

Mikroanalyse mit Hilfe von ionenaustauschenden Harzen. II. Über den Nachweis geringer Menge des Chroms mit Wasserstoffperoxyde

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 10. April, 1954)

Einleitung. Wie in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ genau erwähnt, durch mikroanalytische Anwendung der ionenaustauschenden Harze wurde eine neue und verbesserte Tüpfelmethode vorgeschlagen. Bei gegenwärtigem Versuche, hat der Verfasser eine graue bzw. violette Färbung, die bei Anwesenheit von Chromat oder Bichromat mit Wasserstoffperoxyd in die hellgelben anionenaustauschenden Harzkörnchen entsteht, auf den Nachweis geringer Menge des Chroms angewendet und befriedigende Ergebnisse erhalten.

Die in dieser Untersuchung benutzten anionenaustauschenden Harze. Zum Vergleich wurden die folgende zwei Arten anionenaustauschender Harze verwendet:

Amberlite IRA-400: Ein aus Styrol und Divinylbenzol dargestelltes starkbasisches Harz von quartärem Ammoniumtypus.

Amberlite IRA-411 (oder XE-98): Ein ebenso starkbasisches Harz wie IRA-400 mit kleinerem Divinylbenzolgehalt.

Beide wurden, vor dem Gebrauch, durch zweimaliges Durchlaufen der 2 N Salzsäure und destilliertes Wassers in die RCl-Form übergeführt. Die Korngrösse ist ungefähr 30 Maschen von Tylerschem Normalsieb.

Versuchsanordnung. Auf einer weissen

1) I. Mitteilung, Dieses Bulletin, 27, 48 (1954).

Tüpfelplatte versetzt man mit einem Tropfen (0.02 ccm mit Kapillarpipette) der Versuchslösung²⁾ und einigen Harzkörnchen. Nach drei oder fünf Minuten stehen gelassen, fügt man dazu einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (oder Essigsäure³⁾) und verdünnter Lösung des Wasserstoffperoxyds hinzu. Je nach der Menge der Chromat- bzw. Bichromationen in der Probelösung, färben sich die Harzkörnchen grau oder violettenblau bzw. violettbraun, und diese werden in gleicher Weise als die in der vorhergehenden Mitteilung beobachtet.

Bestimmung der Bedingungen höchster Empfindlichkeit

1. Massflüssigkeit. Zu diesem Zweck, wurde eine Reihe der Lösungen des Kaliumbichromats (aus heissem Wasser umkristallisiert) dargestellt, deren 1 ccm 10.0 mg, 100-, 10.0-, und 1.00 r von Chrom enthielten.

Alle folgende Vergleichungen der Bedingungen wurden mit einer Lösung ausgeführt, deren ein Tropfen (0.02 ccm) 2 r von Chrom enthielt.

2. Einfluss der Harzart. Abb. Ia. und Ib. sind die schematische Darstellung der Färbung an Amberlite IRA-400 bzw. IRA-411. An der IRA-411 wird im Vergleich mit IRA-400 weitgehende Diffusion ins Harzkörnchen der gefärbten Schicht (mit schrägen Linien ge-



Abb. I. Schematische Darstellung der Färbung der Harzkörnchen
(Cr = 2 r/0.02 ccm als $K_2Cr_2O_7$)
a. = Amberlite IRA-400.
b. = Amberlite IRA-411.

schildert) beobachtet, jedoch, waren die Empfindlichkeiten für beide Harze deshalb durchaus dieselbe, weil Verdichtung gefärbter Ionen am Rande der IRA-400 Körnchen diese Differenz vollends kompensierte. Daher wurde bei allen folgenden Versuchen lediglich Amberlite IRA-411 als ein Vertreter angewendet.

3. Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure. Azidität des Reaktionsmittels wirkte beträchtlich der Reaktionsempfindlichkeit ein. In Tabelle I wird das Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure auf der Färbung dargestellt:

TABELLE I

EINFLUSS DER SCHWEFELSÄUREKONZENTRATION AUF DER FÄRBUNG*

Für 2 r Cr/0.02 ccm, mit (als $K_2Cr_2O_7$)	$\left\{ \begin{array}{l} 0.01 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \\ 0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \\ 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \\ 10 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\}$	und 10 proz. H_2O_2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{nur hell grauisch braun,} \\ \text{nur hell grauviolett,} \\ \text{erst deutlich violett,} \\ \text{ebenso deutlich violett.} \end{array} \right\}$
---	--	-----------------------	---

* Salzsäure trat auch ganz gleichfalls auf.

Von diesem Experiment aus betrachtet, war die Anwendung der ungefähr 1 N Schwefelsäure wünschenswert.

4. Einfluss der Konzentration des Wasserstoffperoxyds. Da scheinlich die konzentrierte Lösung des Wasserstoffperoxyds die

Färbung hemmte, wurde eine Reihe der Untersuchungen mit 1 N Schwefelsäure unter verschiedenen Konzentration am Wasserstoffperoxyd folgenderweise ausgeführt. Die Resultate der Experimente stehen in Tabelle II:

TABELLE II

EINFLUSS DER KONZENTRATION DES WASSERSTOFFPEROXYDS

Für 2 r Cr/0.02 ccm, mit 1 N H_2SO_4	Nach 1, 5, 10, 15, und 25 Min.	Nach 1, 5, 10, 15, und 25 Min.			
		30 proz. H_2O_2	10 proz. H_2O_2	1 proz. H_2O_2	0.1 proz. H_2O_2
und	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+
	(+)(+)(+)(+)	±±±±	±±±±	±±±±	±±±±
	- ± ± -	++++	++ + +	± + + +	++ + +

- : nicht erkennbar, ± : unsicher, (+) : schwach, + : sicher, ± : etwas stärker, ± : intensiv gefärbt.

2) Nach der Oxydation des Chroms (III) zum Chromate oder Bichromate wird es hergestellt.

3) Die ausgeprägten Einflüsse der Essigsäure auf die schein-

bare Deutlichkeit der Färbungen werden an anderer Stelle dieser Mitteilung eingehend erörtert (vgl. s. 350).

In Betracht der Deutlichkeit und der Beständigkeit von der Färbung, sei ein prozentige Lösung des Wasserstoffperoxyds empfehlenswert.

Auf solche Weise, mit Amberlite IRA-411, ein prozentigem Wasserstoffperoxydwasser

und 1 N Schwefelsäure wurde folgender Versuch für Erfassungsgrenze durchgeführt.

Bestimmung der Erfassungsgrenze.⁴⁾ Die Resultate der Experimente stehen in Tabelle III:

TABELLE III

DIE RESULTATE DER EXPERIMENTE FÜR ERFASSUNGSGRENZE

Zeit nach der Mischung (Min)	Probe	Färbung an zwölf Vertiefungen											
1~2	{ A — — — B ± ± (+)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5~6	{ A — — — B (+) (+) +	±	±	—	±	±	±	±	—	—	±	—	(+)
10~15	{ A ± — ± B (+) + +	±	±	±	±	±	±	±	—	—	±	±	+

A: 0.2 r Cr (als wässr. Lsg. des $K_2Cr_2O_7$) in 0.02 ccm Probelösung.

B: 0.3 r Cr (als „ „ „) in 0.03 ccm Probelösung.

In Bezug auf den Zeichen, —, ±, +, usw., vgl. Tabelle II.

Die Erfassungsgrenze 0.3 r unter Grenzkonzentration $1:1 \times 10^5$ für Chrom an dieser Reaktion wurde so festgestellt.

Bestimmung der Erfassungsgrenze für Chrom nach der Oxydation zum Chromate

1. Massflüssigkeit des Chromsalzes wurde aus der in 1 N Schwefelsäure gelösten Lösung des extrareinen Kalichromalauns, deren 1 ccm 0.87 ± 0.003 mg von Chrom enthielt,⁵⁾ vorbereitet.

2. Auswahl des Oxydationsmittels. Folgende dreiartige Oxydationsmethoden wurden zu diesem Zweck angewendet, d.h., Oxydation (1) mit wärmer alkalischer Lösung von Wasserstoffperoxyd,⁶⁾ (2) mit heissem Bromwasser und (3) mit heißer gesättigter Lösung des Kaliumpermanganats.

Durch Methode (2) war die Oxydation ungeeignet. Methode (1) auch war dann nicht wünschenswert infolge der Niederschlagsbildung falls andere Metallionen wie Eisen vorhanden waren, trotz seiner sehr glatten und befriedigenden Oxydationswirkung. Infolgedessen, wurde gegenwärtiger Versuch, mit Hilfe letzter Methode, d.h., durch Kochen der Probelösung mit einem Tropfen gesättigter Lösung des Kaliumpermanganats in einer Mikroprouvette 1 bzw. 2 Min lang mit einem Mikrobrenner,⁷⁾ ausgeführt, dabei überschüssiges Reagens durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd glücklicherweise entfärbt wurde.

In gleicher Weise wie die in Tabelle III durchgeführt, war die Erfassungsgrenze für Chromsalze nach der Oxydation zum Chromate 0.3 r unter Grenzkonzentration $1:6.7 \times 10^4$.

TABELLE IV
EINFLÜSSE DER BEGLEITSTOFFE

Begleitstoffe	benutzter Verbindungstypus	Menge der Begleitstoffe	Nachweisbare Chrommenge	Grenzverhältnis	Anmerkungen
Fe ²⁺ oder Fe ³⁺	FeSO ₄ oder FeCl ₃	430 r	0.25 r	1: 1.8×10^3	—
Ni ²⁺	NiCl ₂	2.3 mg	0.64 "	1: 3.6×10^3	—
Co ²⁺	CoCl ₂	2.7 mg	0.63 "	1: 4.4×10^3	—
Cu ²⁺	CuSO ₄	1.4 mg	0.63 "	1: 2.2×10^3	—
Mn ²⁺	MnSO ₄	Grosser Überschuss.	0.3 "	—	—
UO ₂ ²⁺	Uranylacetat	910 r	0.62 "	1: 1.5×10^3	Neben Blindversuche.
CH ₃ COOH	Eisessig	Grosser Überschuss.	—	—	Ziemlich befördert die Färbung.

4) Hinsichtlich der Bedeutung der Erfassungsgrenze, vgl. Fußnote 1).

5) Die Menge von Chrom wurde folgenderweise bestimmt: Nach der Oxydation mit heißer gesättigter Lösung des Kaliumpermanganats und der (1:1) Schwefelsäure, wurde die Probelösung mit Wasser abgekühlt, filtriert und mit destilliertem Wasser völlig ausgewaschen, wonach die ins Filtrat angesammelte Lösung des Chromats mit bestimmtem Über-

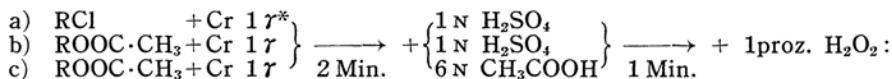
schusse der 0.1 N Massflüssigkeit des Mohrschen Salzes reduziert wurde, deren Überschuss mit einer Massflüssigkeit des 0.1 N Kaliumpermanganats titriert wurde.

6) Vgl. J. W. Mellor und H. V. Thompson, „A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis“, 2. Aufl. 1938, s. 533.

7) A. A. Benedetti-Pichler, „Introduction to the Micro-technique of Inorganic Analysis“, 1. Aufl. 1942, s. 8.

Einflüsse der Begleitstoffe. Wegen hoher Spezifität der Reaktion konnte man alle Nachweise von Chrom, bei Anwesenheit des größeren Überschusses von Eisen(II) (III)-, Nickel (II)-, Kobalt(II)-, Kupfer(II)-, Mangan(II)-, Uranyl(II) salze, bzw., Essigsäure, ohne Schwierigkeit durchführen. Die Resultate werden in Tabelle IV kurz gefasst.

Ausgeprägte Beförderung der Färbung mit Essigsäure.⁸⁾ Essigsäure befördert so



* als eine Lösung des Kaliumbichromats in der Probelösung vorliegt.

Zum semiquantitativen Vergleich, stellte der Verfasser die scheinbare Intensität der Färbung durch eine Reihe der Zahlen, d. h., -, ±, (+), und +, durch 0, 1, 1.5, bzw. 2, dar. Folgende Abbildung stellt dieses Verhältnis für die an vier Vertiefungen der Tüpfelplatte ausgeführten Reaktionen schematisch dar.

(Summe der Zahlen)

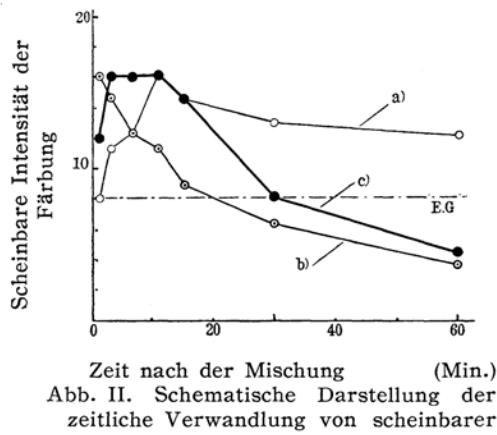


Abb. II. Schematische Darstellung der zeitliche Verwandlung von scheinbarer Intensität der Färbung.

Von dieser Abbildung aus betrachtet, wird es klar, dass, wegen seiner schnellen Entfärbung, Verfahren-b) für empfindlichen Nachweis unbequem ist, und dass c), im Vergleich mit a), dank seiner bis zu 10 Min nach der Mischung entstehenden deutlichsten und zwar beständigsten Färbung, als ein vorzüglichstes Verfahren betrachtet wird, trotzdem

8) Über diese Wirkung wird der Verfasser später ausführlich diskutieren.

ziemlich die Färbung, dass selbst die mit 1 N Schwefelsäure sich liefernde nur schwach graue Färbung durch ihren Zusatz zur deutlich veilchenblauen Färbung sich verändert. Dabei handelt es sich darum, dass vermutlich eine Art des intensiv gefärbten Chromkomplexsalzes mit Essigsäure sich bildet, jedoch, hier berührt man schlechthin empirischen Ergebnissen. Als Beispiel sei folgende Gegenüberstellung solches Verhältnis klar zu machen:

nach 10 Min die Färbung etwas schneller als a) verschwindet.

Durch Verwendung der Essigsäure an Stelle der Schwefelsäure wurde der Nachweis geringer Menge des Chromats bemerkenswerterweise deutlich, obgleich diese Erfassungsgrenze mit dem nach Tabelle III erhaltenen Werte identisch war, d. h., 0.37 von Chrom unter Grenzkonzentration $1 : 1 \times 10^5$.

Zusammenfassung

1. Eine empfindliche und sehr spezifische Nachweismethode für Chrom als Chromat mit Wasserstoffperoxyd wird durch einfachste Anwendung von der hellgelben starkbasischen anionenaustauschenden Harze festgestellt. (Vgl. Tabelle II und III).

2. Oxydation des Chroms zum Chromate wird mit heißer gesättigter Lösung des Kaliumpermanganats am günstigsten durchgeführt.

3. Verwendung der Essigsäure an Stelle der Schwefelsäure verbessert bemerkenswerterweise die scheinbare Deutlichkeit des Nachweises, wenn auch die Erfassungsgrenze gar nicht erhöht wird.

Zum Schluss möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Minami für seine freundliche Anregungen über diese Untersuchung seinen herzlichen Dank aussprechen.

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