit ohne spezielle Reagenzien und lästige Verfahren,
- (5) Ausführbarkeit für saure sowie neutrale Probelösung und seine höhere Spezifität (vgl. Tabelle II), u.s.w..

Zum Schluss möchte der Verfasser Herren Prof. Dr. E. Minami, Dr. M. Honda, und Dr. H. Kakihana für ihre wertvolle Ratschläge bei dieser Untersuchung seinen herzlichen Dank aussprechen.

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