

KINETIK DES IONENAUSTAUSCHES IX.*

DIE ZWISCHEN DEN NICHTDISSOZIIERTEN FORMEN
DER AUSTAUSCHGRUPPEN VON CHELATISIERUNGS-
AUSTAUSCHERN VERLAUFENDEN REAKTIONEN

V. TALÁŠEK** und J. ELIÁŠEK

*Institut für Wärmetechnik,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 26. Juli 1971

Es wurde die Geschwindigkeit des Austausches zwischen der Ca-Form der durch die Selektivität maximal sich unterscheidenden Chelatkationenaustauscher Dowex A-1 und Duolite ES-63 mit Berücksichtigung der Gegenionen Mn^{2+} und Cu^{2+} untersucht. Die Austauschkinetik wird mittels Diffusion durch das Austauscherteilchen gelenkt und sinkt zufolge des Einflusses der verminderten Elektrolyteninvasion in die Austauscherphase mit der Senkung der Außenlösungskonzentration. Beim Dowex A-1 entsteht ein Chelat zwischen dem Metallion und der Austauschgruppe des Austauschers, wobei über die Unterschiede der Diffusionsgeschwindigkeiten bei der Richtungsänderung des Austausches das Verhältnis der Stabilitätskonstanten der Chelate beider Gegenionen entscheidet. Beim Duolite ES-63 erfolgt im Ca-Mn-System in Abhängigkeit von der Azidität der Austauschgruppen Inversion in der Austauschkinetik.

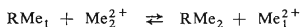
Die Ionenaustauschkinetik in Systemen, in denen der Austauschprozeß von einer chemischen Reaktion, beispielsweise von einer Chelatisierung begleitet ist, wurde eingehend von Helfferich¹ untersucht. Es wurde die Prognose aufgestellt, daß als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang die Diffusion in den Austauscherteilchen anzusehen ist, an der sich außer den beiden Gegenionen infolge der Elektrolyteninvasion in das Teilcheninnere auch das Koion beteiligt. Durch Experimentaluntersuchungen, die mit dem eine Iminodiessigsäureaustauschgruppe² enthaltenden Dowex A-1 und mit dem Phosphoniumkationenaustauscher³ Bio-Rex 63 durchgeführt wurde, bestätigte sich diese Prognose. Mit steigender Außenlösungskonzentration wuchs die Elektrolyteninvasion in das Teilcheninnere und damit auch die Austauschgeschwindigkeit. Die in dieser Arbeit verwendeten Kationen werden durch die Austauschgruppe des Dowex A-1 chelatisiert, wobei die Stabilität der Chelate in der Reihenfolge⁴ $Ca < Mn < Cu$ wächst. In der gleichen Reihenfolge wachsen die Selektivitätskoeffizienten⁵. Mit den an Dowex A-1 durchgeführten Versuchen sollte der Einfluß der Stabilitätskonstanten der Metallchelate auf die Austauschkinetik und gleichzeitig die Beeinflussung der Austauschgeschwindigkeit durch Änderung der Zusammensetzung der Austauscherphase demonstriert werden. Mit den Phosphoniumaustauschgruppen des Duolite ES-63 bilden die untersuchten Kationen keine Chelate, zeigen jedoch erhebliche Unterschiede in den Verhältnissen der Relativaffinitäten⁶, die in der Reihenfolge $Ca^{2+} - Mn^{2+} - Cu^{2+}$ 1-17-300 betragen.

* VIII. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 2353 (1971).

** Jetzige Adresse: Institut für technische Entwicklung und Informationen, Prag 1.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Integralaustauschkinetik in den genannten Systemen an Duolite ES-63 in Abhängigkeit von der Dissoziation der Funktionsgruppen in beiden Richtungen untersucht. Diese Angaben wurden in beiden Fällen um die Abhängigkeit der Austauschkinetik von der Konzentration der Außenlösung C_0 für die Konzentrationen 0,1, 0,5, und 1,0 val/l ergänzt.

Die Iminodiessigsäureaustauschgruppe $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$ (im weiteren mit R^{2-} bezeichnet) liefert zur Chelatisierung der zweiwertigen Ionen einen dreizähligen Liganden, der das Entstehen sehr stabiler Chelate ermöglicht. Der mit der Chelatisierungsreaktion in der heterogenen Phase Austauscher-Lösung verbundene Austausch der zweiwertigen Gegenionen Me_1^{2+} und Me_2^{2+} kann mittels der Gleichung



geschrieben werden. Wird die Konzentration beispielsweise mit Hilfe der Ionenäquivalenzbrüche in der Lösung X , bzw. im Austauscher \bar{X} ausgedrückt, kann der Selektivitätskoeffizient K_D mittels der Beziehung

$$K_D = \bar{X}_2 X_1 / \bar{X}_1 X_2 \quad (1)$$

ausgedrückt werden. Das Entstehen der Chelate beider Ionen mit dem Liganden R^{2-} in homogener flüssiger Phase wird durch die Gleichungen $\text{Me}_1^{2+} + \text{R}^{2-} \rightleftharpoons \text{Me}_1\text{R}$, $\text{Me}_2^{2+} + \text{R}^{2-} \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{R}$ beschrieben. In der molarmäßig ausgedrückten Gleichgewichtskonstanten beider Reaktionen ist das Festigkeitsmaß beider Chelate zu erblicken; sie wird als Stabilitätskonstante $K(\text{Me}_i\text{R}) = [\text{Me}_i\text{R}]/[\text{Me}_i^{2+}][\text{R}^{2-}]$ bezeichnet. Das Verhältnis beider Stabilitätskonstanten $K(\text{Me}_2\text{R})/K(\text{Me}_1\text{R})$

$$K' = [\text{Me}_2\text{R}][\text{Me}_1^{2+}]/[\text{Me}_1\text{R}][\text{Me}_2^{2+}] \quad (2)$$

gilt als Maßstab des Unterschiedes in der Stabilität der Chelate beider Ionen mit dem gegebenen Chelatisierungsreagens. Durch die Gleichung (2) wird das Chelatisierungsgleichgewicht zwischen den Ionen und ihren Chelaten in der homogenen Phase beschrieben. Sie ist formell der Gleichung (1) ähnlich, wo allerdings die Liganden, d.i. Methylcarboxylaustauschgruppen am Stickstoffatom, am kopolymerisierten Styrol-Divinylbenzolskelett fixiert sind. Die Werte der Stabilitätskonstanten der Ca- und Cu-Chelate mit Iminodiessigsäure sind tabellarisiert⁴, der nach der Gleichung (2) berechnete K' -Wert beträgt annähernd 10^8 . Bei der Verbindung des Ionenaustausches mit der Chelatisierung kann demnach bei dem angeführten Ionenpaar an Dowex A-1 eine Erhöhung des Einflusses der chemischen Reaktion auf den Gesamtprozess erwartet werden. Hievon zeugten auch die hohen Werte der Entropieänderungen⁷, von denen der Austausch im Na-Zn-System an Dowex A-1 im Vergleich mit dem Austausch der gleichen Ionen am starksauren Kationenaustauscher⁸ Dowex 50 W begleitet wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungen und Austauscher. Aus Ca^{2+} -, Mn^{2+} - und Cu^{2+} -Chloriden wurden Lösungen mit der Konzentration 0,1, 0,5 und 1,0 val/l sowie NaOH und HCl in Konzentrationen 1 val/l und die Komplexon-3-Lösung mit der Konzentration 0,02 val/l hergestellt. Die Austauscher Dowex A-1 (Fa. DOW, USA) und Duolite ES-63 (Fa. Dia-Prosim, Frankreich) wurden durch mehrmaliges Umladen zwischen der H-Na-Ca-Form präpariert. Für die Versuche wurde bei den

Kationenaustauschern die Fraktion mit einem Durchmesser des in Na-Form gegenwärtigen Querkorns von $5 \cdot 10^{-2}$ cm gewählt.

Durchführung der Messungen. Bei den Gleichgewichts- und kinetischen Experimenten wurde vom Austauscher ausgegangen, der in die Form des zweiwertigen Kations oder bei kinetischen Differentialmessungen in die gemischte Ionenform übergeführt wurde. Aus der H-Form wurde der Austauscher mittels 1M-NaOH in die Na-Form und von dort mittels der Lösung des Chlorids eines zweiwertigen Kations (Konzentration 1 val/l) in die Ionenausgangsform übergeführt, und zwar mit Ausnahme des Teiles der starkdissoziierten Gruppen des Duolite ES-63, die aus der H-Form direkt in die entsprechende zweiwertige Ionenform übergeführt wurden. Die Durchführung der Gleichgewichts- und kinetischen Messungen in Durchflußanordnung mit Hilfe der Methode der dauernd sich erneuernden Außenlösung wurde bereits früher beschrieben⁹. Nach durchgeführter Messung wurde der Austauscher mit 1M-HCl eluiert, worauf der Ca^{2+} - oder Cu^{2+} -Ionengehalt im Eluat mittels komplexometrischer Titration unter Verwendung von Murexid bestimmt wurde. Aus den gewonnenen Gleichgewichtsdaten wurde durch Einsetzen in die Gleichung (1) der Selektivitätskoeffizient K_D berechnet. Die Austauschhalbwertszeiten $t_{1/2}$ wurden aus der Abhängigkeit des Austauschgrades F von der Zeit des Austausches, und zwar

TABELLE I

Halbwertszeit $t_{1/2}$ (s) und Koeffizienten der Geldiffusion D (cm^2/s) in Abhängigkeit von der Außenlösungskonzentration C_0 (val/l) und der Austauschrichtung

\bar{t} und \bar{D} beziehen sich auf den Austausch aus der reinen Mn-, bzw. Cu-Form in die Ca-Form des Austauschers, \bar{t} und \bar{D} betreffen den Austausch in der entgegengesetzten Richtung.

System	Ca-Mn			Ca-Cu		
C_0	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,00
Dowex A-1						
\bar{t}	3 600	1 020	625	9 600	4 400	4 100
$\bar{D} \cdot 10^8$	0,44	1,5	2,5	0,17	0,36	0,39
\bar{t}	300	120	70	540	76	29
$\bar{D} \cdot 10^8$	5,3	13,0	23,0	2,9	21,0	55,0
Duolite ES-63, nur stärker saure Gruppen						
\bar{t}	655	340	200	4 100	2 000	1 050
$\bar{D} \cdot 10^8$	2,4	4,7	7,9	0,39	0,79	1,5
\bar{t}	1 370	480	350	800	400	200
$\bar{D} \cdot 10^8$	1,2	3,3	4,5	2,0	4,0	7,9
Duolite ES-63, alle Gruppen						
\bar{t}	2 600	1 160	780	11 000	2 700	1 850
$\bar{D} \cdot 10^8$	0,61	1,4	2,0	0,14	0,59	0,86
\bar{t}	675	325	200	320	170	100
\bar{D}	2,3	4,9	7,9	5,0	9,3	16,0

entweder direkt oder indirekt durch Extrapolation der geradlinigen Abhängigkeit des Austauschgrades von $t^{1/2}$ für den Wert $F = 0,5$, abgelesen. Aus den auf diese Weise gewonnenen Austauschhalbwertzeiten wurde der Diffusionskoeffizient der Geldiffusion aus der Beziehung $D = (r^2/4\pi^2)t_{1/2}$ berechnet, wo r den Halbmesser des gequollenen Austauscherteilchens in Na-Form bezeichnet. Alle Messungen wurden bei der Temperatur von 25°C durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Dowex A-1

Die Ergebnisse für Dowex A-1 sind in Tabelle I angeordnet. Dies ergibt sich aus der Abhängigkeit der Austauschkinetik von der Außenlösungskonzentration zufolge seiner Invasion in das Austauscherinnenteilchen. Die Werte der Diffusionskoeffizienten stimmen mit den im Ca-Mg-System früher² gewonnenen Ergebnissen größenordnungsmäßig überein. Im Ca-Mn-System sind die Diffusionsgeschwindigkeiten bei der Mn^{2+} -Ionendiffusion in die Ca-Form des Kationenaustauschers bei allen Konzentrationen um annähernd eine Größenordnung höher als in entgegengesetzter Richtung. Das Ca-Cu-System zeigt bei höheren Außenlösungskonzentrationen in beiden Austauschrichtungen einen mehr als zwei Größenordnungen betragenden Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten. Die Ca^{2+} -Ionendiffusion in die Cu-Form des Dowex A-1 geht selbst bei hohen Konzentrationen des Außenelektrolyten sehr langsam vor sich, eine Beobachtung, die von der durch die Stabilität des entstandenen Kupfer(II)-chelats verursachten Unterdrückung des Einflusses der Elektrolyteninvasion zeugt. Demgegenüber verläuft die Diffusion der Cu^{2+} -Ionen in die Ca-Form des Kationenaustauschers bei höheren Außenlösungskonzentrationen wesentlich schneller als bei der Mn^{2+} -Ionendiffusion in dieselbe Ionenform des Austauschers, eine Erscheinung, die mit der Tendenz des Liganden, durch Kupfer(II)-Chelatbildung eine stabilere Anordnung zu erreichen, erklärt werden kann.

Zwecks näherer Erläuterung dieser Vorgänge wurden in beiden Systemen die Gleichgewichts- und kinetischen Differentialmessungen bei der Gesamtaußenlösungskonzentration von 0,1 val/l durchgeführt (Abb. 1). In beiden Systemen stimmt der Verlauf des Selektivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Austauscherphase fast überein; dies kann bei isovalenten Ionenpaaren den minimalen Quelländerungen zwischen den untersuchten Ionenformen zugeschrieben werden¹⁰.

Bei Erhöhung des Äquivalenzbruches der Mn^{2+} - oder Cu^{2+} -Ionen im Austauscher über den Wert von 0,6–0,7 erfolgt in beiden Systemen eine ausgeprägte Selektivitätsinversion. Beim Triäthanolammonium-H-System unter Verwendung des starksauren Sulfonkationenaustauschers Lewatit S 100 im Bereich der Geldiffusion¹¹ und beim K-H-System unter Heranziehung des Phosphoniumionenaustauschers Duolite C-63 im Bereich der Filmdiffusion¹² wurde die beobachtete Selektivitätsinversion von einer Inversion der Differentialdiffusionsgeschwindigkeiten im entsprechenden Intervall

der Änderung der Austauscherphasenzusammensetzung begleitet. Beim Dowex A-1 verläuft jedoch neben der durch den Selektivitätskoeffizienten charakterisierten Austauschreaktion eine chemische Chelatisierungsreaktion, deren Resultante im durch die Gleichung (2) definierten Verhältnis der Stabilitätskonstanten K' zu suchen ist. Der Wert dieses Verhältnisses ist, wie bereits angeführt wurde, beim Cu- und Ca-Chelat mit Iminodiessigsäure sehr hoch ($K' \approx 10^8$), im Ca-Mn-System ist der Wert des Verhältnisses der Stabilitätskonstanten zufolge der verminderten Mn-Chelatstabilität merklich niedriger, trotzdem beläuft sich der K' -Wert auf ca. 10^3 . Die hoch irreversible Chelatisierungsreaktion wird also namentlich im Ca-Cu-System sowohl gegen die Selektivitätsänderung als auch gegen die fallweise auftretende Inversion der Diffusionsgeschwindigkeiten wirken.

Wie aus den kinetischen Differentialdaten (Abb. 2) hervorgeht, verläuft am Dowex A-1 ein Austauschvorgang im Ca-Mn-System in beiden Richtungen schneller als im Ca-Cu-System. Auch die Unterschiede der Differentialdiffusionsgeschwindigkeiten mit der Änderung der Austauscherphasenzusammensetzung sind in der gegebenen Austauschrichtung im Ca-Mn-System weit höher als im Ca-Cu-System. Hier ändern sich die Differentialdiffusionsgeschwindigkeiten mit der Zusammensetzungsänderung der Austauscherphase nur sehr wenig, indem sie der Gesamtaustauschgeschwindigkeit

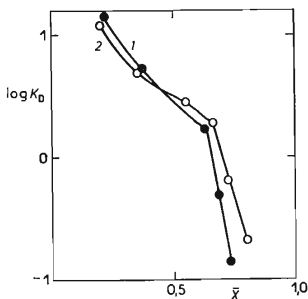


ABB. 1

Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten K_D von der Zusammensetzung der Austauscherphase \bar{X} beim Dowex A-1

Systeme: ○ Ca-Mn, ● Ca-Cu.

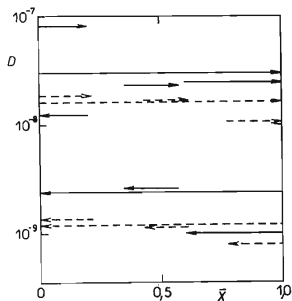


ABB. 2

Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D (cm^2/s) von der Zusammensetzung der Austauscherphase \bar{X} beim Dowex A-1

Die Richtung der Pfeile gibt die Austauschrichtung, ihre Länge die Größenänderung der Austauscherphasenzusammensetzung an; — Ca-Mn-System, - - - Ca-Cu-System.

keit folgen. Die Diffusion in der Richtung der Anreicherung der Austauschphase durch die Mn^{2+} - oder Cu^{2+} -Ionen verläuft um 1–2 Größenordnungen schneller als in der entgegengesetzten Richtung, und zwar auch im Konzentrationsbereich in dem in beiden Systemen Selektivitätsinversion erfolgte.

Das Verhältnis der Stabilitätskonstanten der Chelate beider Gegenionenpaare ist von der Zusammensetzung der Austauschphase unabhängig. Die Resultante beider Vorgänge – Ionenaustausch und Chelatisierung – kann durch das Produkt $K_D \cdot K'$ charakterisiert werden. Dieses ist bei beiden Systemen für sämtliche Austauschphasenzusammensetzungen durch eine hohe positive Zahl gekennzeichnet. Wie sich hieraus ergibt, ist in der chemischen Chelatisierungsreaktion, die bei dem Austausch der gegebenen Gegenionen in den gleichzeitig als Liganden auftretenden Austauschgruppen des Dowex A-1 verläuft, vom Gesichtspunkt des Gesamtprozesses aus als Leitvorgang zu erblicken.

Duolite ES-63

Zum Unterschied von Dowex A-1 erfolgt bei Verwendung von Duolite ES-63 beim Austausch keines der untersuchten Kationen Chelatbildung mit der Phosphoniumaustauschgruppe, sondern es handelt sich hier lediglich um die Überführung des Austauschers aus der einen, wenig dissoziierten Form in eine andere. Wie experimentell festgestellt wurde, enthält Duolite ES-63 ungefähr 35% Gruppen von ausgesprochen saurem Charakter mit der Fähigkeit, Neutralsalz zu spalten, wie sich dies bei den Chloridlösungen der zweiwertigen Metalle zeigt. Daher wurde vorerst der Fall des Integralaustausches untersucht, der lediglich unter Teilnahme von stärker dissoziierten Austauschgruppen verläuft (Tab. I).

In beiden untersuchten Systemen ist die Austauschgeschwindigkeit wiederum voll auf von der Außenlösungskonzentration abhängig. Als interessant erweist sich das Ca–Mn-System, wo im gesamten Konzentrationsbereich Inversion der Diffusionsgeschwindigkeiten erfolgte. Die Geschwindigkeit der Mn^{2+} -Ionendiffusion in die Ca-Form des Austauschers ist beim Vergleich mit der Geschwindigkeit des Prozeßverlaufs in der entgegengesetzten Richtung stets halb so groß. Voraussetzungsgemäß werden die Selektivitätsunterschiede zwischen beiden Gegenionen unter Beteiligung nur ausgesprochen saurer Gruppen des Phosphoniumkationenaustauschers durch den Einfluß geringfügiger Ca^{2+} -Ionenhydratisierung ausgeglichen und es kann auch die Möglichkeit einer Selektivitätsinversion nicht ausgeschlossen werden. Das Ca–Cu-System verhält sich vom kinetischen Gesichtspunkt aus gesehen nicht erwartungsgemäß, in dem die Cu^{2+} -Ionendiffusion in die Ca-Form des Austauschers im gesamten Konzentrationsbereich annähernd fünfmal schneller verläuft als der rückläufige Prozeß. Die Unterschiede zwischen den Diffusionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Systemen sind nicht besonders bedeutsam. Im Fall der Beteiligung aller Gruppen, also auch der schwachsauren, am Austauschprozeß, kann voraus-

gesetzt werden, daß sich die Integralfusionsgeschwindigkeiten nach einer Affinitätsanordnung richten; diese Voraussetzung hat sich vollauf bestätigt (Tab. I). Im Ca-Mn-System erweist sich die Geschwindigkeit der Diffusion des Mn^{2+} -Ions in die Ca-Form des Austauschers bei der gegebenen Außenlösungskonzentration als höher, auch wenn sie sich in der gleichen Größenordnung wie die Geschwindigkeit der rückläufigen Diffusion bewegt. Im Ca-Cu-System sind die Unterschiede bei den Diffusionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Austauschrichtung zufolge Einschaltung auch schwachsaurer, durch extremen Affinitätsunterschied beider Gegenionen in die Austauschreaktion sich äußernden Austauschgruppen weit höher. Im Vergleich mit dem Austausch an stärker dissoziierten Gruppen ist die Diffusion des Cu^{2+} -Ions in die Ca-Form des Kationenaustauschers etwas schneller, während der rückläufige Vorgang größenordnungsmäßig langsamer verläuft. Bei beiden Austauschern beider Systeme handelt es sich bei allen Varianten der Außenlösungskonzentration um eine von der Elektrolyteninvasion beeinflusste Geldiffusion. Hievon zeugt die Tatsache, daß die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades der Austauschphase von der Wurzel aus der Zeit der Austauschreaktion linear war. Beim Dowex A-1 sind die Unterschiede der Diffusionsgeschwindigkeiten zwischen beiden Austauschrichtungen infolge der sich geltend machenden Chelatisierungsreaktion und der hohen Stabilität des Cu-Chelats vollkommen ausgeprägt. Falls am Austauscher keine Chelatbildung erfolgt und darüberhinaus auch schwachsaure Austauschgruppen ausgeschlossen sind, ist die Austauschkinetik auf Grund der beim Duolite ES-63 gewonnenen Ergebnisse beim gleichen Ionenpaar weit weniger von der Austauschrichtung abhängig.

Abschließend sprechen wir Dr. K. K. Timpe und Frau H. Dubsky, Dow Chemical Company, für die Überlassung des Dowex A-1 und Dr. Z. Matějka, ČKD, Dukla, für die Überlassung des Duolite ES-63 unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Helfferich F.: J. Phys. Chem. 69, 1178 (1965).
2. Varon A., Rieman W.: J. Phys. Chem. 68, 2716 (1964).
3. Heitner-Wirguin C., Urbach W.: J. Phys. Chem. 69, 3400 (1965).
4. Chaberek S., Martell A. E.: *Organic Sequestering Agents*. Wiley, New York 1959.
5. Rosset R.: Bull. Soc. Chim. France 1976, 59.
6. *Duolite ES-63*. Prospekt der Fa Dia-Prosim, Vitry sur Seine.
7. Leyden D. E., Underwood A. L.: J. Phys. Chem. 68, 2093 (1964).
8. Boyd G. E., Vaslow F., Lindenbaum S.: J. Phys. Chem. 71, 2214 (1967).
9. Talášek V.: diese Zeitschrift 35, 3105 (1970).
10. *Dowex A-1 Chelating Resin*. The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.
11. Talášek V., Eliášek J.: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické Prag, im Druck.
12. Linkohr R.: *Dissertation*. Universität, München 1969.

Übersetzt von K. Grundfest.