

*Über die unmittelbare Messung von den
Zuständen in die Ionenaustauschharzphase
adsorbiert Komplexionen mit den Harz-
membranen*

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 6. Oktober, 1955)

Wenn die gefärbten Komplexionen ins farblosen Ionenaustauschharz adsorbiert werden, färbt sich das Harz häufig ganz verschieden von der Farbe der wässerigen Lösungen. Diese Verschiedenheit der Färbung beruht vermutlich auf den besonderen Zuständen in die Harzphase adsorbiert Komplexionen.

Sehr interessantes Beispiel dafür bietet eine charakteristische himmelblaue Färbung, die die wässrige Lösung der Kobalt(II)rhodanide in Berührung mit einer farblosen stark-basischen Anionenaustauschharz liefert. Diese himmelblaue Färbung ist derjenigen von den Komplexsalzen ganz ähnlich, die mit dem organischen Lösungsmittel, z. B. einem Gemisch des Äthyläthers und Isoamylalkohols, ausgezogen werden, und diese Färbung ist auch zum Nachweis geringer Menge des Kobaltes anwendbar¹⁾.

Um diese charakteristische Färbung direkt und quantitativ zu bestimmen, hat der Verfasser erstens mit einer Suspension²⁾

starkbasisches Anionenaustauschharzes, Dowex 1-X4, einfache V ergleichung von der Extinktion, mit Komplexionen ausgetauschter Harzsuspension und von derjenigen der Harzsuspension von Chloridform durchgeführt. Abb. I. stellt ein Resultat dar, worin eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Zuständen in die Harzphase adsorbiert Kobalt(II)-rhodanidkomplexe und denjenigen mit organischem Lösungsmittel ausgezogener Komplexe deutlich gezeigt wird. Jedoch, durch diese Methode konnte man nicht immer ein konstantes Ergebnis erhalten, weil es sehr schwierig ist, Suspension des Harzes von gleicher und sehr feinster Korngrösse herzustellen.

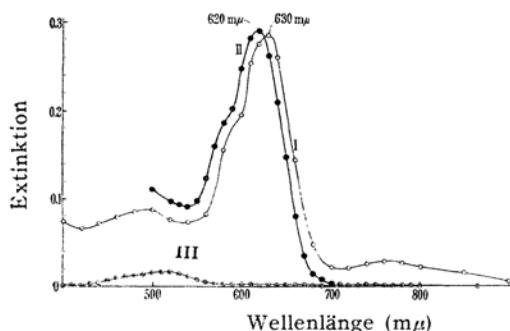


Abb. I. Lichtabsorption der Harzsuspension.

I.-Kurve. Harzsuspension: (1 ccm Harzsuspension(A) + Probelösung + Wasser → 10 ccm)-Lösung verglichen mit (1 ccm Harzsuspension(A) + Wasser → 10 ccm)-Lösung.

Harzsuspension(A):—

Man zerreibt 0.2 g Dowex 1-X4 mit geringer Menge destilliertes Wassers völlig, verdünnt das Gemisch mit destilliertem Wasser genau zu 10.0 ccm, schüttelt danach um, und lässt sie 10 Min lang stehen.

Probelösung:— CoCl_2 0.0039 M, NH_4SCN 0.023 M, HCl 0.0020 M, pH 3.81. ($\text{CoCl}_2 = 195 \text{ r}$).

Spektralphotometer:—Beckman DU Typus Spektralphotometer.

II.-Kurve. Die mit organischem Lösungsmittel extrahierte Lösung:

Lösungsmittel:—Äthyläther 1.00 Vol. + Isoamylalkohol 3.00 Vol.(B)

Probelösung:— CoCl_2 (114 r Co/ccm) ·

Lösung 1 ccm + $\begin{cases} 20\% \text{ H}_3\text{PO}_4 & 2 \text{ ccm} \\ 70\% \text{ CH}_3\text{COONH}_4 & 0.5 \text{ ccm} \\ 60\% \text{ NH}_4\text{SCN} & 2.0 \text{ ccm} \end{cases}$ + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{ ccm}$ (C)

Mit (B) extrahiert man (C) und verdünnt es genau zu 10.0 ccm mit (B).

III.-Kurve. Dieselbe Probelösung für I.-Kurve, aber nur verdünnt mit Wasser:

Kürzlich, stellte der Verfasser ein Paar einfacher Küvette mit einer hellgelben und halbdurchsichtigen starkbasischen Anionen-

austauschharzmembran³⁾ zur Lichtabsorptionsmessung auf (Abb. II.), um die Extinktion von den in die Harzphase adsorbierten Komplexionen genauer und ohne oben erwähnte Schwierigkeit zu bestimmen. Die Resultate der Messungen werden in Abb. III. zusammen dargestellt.

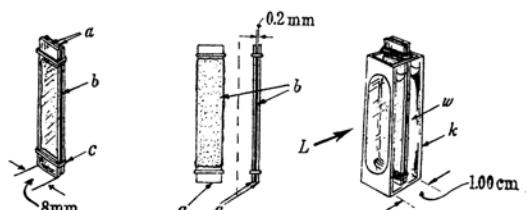


Abb. II. Harzmembranküvette zur Lichtabsorptionsmessung.

a: Mikroskopobjektglas; b: Harzmembran; c: Kautschukband; k: Küvette für Spektralphotometrie; w: destilliertes Wasser; →L: Richtung des monochromatischen Lichtes.

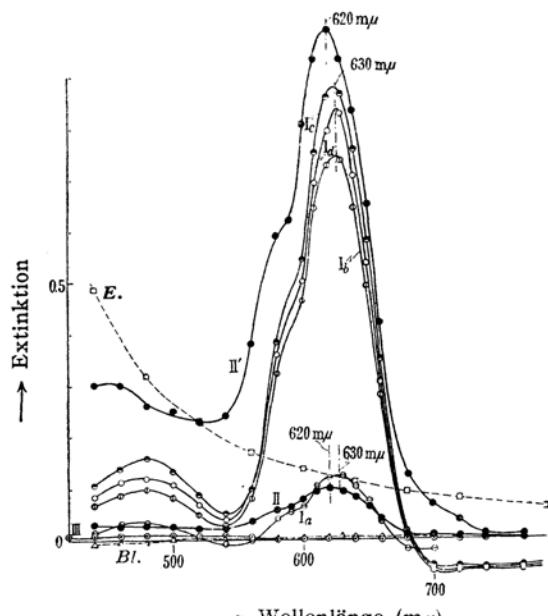


Abb. III. Absorptionsspektren der ins Harzmembran adsorbierten Komplexionen.

I.-Kurve. Absorptionsspektren mit den Kobaltrhodanidkomplexen ausgetauschter Harzmembran verglichen mit Harzmembran von Chloridform³⁾:

a: \ominus 30 Min
 b: \ominus 18 Std
 c: \bullet 66 Std
 d: \circ 164 Std

nach dem Eintauchen der Harzmembran in die Probelösung.

II.-Kurve. Absorptionsspektren der Probelösung, die in Gegenwart überschüssiges Ammoniumrhodanides mit organi-

schem Lösungsmittel (vgl. (B) über II.-Kurve von Abb. I.) ausgezogen wird:

II'-Kurve. II.-Kurve zehnfach vergrössert:

III.-Kurve. (◎) Absorptionskurve der Probelösung:

Bl. Absorption für Probe benutzter Harzmembran (RCI) verglichen mit der für Wasser benutzten Membran (RCI):

E. Absorption für Probe benutzter Harzmembran (RCI) verglichen mit destilliertem Wasser:

Probelösung:— Co^{2+} 0.00025 M, SCN^- 0.1045 M, pH 2.18. ($\text{Co} \rightleftharpoons 150 \text{ r}$).

Harzmembran:—10mm \times 38mm \times 0.2mm; Mit Kaliumchloridlösung wird sie in die Chloridform übergeführt.

Wie man in Abb. I. und III. leicht sieht, ist es sehr interessant, dass die Gestalt der Lichtabsorptionskurve der in die Harzphase adsorbierten Komplexionen derjenigen ins organische Lösungsmittel ausgezogener Komplexe bedeutend ähnlich ist, und dass die erste Kurve immer „red shift“ von etwa 10 m μ gegen die zweite hat¹⁾.

Diese unmittelbare Messung der Lichtabsorption von der Ionenaustauschharzphase mit Hilfe farbloser Harzmembrane³⁾ wird eine neue und sehr geeignete Methode zur Bestimmung von den Zuständen ins Ionenaustauschharz adsorbiert verschiedenartiger Komplexionen bieten.

Für die Harzmembran ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. T. Kuwada zu grossem Dank verpflichtet.

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

1) M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 27, 48 (1954).

2) Durch völliges Zerreissen der mit geringer Menge destilliertes Wassers angefeuchteten Harzkörnchen kann man diese Harzsuspension verhältnismässig leicht herstellen.

3) Eine aus künstlicher Kautschukmembran dargestellte starkbasische Anionenaustauschharzmembran von quartärem Ammoniumtypus: (Nach der Privatmitteilung von Herrn S. Yoshikawa). Als der Kontrast von der Absorptionsmessung wird die obengenannte Harzmembran angewendet, die nur mit Kaliumchloridlösung in die Chloridform übergeführt wird. Zur Zeit führt der Verfasser noch eingehende Untersuchung über die Einflüsse verschiedener Bedingungen, darauf die Veränderung der Quellung und der Durchsichtigkeit von Harzmembran beruht, sowie die der Neigung der Membranfläche gegen die Richtung des Lichtes durch.

4) Man könnte vermuten, dass diese Wellenlängendifferenz der Absorptionsbäuder hauptsächlich auf irgend-einer Wirkung zwischen den Rhodanidionen und den Harzkationen beruht, worüber doch man später eingehende Untersuchungen durchführen müsse.