

Notiz zur charakteristischen Färbung der mit farblosen Anionen, OH⁻, J⁻ und S²⁻, beladenen, starkbasischen Anionenaustauscherharze schwacher Eigenfarbe durch Messungen der diffusen Reflexionsspektren¹⁾

Masatoshi FUJIMOTO und Tadayoshi SUGA*

II. Chemisches Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Hokkaido, Sapporo
(Eingegangen am 22. Oktober 1970)

Im Anschluß an die Harztüpfelmethode²⁾ beobachteten wir häufig charakteristische Färbung, die die starkbasischen Anionenaustauscherharze schwacher Eigenfarbe auch beim Beladen der farblosen anorganischen Anionen wie Hydroxid-, Jodid- oder Sulfidionen annehmen. Die sind nämlich schmutziger Ocker bzw. Hellbraun an der Hydroxidform, Zitronengelb bzw. Hellgelb an der Jodidform und Grünlichhellgelb bzw. Hellgrün mit Stich ins Dunkelblau an der Sulfidform.³⁾ Aus dem Interesse für äußerliche Ähnlichkeit zwischen den Farbtönen betreffender Harzphase und denjenigen schwerlöslicher Salze entsprechender Anionen mit den sog. weichen Säuren wie Silber(I), Quecksilber(II) sowie Blei(II) usw. vermuteten wir zuerst unbekannte besondere Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Haftgruppen und stark polarisierbaren Gegenanionen in der äußerst hochkonzentrierten Ionenatmosphäre an gequollener Polyelektrolytphase. Diese Vermutung wurden doch durch Messungen der diffusen Reflexionsspektren der Harzphase fast ausgeschlossen, und dadurch kommt eine andere unerwartete und wichtige Tatsache in Rede, die beim dauernden Anwenden der Anionenaustauscherharze auf die Harztüpfelmethode immer in Betracht zu ziehen ist, worauf wir unten zurückkommen.

Experimentelles

Es wurden die folgenden handelsüblichen kugelförmigen Anionenaustauscherharze auf Styrolbasis geprüft: Dowex 1 (X1~X16), Dowex 2 (X1~X8), Diaion SA #100 (analytischer Grad, mittelmäßig vernetzt), Diaion PA (304~320 sowie 404~420). Dielet zten zwei sind sog. Popcorn-Harze⁴⁾ verschiedener Vernetzungsgrade aber fast unverändert weitmaschiger schwammartiger Struktur und besonders weiß an Untergrundfarbe (vgl. dazu Abb. 1). Die Harze wurden vor Gebrauch zweimal mit 0.5 M Salzsäure, 2 M Natronlauge und daran anschließend mit 2 M und 0.5 M Salzsäure⁵⁾ nach-

1) Vorgetragen vor der 23. Hauptversammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft in Tokio, 4. April 1970.

* Die jetzige Adresse: Sanken Kako G.m.b.H., Higashinada-ku, Kobe.

2) M. Fujimoto, *Chemist-Analyst*, **49**, 4 (1960); **54**, 58, 92 (1965).

3) Y. Nakatsukasa und M. Fujimoto, *Microchem. J.*, **9**, 465 (1965).

4) Bei dieser Reihe der Harze bedeutet die erste Ziffer ,3' od. ,4' den Typus-I od. II der Haftgruppe, und daran anschließende zwei wie ,04' bzw. ,20' den Vernetzungsgrad. Diese wurden uns aus dem Zentralforschungsinstitut der Mitsubishi Kasei G.m.b.H., Kawasaki, freundlich angeliefert, wofür wir ihm zu herzlichem Dank verpflichtet sind.

einander umbeladen bis zur Abwesenheit der Spuren Eisen(III)-ionen im Ablauf, mit entionisiertem Wasser völlig ausgewaschen und luftgetrocknet. Die so behandelten Harze wurden beim Versuch erneut über Hydroxid- oder Chloridform in die genannte Form umbeladen (s.u.). In Tabelle 1 steht der Aschengehalt an einigen der angewendeten Harzproben in der Chloridform, zusammen mit dem der nicht raffinierten käuflichen Harzproben.

TABELLE 1. ASCHENGEHALT AN EINIGEN DER BENUTZTEN ANIONENAUSTASCHERHARZE (mg Asche als Oxide, bezogen auf 1 g lufttrockenes Harz in der Cl-Form)

Harz	nicht raffinierte käufliche Probe	völlig raffinierte Harzprobe
Dowex 1-X10	— (—)	0.2 ₇ (braunlich)
Diaion PA-310	0.3 ₀ (dunkelgrün)	0.0 ₀ (braunlich?)
Diaion PA-410	0.6 ₀ (braunlich)	0.0 ₄ (braunlich)

Zur Herstellung der Meßproben des Harzes wurde immer die frisch hergestellte wäßrige Lösung des p.a.-Reagens benutzt, damit unerwünschte Verunreinigung streng auszuschalten ist. Der Schwefelwasserstoff wurde aus Eisensulfid und dest. Salzsäure hergestellt. Das entwickelte Gas wurde zur Entfernung eventuell spurenweise vorhandenen Staubs durch zwei Waschflasche mit entionisiertem Wasser nacheinander geleitet, und dann ins entionisierte Wasser geleitet. Die so frisch hergestellte Lösung des Schwefelwasserstoffs wurde sogleich zur Umbeladung des Harzes verwendet. Das handelsübliche Natriumsulfid, in dem sich beim Aufbewahren etwas intensiv gelbe Polysulfide bildeten, wurde angewendet entweder ohne weitere Reinigung oder nach dem Durchlaufen der wäßrigen Lösung durch Anionenaustauschersäule bis zur Entfärbung; die gelben Polysulfidionen wurden am oberen Teile der Säule sicher und leicht beseitigt.

Zur Messung der Reflexionsspektren wurde das Hitachi-Registrierende Spektralphotometer EPS-3T mit Quarzoptik und Remissionsansatz R-10 benutzt. Zur Vorbereitung der Meßproben wurde etwa 1 g frisch umbeladener Anionenaustauscher durch ein quantitatives Filterscheibchen abfiltriert, dreimal mit je 1 ml entionisiertem Wasser gewaschen und im Dunkeln stehengelassen. Die fast getrockneten Proben wurden in den etwa 3 mm tiefen und mit Quarzscheibe versehenen Probenteller eingefüllt und glatt gewalzt und gegen das gleich behandelte Harz in der Chloridform gemessen, um eventuelle reguläre Reflexionsanteil auszuschalten.⁶⁾ Bei der Sulfidform wurde die frisch hergestellte Meßprobe gleich nach kurzem Absaugen in den Meßteller fest einge-

5) K. A. Kraus und G. E. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953).

6) M. Fujimoto und G. Kortüm, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **68**, 488 (1964).

schlossen, um unerwünschte Luftoxidation möglichst zu vermeiden. Die $F(R_{\infty, \text{Probe}})$ -Werte für typische Farbkurven wurden nach der Methode von Fujimoto und Kortüm⁶⁾ aus der gemessenen Kurve des Reflexionsvermögens umgerechnet.

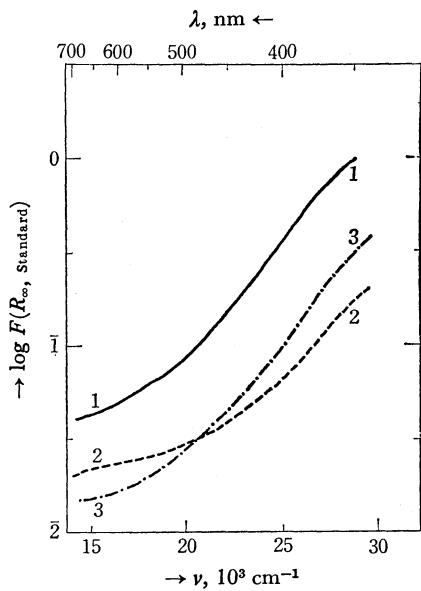


Abb. 1. Typische Farbkurven einiger der benutzten Anionenaustauscherharze in der Cl-Form, gemessen gegen MgO. Kurve 1 (—): Dowex 1-X10 (200~400 mesh), 2 (---): Diaion PA-310 (20~50 mesh), und 3 (-·-): Diaion PA-410 (20~50 mesh).

Meßergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die typische Eigenfarbkurve einiger der als Standard benutzten Harzproben in der Chloridform. In Abb. 2 werden die diffusen Reflexions-

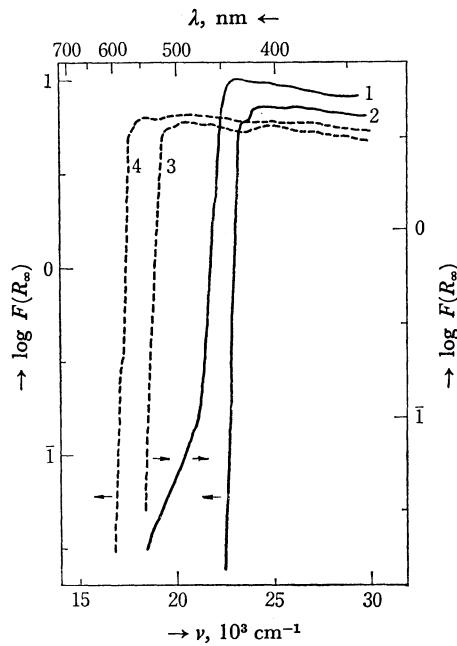


Abb. 3. Typische Farbkurven der zermahlten Kriställchen der Jodide, gemessen gegen MgO. Kurve 1: TlJ (gelb), 2: AgJ (gelb), 3: PbJ₂ (chromgelb), und 4: HgJ₂ (gelblichrot).

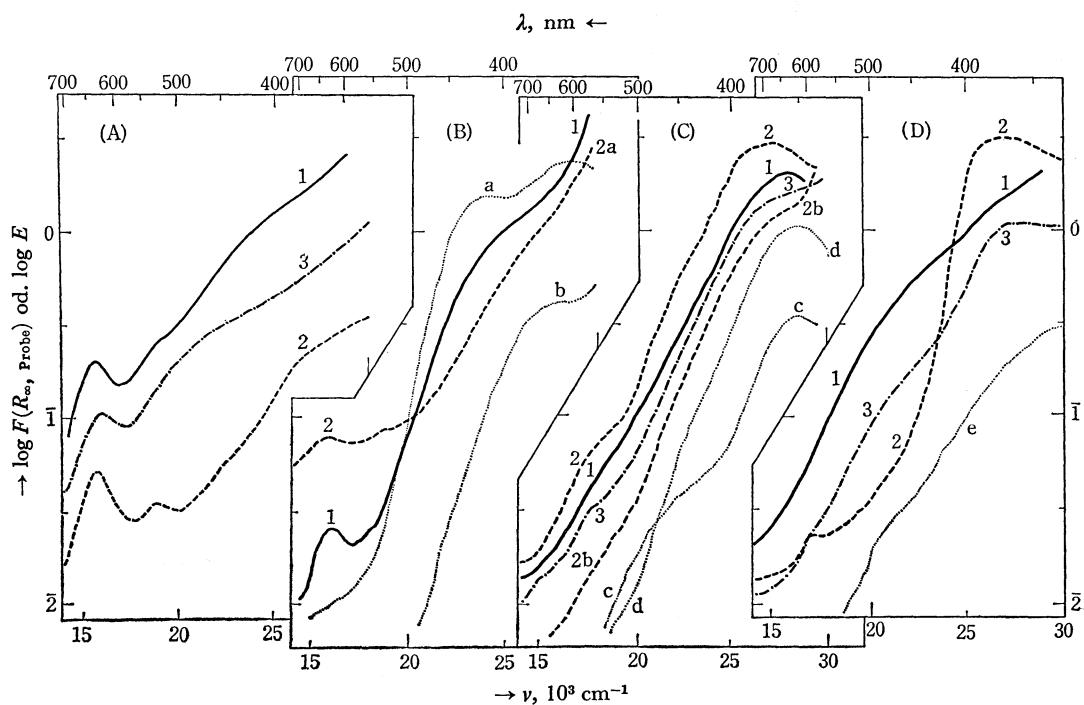


Abb. 2. Diffuse Reflexionsspektren der starkbasischen Anionenaustauscher in verschiedenen Formen, zusammen mit einigen Durchsichtspektren der wäsr. Lsgg. Sulfidform aus ROH+H₂S (A) und aus RCl+Na₂S (B) [Kurve 2a: aus RCl+farbloser Na₂S-lsg.]; Jodidform aus ROH+KJ (C) [Kurve 2b: aus RCl+KJ]; und Hydroxidform aus RCl+NaOH (D). Dünne Punktlinien zeigen die Durchsichtspektren: Kurven a und b: 1 M und 0.1 M benutzte Na₂S_{1+x}-lsg.; c: 1 × 10⁻⁴ M J₂ in 4 × 10⁻⁴ M KJ; d: 1 × 10⁻⁴ M J₂ in 1 M KJ; und e: kolloide Suspension des Fe(OH)₃ aus ca. 1.5 × 10⁻⁴ M Fe³⁺. Kurve 1 (—): Dowex 1-X10, 2 (---): Diaion PA-310, und 3 (-·-): Diaion PA-410.

spektren der genannten Harze in der Sulfid-, Jodid- und Hydroxidform wiedergegeben. Dabei zur Deutung der Meßdaten ist der Einfluß der unterschiedlichen Quellung an den völlig umbeladenen Harzproben auf den Streukoeffizienten der Kugelchen nicht gefährlich, obwohl er nicht so vollständig auszuschalten ist, daß man die typische Farbkurve einwandfrei zeichnen könnte. In Abb. 3 stehen die zum Vergleich gemessenen typischen Farbkurven der zermahlten Kriställchen der schwerlöslichen Jodide besonders charakteristischer Farbe, die jedoch ganz anders sind als diejenigen der Harzproben in der Jodidform.

Die bei der Jodidform sogar mit reinstem Kaliumjodid immer deutlich hervorgerufenen gelblichen Farben an Harzphase sind aber durch Zusatz von Natriumsulfit langsam verschwunden. Überdies deutet die bedeutende Ähnlichkeit der betreffenden Farbkurve mit der Absorptionskurve der wäßrigen Trijodidionen wie in Abb. 2C ursprüngliche Anwesenheit der Spuren etwaiger Oxidationsmittel in der völlig raffinierten Harzphase an. Weitere Beweise dafür werden dadurch geführt, daß die aus dem Schwefelwasserstoff und ROH⁷⁾ sowie aus der durch Harzsäule farblos gereinigten Natriumsulfidlösung und RCl⁷⁾ sorgfältig hergestellten Harzproben auch, sehr langsam aber nach lang dauerndem Durchlauf der Lösung immer mehr oder weniger dunkelgrüne Farbe annehmend, mindestens ein deutliches Maximum bei etwa 630 nm und manchmal zusätzliche Maxima bzw. Schulter bei 530 und etwa 440 nm zeigen. Diese drei Maxima bei 630, 530 und 440 nm entsprechen also genau den Absorptionsmaxima der grünen alkalischen Lösung aus Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-ionen und überschüssigen Sulfidionen wie in Abb. 4.⁸⁾ Aus der bei den Harztüpfelnachweisen berichteten Erfassungsgrenze für Eisen(III)^{9,10)} schätzen wir den Höchstgehalt an Eisen in ein paar Körnchen des starkbasischen Anionenaustauschers wie Dowex 1 auf wesentlich weniger als 1 ng ab.¹¹⁾ Daß das genannte Absorptionsmaximum bei etwa 630 nm auch bei sorgfältig raffinierten Harzproben so deutlich wie in

7) RX bedeutet den Anionenaustauscher in der X-Form.

8) Unabhängig davon wurde eine Anwendung der genannten Absorption auf die Bestimmung geringer Menge des Eisens berichtet; vgl. dazu T. Fukazawa, M. Iwatsuki and H. Asakawa, Vortrag Nr. 20442 der 23. Hauptversammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft in Tokio, 4. April 1970.

9) M. Fujimoto, Dieses Bulletin, **29**, 776 (1956).

10) M. Fujimoto and Y. Nakatsukasa, *Anal. Chim. Acta*, **26**, 427 (1962).

11) Der so hoch abgeschätzte höchste Eisengehalt wie 1 ng in 10 Kugelchen der 200 mesh (etwa 70 µm Durchmesser) gequollenen Harze entspricht etwa 0.5 mg Eisen pro Gramm Harz.

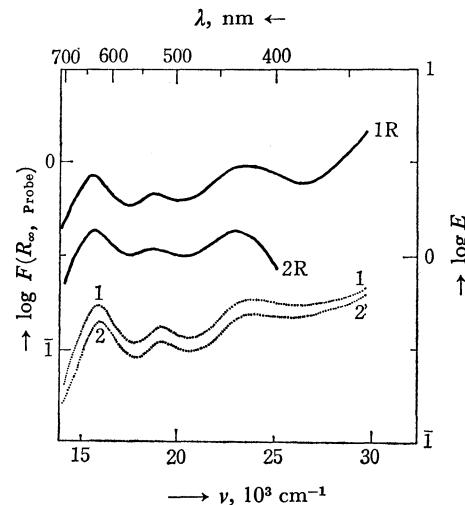


Abb. 4. Typische Farbkurven der an Anionenaustauscher angereicherten grünen Komplexe aus Eisensalzen und Natriumsulfide, gegenübergestellt mit Durchsichtspektren. Kurve 1: Durchsichtspektrum der dunkelgrünen Lsg. aus Mohrschem Salze, und Na₂S (pH=11.60) und Kurve 2: dasjenige aus Ammoniumeisenaalaun und Na₂S (pH=11.72) [Beide Lsgg. enthalten [Fe]_{total}=1.5×10⁻⁴ M und [S]_{total}=4×10⁻³ M]. Die Kurven 1R und 2R: typische Farbkurven der an Dowex 1-X10 angereicherten grünen Komplexe 1 und 2 [1.00 g RCl+5 ml Lsg.-1 od. 2].

der Kurve 2a der Abb. 2B erkennbar ist, weist uns ursprüngliche Anwesenheit der Spuren des dreiwertigen Eisens selbst in den völlig gereinigten Harzproben.

Die dauerhaft grünen Komplexe, die sich aus Überschuß von Sulfidionen und Eisen(II) oder Eisen(III) in der alkalischen wäßrigen Lösung bilden, lassen sich an Anionenaustauscherharze in der Chloridform schnell anreichern und färben die Harzphase gleichmäßig schwach smaragdgrün bzw. grünlichocker (vgl. Abb. 4). Die werden an Kationenaustauscher in der Natriumform gar nicht angereichert. Die grüne Farbe an Anionenaustauscher ist aber bei niedrigerer Konzentration an Sulfidionen lufempfindlich. Die klingt beim Trocknen an der Luft ziemlich schnell ab.

Wir haben aus den Messungen der diffusen Reflexionspektren der Harzproben festgestellt die ursprüngliche Anwesenheit der Spuren Eisens und zwar des Eisens(III) selbst in sehr sorgfältig raffinierten Anionenaustauschern. Diese Tatsache muß man daher beim Anwenden genannter Anionenaustauscher zu genauen Messungen oder auf die Harztüpfelanalyse besonders bei allzu langem Aufbewahren der Harzkugelchen in der Versuchslösung wie 24 Std immer sehr vorsichtig in Betracht ziehen.