

## Zur Kinetik des Ionenaustauschers

### Die Kopplung von Diffusion und Reaktion im Ionenaustauscher

G. DICKEL

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 23 a, 2077—2080 [1968]; eingegangen am 31. Mai 1968)

Bei Messungen an Ionenaustauschern erhält man beim System  $K^+ - Li^+$  für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten völlig verschiedene Resultate, je nachdem, ob man im stationären oder im nichtstationären Zustand arbeitet. Dieser Befund läßt sich beschreiben, wenn man den Ionenaustausch als Kopplung eines Diffusionsvorganges mit einer Reaktion betrachtet. Dabei werden

1. die Haftstellen als Potentialmulden aufgefaßt, die für verschiedene Ionen eine unterschiedliche Tiefe besitzen, und es wird
2. angenommen, daß nur aktivierte Ionen am Diffusionsvorgang teilnehmen.

### 1. Einleitung

Zur Messung des Diffusionskoeffizienten  $D$  kann man entweder im stationären Zustand mit einem konstanten Konzentrationsgradienten arbeiten und mittels des 1. Fickschen Gesetzes

$$J_i = -D \text{ grad } c_i \quad (1)$$

auswerten, wobei  $J_i$  den Diffusionsstrom bedeutet; oder man arbeitet im nichtstationären Zustand und wertet mittels des 2. Fickschen Gesetzes aus. Dieses ist, mit  $J_i$  als Parameter, durch Gl. (1) und die Kontinuitätsbedingung

$$\partial c_i / \partial t = -\text{div } J_i \quad (2)$$

gegeben.

Nach der zweiten Methode haben wir mehrmals die Diffusionskoeffizienten von Ionenaustauschern bestimmt<sup>1,2</sup>, die im allgemeinen konzentrationsabhängig sind. Zur Messung dieser Abhängigkeit sind Versuchsreihen in kleinen Konzentrationsintervallen notwendig<sup>3</sup>, welche wir nunmehr für den Austausch des Kaliumions gegen das Lithiumion an Polystyrolsulfonsäureaustauschern durchgeführt haben. Dabei benutzten wir einmal Membranen und arbeiteten im stationären Zustand (I), zum anderen verwendeten wir Austauscherkugeln und arbeiteten nichtstationär (II).

Die Meßergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Als Abszisse ist der Molenbruch der K-Ionen, als Ordinate der gemessene Diffusionskoeffizient aufgetragen. Die Gesamtkonzentration war stets 1 n. Die Länge der eingezeichneten Linien gibt die im

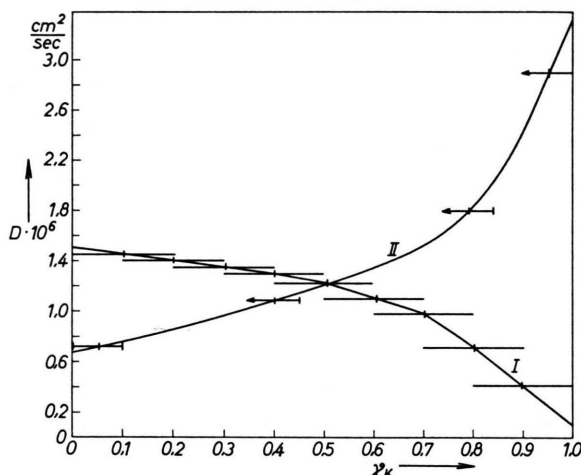


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Molenbruch beim System  $Li^+ - K^+$ , gemessen im stationären (I) und im nichtstationären Zustand (II).

Experiment durchlaufene Konzentrationsdifferenz an. Die Pfeilspitze deutet bei den Versuchen (II) an, daß das  $Li$ -Ion in den Austauscher hineindiffundiert. Die durch die Mitten der Linien gezogenen Kurven stellen die gemessene Konzentrationsabhängigkeit von  $D$  dar.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß sich die beiden Kurven innerhalb der Fehlergrenzen decken. Statt dessen findet man völlig unterschiedliche Verläufe. Dieser Befund läßt sich beschreiben, wenn man den Ionenaustausch als Kopplung eines Diffusionsvorganges mit einer chemischen Reaktion auffaßt. Im folgenden soll diese Vorstellung entwickelt

<sup>1</sup> G. DICKEL u. H. GRIMMEIS, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 17, 1 [1958].

<sup>2</sup> G. DICKEL u. E. HÜBNER, Kolloid-Z. 179, 60 [1961].

<sup>3</sup> G. DICKEL u. D. KÖRNER, Z. Phys. Chem. N.F. 58, 64 [1968].



## 2. Das Haftstellenmodell

Als Haftstellen bezeichnen wir den Sitz der austauschaktiven Ionen im Austauschermaterial. An ihnen werden die Ionen während einer gewissen Verweilzeit festgehalten und damit dem Diffusionsvorgang entzogen. Nach Ablauf dieser Zeit werden sie aktiviert und damit diffusionsfähig, bis sie erneut von einer Haftstelle eingefangen werden. Wesentlich ist die Unterscheidung zwischen den in den Haftstellen befindlichen und den freibeweglichen Ionen. Die Vorgänge an den Haftstellen fassen wir als chemische Reaktion auf, die wir durch das Massenwirkungsgesetz beschreiben.

## 3. Die Kopplung von Diffusion und Reaktion

Wir bezeichnen die Konzentration der freibeweglichen Ionen der Sorte  $i$  mit  $c_i^*$ , die der in den Potentialmulden festgehaltenen Ionen mit  $C_i^*$ . Da nur die freibeweglichen Ionen zum Diffusionstransport beitragen, ändern wir die Gln. (1) und (2) um in

$$J_i = -D \text{grad } c_i^*, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_i^*}{\partial t} + \frac{\partial C_i^*}{\partial t} = -\text{div } J_i. \quad (4)$$

### a) Die Filmdiffusion

Im Falle der Nernstschen Filmdiffusion, die bei geringen Außenkonzentrationen realisiert ist<sup>4</sup>, läuft die Reaktion im Innern des Austauschers schnell gegen den Transport durch den das Austauscherkorn umgebenden Film ab. Deshalb kann man  $c_i^*$  und  $C_i^*$  als örtlich konstant ansehen und die Integration von Gl. (4) über das Volumen liefert, wenn man auf die rechte Seite den Gaußschen Satz anwendet,

$$\dot{C}_i = -(J_i)_{\text{Oberfl.}} \cdot F/V. \quad (5)$$

Dabei bedeutet  $F$  die Oberfläche und  $V$  das Volumen des Austauschers und  $C_i = c_i^* + C_i^*$  ist die Gesamtkonzentration der Ionen  $i$  im Austauscher. Gl. (5) wird in einer folgenden Arbeit<sup>5</sup> diskutiert.

### b) Die Partikeldiffusion

Bei hohen Außenkonzentrationen ist die Diffusion der Ionen durch den Austauscher der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang. Hier haben wir das in-

nere Gleichgewicht zu berücksichtigen. Dies tun wir dadurch, daß wir den Ionenaustausch als Reaktion auffassen und durch das Massenwirkungsgesetz beschreiben. Für einwertige Ionen – auf diese wollen wir uns beschränken – gilt

$$K^* = \frac{c_2^* C_1^*}{c_1^* C_2^*}, \quad (6)$$

wo  $K^*$  die innere Massenwirkungskonstante bedeutet. Daraus folgt bei einer Änderung der Konzentrationen

$$\frac{c_2^*}{c_1^* C_2^*} dC_1^* - \frac{c_2^* C_1^*}{c_1^* C_2^{*2}} dC_2^* - \frac{c_2^* C_1^*}{c_1^{*2} C_2^*} dc_1^* + \frac{C_1^*}{c_1^* C_2^*} dc_2^* = 0. \quad (7)$$

Bei Verwendung der Molenbrüche  $\Gamma_i = C_i^*/C^*$  und  $\gamma_i = c_i^*/c^*$  folgt wegen  $dC_1^* = -dC_2^*$ ,  $dc_1^* = -dc_2^*$  aus Gl. (7)

$$\frac{dC_1^*}{C^* \Gamma_1 \Gamma_2} = \frac{dc_1^*}{c^* \gamma_1 \gamma_2}. \quad (8)$$

Beachtet man noch  $K^* = \gamma_2 \Gamma_1 / \gamma_1 \Gamma_2$ , so ergibt sich schließlich

$$dc_i^* = \frac{C^*}{c^*} \left( \frac{1-\Gamma_i}{1-\gamma_i} \right)^2 K^{*3-2i} dc_i^*. \quad (9)$$

Gl. (9) gibt die Konzentrationsänderung des gebundenen Ions in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung des freien Ions bei einer Variation der ionischen Zusammensetzung an.

Beschränkt man sich auf kleine Konzentrationsintervalle, damit der Diffusionskoeffizient als konstant angesehen werden kann, so folgt durch Einsetzen der Gln. (3) und (9) in Gl. (4)

$$\frac{\partial c_i^*}{\partial t} = D_{\text{eff}} \Delta c_i^*. \quad (10)$$

Man erhält somit die übliche Diffusionsgleichung mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten, welcher der Kopplung des Diffusionsvorganges mit der Austauschreaktion Rechnung trägt. Es gilt

$$D_{\text{eff}} = D \left/ \left\{ 1 + \frac{C^*}{c^*} \left( \frac{1-\Gamma_i}{1-\gamma_i} \right)^2 K^{*3-2i} \right\} \right. \quad (11)$$

Da die Größe  $c_i^*$  in Gl. (10) keine Meßgröße ist, führen wir die Gesamtkonzentration  $C_i = c_i^* + C_i^*$  der Ionen  $i$  im Austauscher ein. Wegen  $dC_i = dc_i^* + dC_i^*$  und Gl. (9) kann man in Gl. (10)  $c_i^*$  einfach durch  $C_i$  ersetzen. Es sei noch bemerkt, daß

<sup>4</sup> G. E. BOYD, A. W. ADAMSON u. L. S. MYERS JR., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2836 [1947].

<sup>5</sup> K. BUNZL u. G. DICKEL, Z. Naturforsch., eingereicht.

Gl. (10) auf Grund der Ableitung nur dann gültig ist, wenn sich das chemische Gleichgewicht schnell gegenüber dem Diffusionsablauf einstellt.

### c) Die Grenzfälle

Wir vergleichen nun die beiden Fälle miteinander, in denen eine Ionenart jeweils in Spurenkonzentration vorliegt.

#### Tiefe Potentialmulden

In diesem Fall wird im Mittel der größte Teil der Ionen an den Haftstellen festgehalten:  $C^* \gg c^*$ , und aus den Gln. (10) und (11) ergibt sich bei gleichen Werten von  $\Delta C_i$

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial t}\right)_{\gamma_2 \rightarrow 0} : \left(\frac{\partial C_1}{\partial t}\right)_{\gamma_1 \rightarrow 0} = \frac{D_{\gamma_2 \rightarrow 0}}{D_{\gamma_1 \rightarrow 0}} K_{\gamma_1 \rightarrow 0}^* \cdot K_{\gamma_2 \rightarrow 0}^*. \quad (12)$$

#### Flache Potentialmulden

Hier können wir  $C^* \ll c^*$  annehmen und finden analog

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial t}\right)_{\gamma_1 \rightarrow 0} : \left(\frac{\partial C_2}{\partial t}\right)_{\gamma_2 \rightarrow 0} = \frac{D_{\gamma_1 \rightarrow 0}}{D_{\gamma_2 \rightarrow 0}}. \quad (13)$$

In diesem Falle tritt die Gleichgewichtskonstante  $K^*$  nicht mehr auf, und man erhält die übliche Diffusionsgleichung. Dies bedeutet, daß in der Kontinuitätsgleichung (4) das Reaktionsglied  $C_i^*$  verschwindet. In diesem Glied steckt der Unterschied zwischen der gewöhnlichen und der reaktionsgekoppelten Diffusion, den die Experimente gezeigt haben (siehe Abb. 1).

### d) Auswertung

In der ersten Spalte der Tabelle ist der Quotient der Umsatzgeschwindigkeiten für Spurenkonzentration jeweils einer Ionenart angegeben, der gleich dem Quotienten der aus der Kurve II an den Grenzen entnommenen effektiven Diffusionskoeffizienten ist. In der zweiten Spalte steht der Quotient der Grenzwerte der wirklichen Diffusionskoeffizienten, der aus Kurve I folgt. Das aus diesen Werten nach Gl. (12) berechnete Quadrat der mittleren inneren Gleichgewichtskonstanten ist in der letzten Spalte aufgeführt. Man findet  $K^* = 0,114$ , gegenüber einer mittleren äußeren Gleichgewichtskonstanten  $K = 2,7$  (l. c.<sup>5</sup>). Man kann  $K$  als totale Gleichgewichtskon-

stante bezeichnen; in ihr steckt sowohl das Gleichgewicht der äußeren zur inneren Lösung, als auch das der inneren Lösung zum Haftstellengerüst.

| $\left(\frac{\partial C_{Li}}{\partial t}\right)_{\gamma_{Li} \rightarrow 0} / \left(\frac{\partial C_K}{\partial t}\right)_{\gamma_K \rightarrow 0}$ | $\frac{D_{\gamma_{Li} \rightarrow 0}}{D_K \rightarrow 0}$ | $K^{*2} = K_{\gamma_{Li} \rightarrow 0}^* \cdot K_{\gamma_K \rightarrow 0}^*$ |
|---|---|---|
| 4,91  | 0,066   | 0,013   |

Tab. 1. Scheinbarer und wirklicher Diffusionskoeffizient des Systems  $K'-Li'$ .

## 4. Der Chemismus des Ionenaustausches

Der Einfluß der Haftstellen beschränkt sich nicht nur auf die Kinetik des Ionenaustausches. Es zeigt sich, daß bei Messungen der nichtstationären Diffusion in kleinen Konzentrationsintervallen zwei voneinander unabhängige Kurven II auftreten<sup>3</sup>. Der höherliegende Ast — er ist in Abb. 1 dargestellt — gilt für eine Quellung, der andere für eine Schrumpfung. Diese Aufspaltung vergrößert sich bei der Wahl engerer Konzentrationsintervalle und sie verschwindet, wenn man mit niedrigen Konzentrationen ( $\cong 0,01 n$ ) arbeitet; denn dann ist die Nernst-sche Filmdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang<sup>5</sup>. Für den Quotienten des Diffusionskoeffizienten bei Quellung  $D_q$  und demjenigen bei Schrumpfung  $D_s$  ergibt sich der vom Molenbruch unabhängige Ausdruck

$$\frac{D_q}{D_s} = 1 + 2 \alpha \frac{n_R}{n_L} f, \quad (14)$$

wobei  $n_R$  die Molmenge aller Ionen im Austauscher und  $n_L$  die des Wassers bedeuten.  $\alpha$  ist der sogen. „Osmosefaktor“ und  $f$  ein Faktor, der etwa den Wert 0,5 besitzt.

GLÜCKAUF und KITT<sup>6</sup> erkannten wohl zuerst, daß ein dehydratisierter Austauscher das Lösungsmittel stufenweise aufnimmt, was DICKEL und Mitarbeiter<sup>7</sup> durch kalorimetrische Messungen bestätigten. Mittels Untersuchungen der Infrarotspektren von Austauscherfolien stellten ZUNDEL und Mitarbeiter<sup>8</sup> fest, daß die ersten Wassermoleküle nach einem festen Schema an die austauschaktiven Gruppen angelagert werden, und DICKEL und Mitarbeiter<sup>9</sup> haben solche Anlagerungserscheinungen durch dielektrische Messungen nachgewiesen. Diesen Befund berücksichti-

<sup>6</sup> E. GLÜCKAUF u. G. P. KITT, Proc. Roy. Soc. London A **228**, 322 [1955].

<sup>7</sup> G. DICKEL, H. DEGENHART, K. HAAS u. J. W. HARTMANN, Z. Phys. Chem. N.F. **20**, 121 [1959].

<sup>8</sup> G. ZUNDEL u. A. MURR, Z. Phys. Chem. N.F. **54**, 49 [1967]; Z. Phys. Chem. **233**, 415 [1966].

<sup>9</sup> G. DICKEL u. K. BUNZL, Makromol. Chem. **79**, 54 [1964].

gen wir, indem wir uns auch das Hydratwasser an den Haftstellen festgehalten denken, und zwar für jedes Ion der Art  $i$   $\alpha_i$  Wassermoleküle. Beim Austausch eines Ions 2 gegen ein Ion 1 werden somit gleichzeitig

$$\alpha = \alpha_1 - \alpha_2 \quad (15)$$

Moleküle Wasser ausgetauscht. Am System  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  fanden wir im stationären Zustand  $\alpha = 2,85$ . Mit dem früher gemessenen Wert<sup>3</sup>  $D_q/D_s = 1,35$  ergibt sich  $f = 0,63$ .

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden von Herrn Dipl.-Phys. LINKOHR (Quellungsversuche), den Herren W. FRANKE (stationäre Diffusion) und D. FIEDERER (nichtstationäre Diffusion) durchgeführt. Dem Fonds der Chemie danken wir für die Bereitstellung von Mitteln, die uns die Durchführung der Experimente ermöglicht haben, und der Erstgenannte für die Gewährung eines Stipendiums. Den Bayerwerken AG, Leverkusen, sind wir für die Überlassung des Austauschermaterials zu Dank verpflichtet. Unseren besonderen Dank sprechen wir noch Herrn Dr. P. MÜLLER für seine eingehende Diskussion und Verbesserungsvorschläge aus.

## Chemical Reaction Kinematics

### VIII. Cross Sections of some D-atom Transfer Reactions in the Energy Range 1–100 eV

D. HYATT and K. LACMANN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. **23 a**, 2080—2083 [1968]; received 27 September 1968)

A Bendix time of flight mass spectrometer has been modified to enable the determination of some ion-molecule reaction cross sections in the energy range 1–100 eV.

In the reactions studied



where X may be Ar,  $\text{N}_2$  or CO, the results obtained agree with the predictions of the polarization theory in the range below 10 eV despite the fact that no intermediate complex is formed at these energies. Between about 10–50 eV where spectator stripping occurs the cross section follows an approximate  $E^{-1}$  dependence. Above these energies the results are consistent with a transition to a region in which knock-on processes predominate and where an impulse approximation treatment would be valid.

The determination of accurate cross sections for ion-molecule reactions is of considerable importance, particularly in the energy region 1–100 eV where several different theoretical models have been proposed. Although previous investigations<sup>1–7</sup> have covered various parts of this energy range, no previous study has examined the complete range and it was in an attempt to do this that the present experiments were undertaken.

### Experimental

The apparatus is shown in Fig. 1 a. Ions are produced in pulses from an Atlas AN4 ion source, accelerated to 100 eV and then passed through a

multielectrode decelerating lens system with circular slit geometry based on the design of LINDHOLM<sup>8</sup>. The ion beam emerging from this lens system enters a collision chamber (length 1.7 cm) in which the entrance and exit slits are 1 mm and 3 mm diam., respectively. This geometry ensures the detection of all products scattered through relatively large angles in the laboratory system ( $\pm 5^\circ$  in the most unfavorable case). The ions emerging from the collision chamber pass into the grid system of a Bendix ion source from behind, the original solid backing plate having been replaced by a standard Bendix mesh. Time of flight analysis follows in the normal way.

<sup>1</sup> J. B. HOMER, R. S. LEHRLE, J. C. ROBB, and D. W. THOMAS, *Nature* **202**, 795 [1964].

<sup>2</sup> J. B. HOMER, R. S. LEHRLE, J. C. ROBB, and D. W. THOMAS, *Adv. Mass Spec.* **3**, 415 [1966].

<sup>3</sup> C. F. GIESE and W. B. MAIER II, *J. Chem. Phys.* **39**, 739 [1963].

<sup>4</sup> A. HENGLEIN, K. LACMANN, and G. JACOBS, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 279 [1965].

<sup>5</sup> K. LACMANN and A. HENGLEIN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 286, 292 [1965].

<sup>6</sup> B. R. TURNER, M. A. FINEMAN, and R. F. STEBBINGS, *J. Chem. Phys.* **42**, 4088 [1965].

<sup>7</sup> E. R. WEINER, G. R. HERTEL, and W. S. KOSKI, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 788 [1964].

<sup>8</sup> E. GUSTAFSSON and E. LINDHOLM, *Ark. Fys.* **18**, 219 [1960]; see also Ref. <sup>10</sup>.