

Zur Kinetik der Ionenaustauscher

II. Die Filmdiffusion bei differentiellen Umbeladungen

K. BUNZL * und G. DICKEL

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **24 a**, 109–117 [1969]; eingegangen am 21. Mai 1968)

Im Konzentrationsbereich der Filmdiffusion wurde an Kunstharzionenaustauschern die Kinetik des Austausches für die Ionenpaare Wasserstoff–Kalium und Lithium–Kalium untersucht. Die theoretischen Betrachtungen mittels der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse durch einen ternären Ansatz berücksichtigen sowohl das Diffusionspotential als auch die chemische Reaktion an der Austauscheroberfläche. Es wurden nur differentielle Umbeladungen durchgeführt, da dann Größen, wie der Gleichgewichtskoeffizient oder die Wasseradsorption, als konstant angesehen werden können. Die Theorie erklärt alle experimentellen Ergebnisse quantitativ und die erhaltenen Diffusionskoeffizienten stimmen mit denjenigen, die man bei den entsprechenden ternären Elektrolytmischungen beobachtet, innerhalb der Fehlergrenze überein.

Die bisherigen Untersuchungen über die Kinetik des Ionenaustausches bei kleinen Konzentrationen der Außenlösung beruhen im wesentlichen alle auf der von BOYD¹ entwickelten Vorstellung, daß in diesem Konzentrationsbereich der Transport der Ionen durch den die Austauscherkugel umgebenden Flüssigkeitsfilm der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Filmdiffusion). Die experimentellen Untersuchungen beschränkten sich im allgemeinen darauf, die Geschwindigkeit für die völlige Umbeladung eines Austauschers zu ermitteln. Bei der dazu entwickelten Theorie von SCHLÖGL und HELFFERICH² wurde der Einfachheit halber die Selektivität des Austauschers, d. h. die Tatsache, daß der Gleichgewichtskoeffizient ungleich eins ist, nicht berücksichtigt. Wie wir später sehen werden, ist eine solche Näherung zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse unbefriedigend. In den Arbeiten, die diese Vernachlässigung nicht machen^{3, 4}, hat man jedoch während der gesamten Umbeladung den Gleichgewichtskoeffizienten als konstant angesehen und damit eine Näherung eingeführt, die den experimentellen Tatsachen ebenfalls nicht gerecht wird. Deshalb haben wir anstatt einer vollkommenen Umbeladung nur differentielle Umbeladungen durchgeführt. Innerhalb dieser kleinen Bereiche, die etwa 6% einer Gesamtumbeladung betragen, kann man den Gleichgewichtskoeffizienten und den Diffusionskoeffizienten als konstant ansehen.

Im Gegensatz zu früheren Theorien haben wir der Beschreibung der Filmdiffusion einen ternären Ansatz zugrunde gelegt und das durch die verschiedenen Beweglichkeiten der Ionen entstehende Diffusionspotential und die chemische Reaktion an der Austauscher-Oberfläche berücksichtigt.

Theoretische Betrachtungen

a) Die Diffusionsgleichung

Wir betrachten im folgenden einen Kationenaustauscher beim Austausch zweier einwertiger Kationen, die ein einwertiges Anion gemeinsam haben.

Die Konzentration der Elektrolytlösungen sei so gewählt, daß die Diffusion der Ionen durch den Film, der die Austauscherkugel umgibt, geschwindigkeitsbestimmend für den Austausch ist (Filmdiffusion).

Für die Entropieerzeugung σ in diesem System schreiben wir gemäß der Thermodynamik irreversibler Prozesse^{5, 6}:

$$T \sigma = - \sum_{i=0}^3 J_i \text{grad } \tilde{\mu}_i. \quad (1)$$

Hierbei bezeichnen die Indizes 0, 1, 2, 3 das Lösungsmittel, die beiden Kationen sowie das Anion. J_i sind die Flüsse der einzelnen Komponenten und

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad (2)$$

* Jetzige Anschrift: Gesellschaft für Strahlenforschung mbH, München, Institut für Strahlenschutz, 8042 Neuherberg b. München, Ingolstädter Landstr. 1.

¹ G. E. BOYD, A. W. ADAMSON u. L. S. MYERS JR., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2836 [1947].

² R. SCHLÖGL u. F. HELFFERICH, J. Chem. Phys. **26**, 5 [1957].

³ A. W. ADAMSON u. J. J. GROSSMANN, J. Chem. Phys. **17**, 1002 [1949].

⁴ G. DICKEL u. A. MEYER, Z. Elektrochem. **57**, 901 [1953].

⁵ D. G. MILLER, J. Phys. Chem. **70**, 2639 [1966].

⁶ D. G. MILLER, J. Phys. Chem. **71**, 616 [1967].



wobei μ_i das chemische Potential und z_i die mit Vorzeichen versehene Wertigkeit der Ionensorte i bedeuten. F ist die FARADAYSche Zahl und φ das elektrische Potential. Wegen der Gibbs-Duhem-Gleichung sind die μ_i jedoch nicht voneinander unabhängig. Gl. (1) gilt unabhängig vom Bezugssystem. Wir wählen das SF (*solvent fixed*)-System, bei dem die Flüsse der Ionen auf den Fluß des Lösungsmittels bezogen werden, d. h. $(J_0)_0 = 0$. Gl. (1) ergibt:

$$T \sigma = - \sum_{i=1}^3 (J_i)_0 \text{grad } \tilde{\mu}_i, \quad (3)$$

wobei sich die $(J_i)_0$ auf den Fluß des Lösungsmittels beziehen. Für diese Flüsse machen wir nun den üblichen Ansatz

$$J_i = - \sum_{j=1}^3 l_{ij} \text{grad } \tilde{\mu}_j \quad (i=1, 2, 3), \quad (4)$$

wobei die l_{ij} die Transportkoeffizienten im SF-System sind. Den Index 0 lassen wir ab hier wieder weg. Die Stromdichte I

$$I = \sum_{k=1}^3 z_k F J_k \quad (5)$$

muß immer verschwinden, und man erhält durch Einsetzen von Gl. (2) und (4) in Gl. (5)

$$\text{grad } \varphi = - \frac{1}{F} \frac{\sum_{k,l=1}^3 z_k l_{kl} \text{grad } \mu_l}{\sum_{k,l=1}^3 z_k l_{kl} z_l}. \quad (6)$$

Da kein äußeres elektrisches Feld vorhanden ist, bedeutet φ hier das durch die verschiedene Beweglichkeit der Ionen entstehende Diffusionspotential. Durch Substitution von Gl. (6) in Gl. (4) erhält man für die Flüsse der Ionen:

$$J_i = - \frac{\sum_{j,k,l=1}^3 l_{ij} l_{kl} z_k [z_l \text{grad } \mu_j - z_j \text{grad } \mu_l]}{\sum_{k,l=1}^3 z_k l_{kl} z_l}; \quad i=1, 2, 3. \quad (7)$$

Für 1:1-wertige Elektrolyte setzen sich die meßbaren chemischen Potentiale μ_{13} und μ_{23} additiv aus den unmeßbaren individuellen chemischen Potentialen μ_i zusammen:

$$\mu_{13} = \mu_1 + \mu_3, \quad (8a)$$

$$\mu_{23} = \mu_2 + \mu_3, \quad (8b)$$

und man erhält für die Ströme der beiden Elektrolyte

$$J_{i3} = J_i = \frac{- \sum_{j=1}^2 \left[\sum_{k,l=1}^3 z_k z_l (l_{ij} l_{kl} - l_{il} l_{kj}) \right] \text{grad } \mu_{j3}}{\sum_{k,l=1}^3 z_k l_{kl} z_l} \quad i=1, 2, \quad (9)$$

oder kürzer

$$J_{i3} = - \sum_{j=1}^2 L_{ij} \text{grad } \mu_{j3}; \quad i=1, 2. \quad (10)$$

Gl. (10) kann als Ficksches Gesetz für unser System interpretiert werden; wir schreiben:

$$\begin{aligned} -J_{13} &= D_{11} \text{grad } c_1 + D_{12} \text{grad } c_2, \\ -J_{23} &= D_{21} \text{grad } c_1 + D_{22} \text{grad } c_2, \end{aligned} \quad (11)$$

wobei die D_{ij} die Diffusionskoeffizienten im SF-System sind, die sich mittels der obigen Gleichungen als Funktionen der l_{ik} schreiben lassen.

Sieht man von den im Verhältnis zur Gesamtaustauschzeit kurzen Anlaufvorgängen ab, so bedingt der stöchiometrisch erfolgende Austausch der einwertigen Ionen, daß

$$J_{13} + J_{23} = J_1 + J_2 = 0 \quad (12)$$

(quasi-stationäre Näherung). Diese Beziehung zusammen mit Gl. (5) bedingt auch das Verschwinden des Flusses J_3 der einwertigen Co-ionen. Dies ist trotz eines bestehenden Konzentrationsgradienten der Co-ionen möglich, da nach Gl. (4) J_3 sich aus mehreren Termen zusammensetzt und nur deren Summe verschwinden muß.

Mit der Bedingung (12) erhält man aus Gl. (11)

$$\frac{D_{11} + D_{21}}{D_{12} + D_{22}} = \frac{-\text{grad } c_2}{\text{grad } c_1}. \quad (13)$$

Damit folgt aus Gl. (11):

$$-J_{13} = D_1 \text{grad } c_1, \quad (14a)$$

$$-J_{23} = D_2 \text{grad } c_2, \quad (14b)$$

wobei gilt:

$$D_1 = \frac{D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21}}{D_{12} + D_{22}}, \quad (15)$$

$$D_2 = \frac{D_{11} D_{22} - D_{21} D_{12}}{D_{11} + D_{21}}. \quad (16)$$

Wir werden später sehen, daß sich das Verhältnis D_1/D_2 aus den experimentellen Werten ermitteln läßt. Andererseits sind für einige ternäre Elektrolytmischungen (z. B. $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{KCl}$) die vier Diffusionskoeffizienten D_{ij} bestimmt worden. Damit läßt sich die aus den Gln. (15) und (16) folgende Beziehung

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{D_{11} + D_{21}}{D_{12} + D_{22}} \quad (17)$$

nachprüfen

b) Die Koppelung von Diffusion und Reaktion

Nimmt man an, daß sich die Konzentrationen der beiden Kationen innerhalb eines Films der Dicke l linear von den Lösungskonzentrationen c_1 bzw. c_2 bis zu den Konzentrationen \bar{c}_1 bzw. \bar{c}_2 an der Oberfläche des Austauschers ändern, so kann man an Stelle von Gl. (14) schreiben:

$$J_1 = -D_1(c_1 - \bar{c}_1)/l, \quad (18a)$$

$$J_2 = -D_2(c_2 - \bar{c}_2)/l. \quad (18b)$$

Da wir uns auf 1:1-wertige Elektrolyte beschränken, ist $J_{\text{B}} = J_i$ und die Konzentrationen der Elektrolytlösungen sind gleich den Konzentrationen der entsprechenden Kationen. Im Anschluß an unsere Experimente betrachten wir den Fall einer ständig durch Strömung erneuerten Außenlösung und es gilt

$$c_1 + c_2 = c = \text{const.} \quad (19)$$

An der Oberfläche des Austauschers läuft die chemische Reaktion gemäß der Gleichung

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_2 \bar{c}_1 - k_2 \bar{c}_2 C_1 \quad (20)$$

ab, wobei C_i die Konzentration der Ionen i im Austauscher bezeichnet. Für die Beladungskapazität C pro Volumeneinheit gilt

$$C_1 + C_2 = C. \quad (21)$$

Die Kontinuitätsbedingung

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{F}{V} J_i; \quad (i = 1, 2) \quad (22)$$

(V = Volumen, F = Oberfläche des Austauschers) koppelt die Reaktionsströme \dot{C}_i mit den Diffusionsströmen J_i . Setzt man Gl. (18) in Gl. (22) ein,

so wird

$$-\dot{C}_1 = R D_1 (c_1 - \bar{c}_1), \quad (23a)$$

$$-\dot{C}_2 = R D_2 (c_2 - \bar{c}_2), \quad (23b)$$

wobei $R = -F/V \cdot l$ ist. Beachtet man, daß nach Gl. (21) $\dot{C}_1 = -\dot{C}_2$ ist, so erhält man durch Multiplikation von Gl. (23a) mit $k_1 C_2 D_2$ und Gl. (23b) mit $k_2 C_1 D_1$ und Addition

$$\begin{aligned} \dot{C}_1 (k_1 C_2 D_2 + k_2 C_1 D_1) &= R D_1 D_2 (k_1 C_2 \bar{c}_1 - k_2 C_1 \bar{c}_2) \\ &\quad + R D_1 D_2 (k_2 C_1 c_2 - k_1 C_2 c_1). \end{aligned} \quad (24)$$

Der Klammerausdruck beim ersten Summanden der rechten Seite ist nach Gl. (20) gleich \dot{C}_1 und verschwindet daher im Gleichgewicht. Im allgemeinen wird man annehmen dürfen, daß sich das Gleichgewicht an der Oberfläche schnell gegenüber der Diffusion einstellt und kann diesen Summanden vernachlässigen. Setzt man noch für den Gleichgewichtskoeffizienten $K_2^1 = k_1/k_2$, so erhält man mit Gl. (21):

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{R D_1 [c_2 C_1 - c_1 K_2^1 (C - C_1)]}{K_2^1 (C - C_1) (1 + D_1 C_1 / D_2 C_2 K_2^1)}. \quad (25)$$

Da nach Beendigung des Austauschvorganges auch die Außenlösung im Gleichgewicht mit dem Austauscher stehen muß, gilt

$$K_2^1 = \frac{c_2 C_1^\infty}{C_2^\infty c_1}, \quad (26)$$

wobei C_1^∞ bzw. C_2^∞ die Gleichgewichtskonzentrationen der Ionen im Austauscher sind. Mittels Gl. (19) und (26) lassen sich die Größen c_1 und c_2 aus Gl. (25) eliminieren; mit der Abkürzung $x = C_1/C_1^\infty$ ergibt sich

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C c R D_1 D_2 K_2^1 (x-1)}{[K_2^1 (C - C_1^\infty) + C_1^\infty] [C_1^\infty x D_1 - x D_2 K_2^1 C_1^\infty + C D_2 K_2^1]}. \quad (27)$$

c) Die Integration

Liegt zur Zeit $t=0$ die Konzentration $C_1 = C_1^0$ vor, so lautet das Integral von Gl. (27)

$$\ln \frac{C_1 - C_1^\infty}{C_1^0 - C_1^\infty} + \kappa \frac{C_1 - C_1^0}{C_1^\infty} = \tau t, \quad (28)$$

wobei C_1 die Konzentration der Ionensorte 1 im Austauscher zur Zeit t ist. Außerdem gilt

$$\kappa = \frac{1 - D_2 K_2^1 / D_1}{1 - (D_2 K_2^1 / D_1) + C D_2 K_2^1 / C_1^\infty D_1} \quad (29)$$

und

$$\tau = \frac{c R C D_1 D_2 K_2^1}{[C_1^\infty (1 - K_2^1) + C K_2^1] [D_1 C_1^\infty - D_2 C_1^\infty K_2^1 + D_2 C K_2^1]}. \quad (30)$$

⁷ G. DICKEL, Z. Naturforsch. **23a**, 2077 [1968].

Die Halbwertszeit des Austausches $t_{1/2}$ erhält man, wenn man bei $t = t_{1/2}$ für $C_1 = (C_1^0 + C_1^\infty)/2$ setzt:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{2} + \frac{\kappa}{2\tau} \left(1 - \frac{C_1^0}{C_1^\infty} \right). \quad (31)$$

Gl. (31) sowie Gl. (27) werden später zur Diskussion der Meßergebnisse verwendet.

d) Halbwertszeit und Diffusionskoeffizient

Bei früheren analogen Versuchen⁸ im Bereich der Partikeldiffusion haben wir die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes durch den Diffusionskoeffizienten charakterisiert, während wir im vorliegenden Falle zwangsläufig zur Halbwertszeit kommen. Das ist für spätere Vergleiche störend. Da wir aber immer nur die Verhältnisse zweier Halbwertszeiten zu diskutieren haben, können wir die einfache Formel

$$\frac{(t_{1/2})_{\gamma_1=0}}{(t_{1/2})_{\gamma_1=1}} \simeq \frac{(D)_{\gamma_1=1}}{(D)_{\gamma_1=0}} \quad (32)$$

verwenden. Wir erhalten diese, wenn wir in der bei der Partikeldiffusion⁸ verwendeten Gleichung

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(n^2 B t) \quad (33)$$

$F = 1/2$ setzen und die Summe nach dem ersten Glied abbrechen. Die resultierende Formel (32) ist auf einige Prozente genau.

Experimentelles

a) Das Versuchsmaterial

Als Austauscher verwendeten wir Lewatit S 100, ein mit 8% bzw. 25% DVB vernetztes Polystyrolsulfonsäure-Harz. Der Beladungswert betrug 5,3 mVal bzw. 4,9 mVal pro Gramm des trockenen Austauschers in der H-Form. Um eine möglichst einheitliche Korngröße der als Kugeln vorliegenden Austauscher zu erhalten, wurde das Harz in einem Normalsieb unter einem Wasserstrahl geschüttelt. Beim 8% bzw. 25% vernetzten Harz arbeiteten wir mit einer Fraktion von 0,7 bzw. 0,5 mm Durchmesser. Der gesiebte Austauscher wurde solange mit Salzlösungen umbeladen, bis sich ein konstanter Beladungswert eingestellt hat.

b) Messungen

Es wurden Umbeladungen untersucht, bei denen der Austauscher zur Zeit $t=0$ ein Gemisch der einwertigen Ionen 1 und 2 mit den Molenbrüchen $\bar{\gamma}_1^0$ und $\bar{\gamma}_2^0$ enthielt. Die Außenlösung wurde so gewählt, daß die im Gleichgewicht ($t=\infty$) mit dieser Lösung sich einstel-

lenden Molenbrüche $\bar{\gamma}_1^\infty$ und $\bar{\gamma}_2^\infty$ nur wenig von den $\bar{\gamma}_1^0$ - und $\bar{\gamma}_2^0$ -Werten abwichen. Bei der Messung der Geschwindigkeit der Austauschreaktion wurde mit einer ständig durch Strömung erneuerten Außenlösung gearbeitet, deren Zusammensetzung von Experiment zu Experiment geändert wurde, deren Gesamtkonzentration aber immer 0,01 n betrug. Dabei wurde die Lösung mit hoher konstanter Geschwindigkeit durch eine Glasfritte, die den Austauscher enthält, gesaugt und gleichzeitig das Lösungs-Austauscher-Gemisch mittels eines Rührers mit 600 U/min gründlich gemischt. Die verwendeten Meßlösungen wurden vorher auf $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$ thermostatisiert. Um die zeitliche Abhängigkeit der Reaktion zu erhalten, wird der Versuch nach einer bestimmten Zeit t durch Spülung mit destilliertem Wasser abgebrochen und das Ionengemisch im Austauscher analysiert. Dazu werden die Ionen zunächst mittels einer Salzlösung aus dem Austauscher eluiert. Am Austausch beteiligte Wasserstoffionen bestimmt man am einfachsten durch Titration des Eluats. Ist dies nicht der Fall, wie z. B. beim Austausch Li-K, so werden die Kaliumionen aus dem Eluat mittels Kalignost Na ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) gefällt und der getrocknete Niederschlag gewogen. Diese Fällungsreaktion wird durch die Anwesenheit von Anionen sowie von Na- und Li-Ionen, selbst bei großem Überschuß, nicht gestört.

c) Auswertung der Ergebnisse

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit des Gleichgewichtskoeffizienten K_2^1 vom Molenbruch $\bar{\gamma}_K$ der Kaliumionen im Austauscher für den Austausch $\text{K}' - \text{H}'$ und $\text{K}' - \text{Li}'$

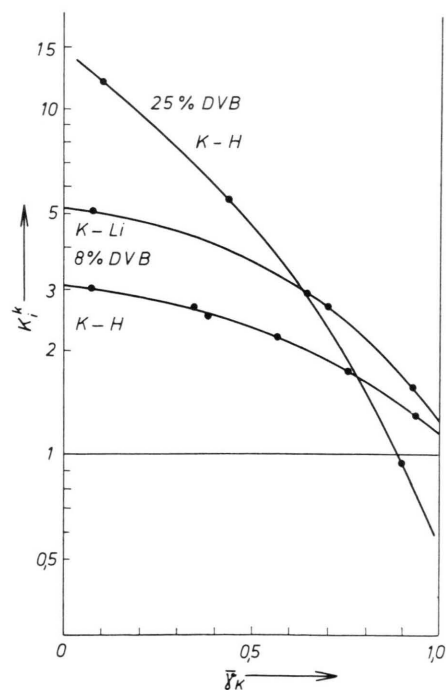


Abb. 1. Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten K_2^1 vom Molenbruch $\bar{\gamma}_K$ der Kaliumionen im Austauscher.

⁸ G. DICKEL u. D. KÖRNER, Z. Phys. Chem. N.F. **58**, 64 [1968].

bei einem 8% vernetzten Lewatit S 100-Austauscher bei 20 °C angegeben. Nach Gl. (26) gilt

$$K_2^1 = \frac{(c_2/c) (C_1^\infty/C)}{(C_2^\infty/C) (c_1/c)} = \frac{\gamma_2 \bar{\gamma}_1}{\bar{\gamma}_2 \gamma_1}, \quad (26 a)$$

wobei γ_i den Molenbruch der Ionen i in der Außenlösung und $\bar{\gamma}_i$ denjenigen im Austauscher bedeuten. Außerdem haben wir den Austausch $H^+ - K^+$ bei einem 25% vernetzten S 100-Austauscher untersucht; in diesem Fall tritt — wie aus Abb. 1 ersichtlich — bei $\bar{\gamma}_K = 0,89$ eine Selektivitätsumkehr ein. Bei $\bar{\gamma}_K$ -Werten, die kleiner als 0,89 sind, ist K_H^K größer als 1, d. h. in diesem Gebiet bevorzugt der Austauscher die Kaliumionen, während er für $\bar{\gamma}_K > 0,89$ die Wasserstoffionen bevorzugt. Dieser Fall ist für die Theorie der Filmdiffusion äußerst interessant.

In Abb. 2 sind die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ des Austausches von Kaliumionen gegen Wasserstoff- bzw. Lithiumionen als Funktionen des Molenbruchs $\bar{\gamma}_K$ der Kaliumionen im Austauscher für das 8% vernetzte

Harz angegeben. Die Pfeile geben Größe und Durchlaufungsrichtung der im Versuch verwendeten $\bar{\gamma}_K$ -Intervalle an.

Diesen Abbildungen läßt sich folgendes entnehmen.

1. Für die Systeme $H^+ - K^+$ und $Li^+ - K^+$ ist die Geschwindigkeit des Austausches größer (bzw. $t_{1/2}$ kleiner), wenn der Austausch bei steigendem Äquivalentanteil von Kaliumionen stattfindet als in umgekehrter Richtung. Dies gilt sowohl für eine völlige Umladung des Austauschers als auch für eine differentielle.

2. Die Austauschgeschwindigkeit für differentielle Umladungen wird mit steigendem Äquivalentanteil der Kaliumionen im Austauscher sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion größer. Für das System Wasserstoff — Kalium ist z. B. die Halbwertszeit für eine differentielle Umladung etwa 10-mal größer, wenn sich der Austauscher statt in der K^+ -Form in der H^+ -Form befindet.

a) Qualitative Diskussion

Für das Zustandekommen des Befundes 1 könnten die verschiedenen Beweglichkeiten der beiden Gegenionen (gekennzeichnet durch die L_{ij} , D_{ij} bzw. D_1 und D_2) oder die Selektivität des Austauschers verantwortlich sein. Wir haben bereits erwähnt, daß die letztere sich bei einem 25% vernetzten Harz bei $\bar{\gamma}_K = 0,89$ umkehrt. Diese Tatsache kann dazu herangezogen werden, um den Einfluß der Gleichgewichtskonstanten zu erkennen. Dazu sind in Abb. 2 zusätzlich einige Halbwertszeiten für differentielle Umladungen bei verschiedenen $\bar{\gamma}_K$ -Werten aufgezeichnet und man sieht, daß die Aufspaltung von Hin- und Rückreaktion bei $\bar{\gamma}_K < 0,89$ gerade umgekehrt wie bei $\bar{\gamma}_K > 0,89$ ist.

b) Quantitative Diskussion

Weitreichendere Aufschlüsse liefert die Diskussion der Resultate mittels der Formeln (27) und (31). Da wir uns nur für kleine Umladungen interessieren, betrachten wir einen Ionenaustausch von C_1^0 nach $C_1^\infty = C_1^0 + \varepsilon$, wobei ε klein genug sein soll, um während dieses Umsatzes K_2^1 als konstant betrachten zu können. Aus Gl. (27) erhalten wir den Betrag der zeitlichen Änderung von C_1 an der Stelle C_1^0 :

$$\left| \frac{dC_1}{dt} \right|_{C_1^0} = \frac{c R D_1 D_2 K_2^1 C \varepsilon}{H}, \quad (34)$$

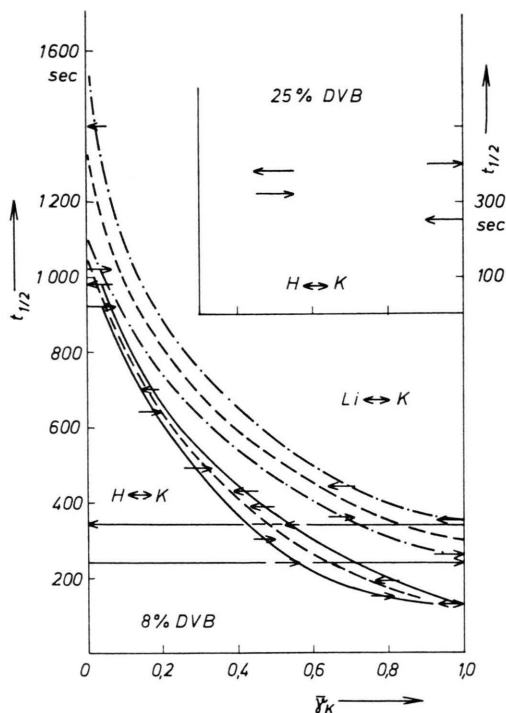


Abb. 2. Abhängigkeit der Halbwertszeiten des Ionenaustausches von $H^+ - K^+$ (ausgezogene Kurven) sowie $Li^+ - K^+$ (strichpunktierte Kurven) an verschieden vernetzten Austauschern Lewatit S 100 vom Molenbruch $\bar{\gamma}_K$. Die Anfangspunkte der Pfeile stellen den Molenbruch der Kaliumionen im Austauscher zur Zeit $t=0$ und die Endpunkte den zur Zeit $t=\infty$ dar. Die gestrichelten Kurven sind die interpolierten Werte für unendlich kleinen Umsatz, bei dem die Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion zusammenfallen.

wobei der Pfeil anzeigt, daß während des Austausch-
sches C_1 zunimmt (Hinreaktion) und wobei

$$H = G - K_2^1 \varepsilon D_2 (C - C_1^0) (K_1^2 - 1) - D_1 C_1^0 \varepsilon (K_2^1 - 1) \quad (34a)$$

und

$$G = C_1^{02} D_1 + K_2^1 D_2 [K_2^1 (C^2 + C_1^{02}) - 2 C C_1^0 K_2^1 - C_1^{02} + C_1^0 C] + K_2^1 D_1 (C C_1^0 - C_1^{02}) \quad (34b)$$

ist. Für die entsprechende Rückreaktion vertauschen
die Reaktion von C_2^0 nach $C_2^0 + \varepsilon$ an der Stelle C_2^0 :

$$\left| \dot{C}_2 \right|_{C_2^0} = \frac{c R D_2 D_1 K_1^2 C [C_2^0 / (C_2^0 + \varepsilon) - 1] (C_2^0 + \varepsilon)}{[K_1^2 (C - C_2^0 - \varepsilon) + C_2^0 + \varepsilon] [C_2^0 D_2 - C_2^0 K_1^2 D_1 + C D_1 K_1^2]} \quad (35)$$

Beachten wir noch, daß $C_2^0 = C - C_1^0$ und $K_1^2 = 1/K_2^1$
ist, so erhalten wir für den Betrag der zeitlichen
Veränderung von C_1 an der Stelle C_1^0 für die Rück-
reaktion:

$$\left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0} = \left| \dot{C}_2 \right|_{C - C_1^0} = \frac{c R D_1 D_2 C K_2^1 \varepsilon}{W}, \quad (36)$$

wobei der Pfeil nach links andeutet, daß wir uns

wir die Indizes 1 und 2 in Gl. (27) und erhalten für

während des Austausches in Richtung fallender C_1 -
Werte bewegen und wobei

$$W = G + K_2^1 \varepsilon D_2 (C - C_1^0) (K_2^1 - 1) + D_1 C_1^0 \varepsilon (K_2^1 - 1). \quad (37)$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis der Geschwin-
digkeiten von Hin- und Rückreaktion im Punkte C_1^0

$$\frac{\left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0}}{\left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0}} = \frac{W}{H} = \frac{G + K_2^1 \varepsilon D_2 (C - C_1^0) (K_2^1 - 1) + D_1 C_1^0 \varepsilon (K_2^1 - 1)}{G - K_2^1 \varepsilon D_2 (C - C_1^0) (K_2^1 - 1) - D_1 C_1^0 \varepsilon (K_2^1 - 1)}. \quad (38)$$

Aus Gl. (38) können wir folgendes entnehmen:

1. Ist der Gleichgewichtskoeffizient K_2^1 größer
als 1, d. h. wird das Ion 1 vom Austauscher ge-
genüber dem Ion 2 bevorzugt, so wird für alle
 $0 < C_1^0 / C < 1$ immer $W > H$ und damit

$$\left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0} > \left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0},$$

d. h. der Austausch ist bei einer kleinen Umbeladung
($\varepsilon > 0$) immer schneller in Richtung steigender C_1 -
Werte als in umgekehrter Richtung, wenn der Index 1
die vom Austauscher bevorzugte Ionensorte kenn-
zeichnet.

2. Im Falle $K_2^1 = 1$ folgt aus Gl. (38)

$$\left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0} = \left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0}.$$

Falls der Austauscher also keine Selektivität für ein
bestimmtes Ion zeigt, wird — unabhängig von D_1
und D_2 — die Geschwindigkeit für die Hin- und
Rückreaktion gleich. Dies erklärt, warum beim Aus-
tausch $K' - H'$ bei $\bar{\gamma}_K = 1$ (s. Abb. 2) die Aufspal-
tung verschwindet. Denn nach Abb. 1 wird an die-
ser Stelle $K_H^K \approx 1$.

3. Auch im Fall $D_1 = D_2$ bleiben die Geschwin-
digkeiten für Hin- und Rückreaktion verschieden, falls
 $\varepsilon \neq 0$ und $K_2^1 \neq 1$ ist.

4. Ist $K_2^1 < 1$, so wird in Gl. (38) $W < H$, d. h.
 $\left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0} < \left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0}$; dies erklärt das schon besprochene
Verhalten des Austausches $H' - K'$ beim 25% ver-
netzten Harz, bei dem K_2^1 sowohl Werte größer als
auch kleiner als 1 annehmen kann (s. Abb. 1). Das
Verhältnis der Geschwindigkeiten für Hin- und Rück-
reaktion kehrt sich um, sobald K_H^K den Wert 1
durchläuft.

5. Im Grenzfall verschwindender Umbeladung er-
hält man aus Gl. (38)

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0} / \left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0} = 1.$$

Die Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion
fallen zusammen, wie es das Gesetz der mikroskopi-
schen Reversibilität fordert. Diesem Fall, der sich
natürlich experimentell nicht verwirklichen läßt, ent-
sprechen die in Abb. 2 eingetragenen gestrichelten
Kurven. Nach Gl. (38) gilt bei Vernachlässigung
in ε quadratischer Glieder

$$\frac{\partial (\left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0} / \left| \dot{C}_1 \right|_{C_1^0})}{\partial \varepsilon} \approx \frac{2 B}{G - 2 \varepsilon B} \quad (39)$$

mit

$$B = K_2^1 D_2 [K_2^1 (C - C_1^0) - (C - C_1^0)] + D_1 C_1^0 (K_2^1 - 1).$$

Man sieht, daß die Geschwindigkeit, mit der die beiden Kurvenäste der Abb. 2 zusammenrücken müßten, wenn man ε immer kleiner macht, abnimmt. Bei unseren Versuchen betrug ε etwa 6% der Vollumladung (Länge der Pfeile in Abb. 2). Versuche mit noch kleineren ε -Werten (etwa 3–4%) ergaben jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche Aufspaltung, was wohl auf das eben diskutierte Verhalten von Gl. (39) zurückzuführen ist.

c) Die Grenzfälle

Zur Diskussion der Gl. (31) betrachten wir eine unendlich kleine Reaktion von C_1^0 nach $C_1^\infty = C_1^0 + \varepsilon$. Gl. (31) liefert

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} t_{1/2} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{2} \quad (40)$$

und mit Gl. (30) wird

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{t_{1/2}} = \frac{c R D_1 D_2 K_2^1 C}{\ln \frac{1}{2} [C_1^\infty (1 - K_2^1) + K_1^2 C] [D_1 C_1^\infty - D_2 C_1^\infty K_2^1 + C D_2 K_2^1]} \quad (41)$$

Diese reziproke Halbwertszeit läßt sich als eine Größe interpretieren, die proportional einem Interdiffusionskoeffizienten D ist und nach Gl. (41) in recht unübersichtlicher Weise von den beiden Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 abhängt. Man betrachtet deshalb einfache Grenzfälle. Einmal setzt man $C_1 = 0$, d. h. das Ion 1 soll „fast“ verschwinden, und im anderen Fall $C_2 = 0$ bzw. $C_1 = C$. Wir erhalten im ersten Fall

$$\left(\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{t_{1/2}} \right)_{C_1^0=0} = \frac{c R}{C \ln \frac{1}{2}} \cdot \frac{D_1}{(K_2^1)^{\bar{\gamma}_1=0}} \triangleq (D)_{C_1^0=0} \quad (42)$$

und analog im zweiten Fall

$$\left(\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{t_{1/2}} \right)_{C_2^0=0} = \frac{c R}{C \ln \frac{1}{2}} \cdot D_2 (K_2^1)^{\bar{\gamma}_1=1} \triangleq (D)_{C_2^0=0} \quad (43)$$

Nach Gl. (42) hängt die reziproke Halbwertszeit bzw. der Interdiffusionskoeffizient, wenn fast nur Ionen der Sorte 2 vorhanden sind, nur vom Diffusionskoeffizienten D_1 der fast nicht mehr vorhandenen Ionensorte 1 ab. Der umgekehrte Fall liegt bei Formel (43) vor. Dieses Verhalten fiel frühzeitig bei der Kinetik der Ionenaustauscher auf und wurde als Regel von HELFFERICH⁹ wie folgt ausgesprochen: „Den stärkeren Einfluß auf die Größe des Interdiffusionskoeffizienten übt das in geringerer Konzentration anwesende Ion aus.“ Diese Regel leitet HELFFERICH⁹ aus der Nernst-Planckschen Gleichung ab und führt dieses Verhalten auf den Einfluß der elektrischen Felder zurück. Indessen gilt diese Regel, wie man auf Grund des in der vorhergehenden Arbeit⁷ dargelegten Grenzverhaltens der Gl. (6) zeigen kann, auch bei neutralen Partikeln, weshalb die Diffusionspotentiale nicht die wirkliche Ur-

sache dieses Verhaltens sein können. Im Falle des Systems $\text{Li}^+ - \text{K}^+$ trifft man sogar das der obigen Regel entgegengesetzte Verhalten an. Das ist auf die in Gl. (42) und (43) auftretende Gleichgewichtskonstante K zurückzuführen, deren Einfluß bisher nicht richtig erkannt worden war.

Wir wollen uns den der obigen Regel zugrunde liegenden Sachverhalt nochmals vor Augen führen. In ein Gefäß mit konzentrierter Salzsäure bringt man auf den Boden einen Tropfen KCl. Durch Diffusion breitet sich dieser über das ganze Gefäß mit der für KCl eigentümlichen Diffusionsgeschwindigkeit aus. Der Gegenversuch besteht darin, daß man einen Tropfen Salzsäure in eine konzentrierte KCl-Lösung bringt. Die sich ergebenden Diffusionskoeffizienten D_{KCl} und D_{HCl} sind die Grenzpunkte des Diffusionsdiagramms des ternären Systems $\text{KCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$. Es ist auf den ersten Blick befremdend, daß dort, wo praktisch nur noch H^+ anzutreffen ist, die Diffusionsgeschwindigkeit viel kleiner ist als dort, wo fast nur K^+ anzutreffen ist. Das hat mit dem „Einfluß“ des Diffusionspotentials natürlich nichts zu tun, dessen Wirkung, wie Nernst und Planck klargelegt haben, darin besteht, daß z. B. im vorliegenden Falle die Beweglichkeit des schnellen H^+ durch die des langsamen Cl^- gebremst wird. Die Beziehungen (42) und (43) sind im Grunde also trivial.

d) Die numerischen Ergebnisse

Nach Gl. (42) und (43) gilt

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{(t_{1/2})_{\bar{\gamma}_1=0}}{(t_{1/2})_{\bar{\gamma}_1=1}} = \frac{D_2}{D_1} (K_2^1)^{\bar{\gamma}_1=0} \cdot (K_2^1)^{\bar{\gamma}_1=1} \quad (44)$$

Danach hängt die Steigung der gestrichelten Kurven in Abb. 2 sowohl von D_1 und D_2 als auch quadratisch vom Gleichgewichtskoeffizienten K_2^1 ab. Da K_2^1 an den Stellen $\bar{\gamma}_1 = 0$ und $\bar{\gamma}_1 = 1$ bekannt ist (Abb. 1),

⁹ F. HELFFERICH, Ion Exchange, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1962.

haben wir die Möglichkeit, das Verhältnis D_1/D_2 aus den experimentell ermittelten Halbwertszeiten an den Rändern (gestrichelte Kurve in Abb. 2) zu bestimmen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Ion 1/2	$\frac{(t_{1/2})_{\bar{\gamma}_1=1}}{(t_{1/2})_{\bar{\gamma}_1=0}}$	D_2/D_1	D_2/D_1 (nach DUNLOP ¹⁰)	$(K_2^1)_{\bar{\gamma}_1=0} \cdot (K_2^1)_{\bar{\gamma}_1=1}$
K/H	8,08	2,37	—	3,41
K/Li	4,54	0,750	0,746	6,05

Tab. 1. Die Diffusionskoeffizienten für den Austausch Kalium—Wasserstoff und Kalium—Lithium am Austauscher Lewatit S 100. Elektrolytkonzentration 0,01 n. Temperatur 20 °C.

Mittels Gl. (17) können wir prüfen, inwieweit die Diffusionskoeffizienten D_{ij} der Ionen im Austauscherfilm mit denjenigen in wäßrigen, ternären Elektrolytmischungen übereinstimmen. Unserer Kenntnis nach sind letztere für die für uns in Frage kommenden Kombinationen nur für das System $H_2O - KCl - LiCl$ bestimmt worden. Diese D_{ij} sind im volume-fixed-System angegeben. In verdünnten Lösungen gehen jedoch beide Bezugssysteme ineinander über. Diese Werte sind nach DUNLOP¹⁰:

$$\begin{aligned}(D_{22})_0 &= 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}; \\(D_{21})_0 &= -0,00 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}; \\(D_{12})_0 &= 0,22 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}; \\(D_{11})_0 &= 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}.\end{aligned}$$

Einsetzen in Gl. (17) ergibt: $D_{Li}/D_K = 0,746$. Dies stimmt mit dem hier gefundenen Wert (Tab. 1) innerhalb der Fehlergrenze überein. Diese Größe wurde in Tab. 1 mit eingetragen. Für das genannte System stimmen somit die Diffusionskoeffizienten der Ionen im Film mit denjenigen in einer ternären Elektrolytmischung überein.

e) Experimentelle Prüfung der Diffusionsgleichung

Schließlich wollen wir noch prüfen, inwieweit die experimentell bestimmten C_1 -Werte durch die Gl. (28) wiedergegeben werden. Mit den ermittelten D_1/D_2 -Werten läßt sich mittels Gl. (29) α berechnen. Es zeigt sich, daß der α -Term von Gl. (28) klein gegenüber dem logarithmischen Term ist und damit vernachlässigt werden kann. Trägt man $\ln[(C_1 - C_1^\infty)/(C_1^0 - C_1^\infty)]$ gegen die Zeit auf (s.

Abb. 3), so ergibt sich tatsächlich eine Schar von Geraden. Aus den Steigungen dieser Geraden läßt sich zwar τ ermitteln, aber daraus nicht D_1 bzw. D_2 , da in τ noch die unbekannte Filmdicke enthalten ist. Die Darstellungsweise der gemessenen C_1 -Werte in Abb. 3 ist nur für differentielle Umbeladungen gerechtfertigt, bei denen K_2^1 als konstant in einem kleinen Bereich angesehen werden kann. Insbesondere bei einer völligen Umbeladung des Austauschers ist diese Annahme nicht gerechtfertigt, und man findet in der obigen Darstellungsweise auch gekrümmte Kurven, die sich für Hin- und Rückreaktion sogar überschneiden können.

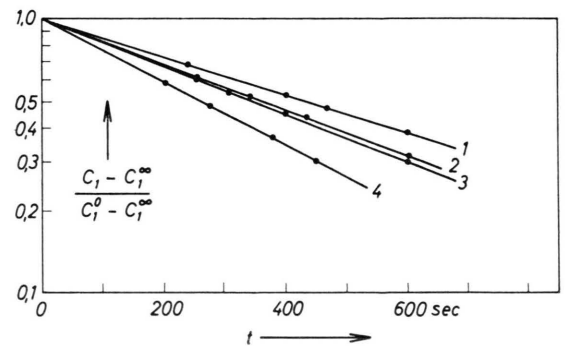


Abb. 3. Zeitabhängigkeit von $\ln(C_1 - C_1^\infty)/(C_1^0 - C_1^\infty)$ beim differentiellen Austausch von $Li^+ - K^+$ an einem 25% DVB vernetzten Austauscher Lewatit S 100. Die Molenbrüche $\bar{\gamma}_K^0$ bzw. $\bar{\gamma}_K^\infty$ der Kaliumionen im Austauscher zur Zeit $t=0$ bzw. $t=\infty$ haben bei den einzelnen Kurven die Werte: (1) $\bar{\gamma}_K^0=0,707$; $\bar{\gamma}_K^\infty=0,640$. (2) $\bar{\gamma}_K^0=0,00$; $\bar{\gamma}_K^\infty=0,0748$. (3) $\bar{\gamma}_K^0=1,00$; $\bar{\gamma}_K^\infty=0,916$. (4) $\bar{\gamma}_K^0=0,920$; $\bar{\gamma}_K^\infty=1,00$.

f) Vergleich mit früheren Ansätzen

ADAMSON und GROSSMANN³ gaben 1949 eine Gleichung für die Filmdiffusion an, die formal mit unserer Gl. (18) übereinstimmt. Da sie diese Gleichung jedoch nicht theoretisch ableiteten, war ihnen nicht bekannt, daß die Größen D_1 und D_2 keine Diffusionskoeffizienten, sondern eine Kombination aus diesen sind [s. Gln. (15) und (16)]. Die chemische Reaktion wurde nicht durch die allgemeine Gl. (20) beschrieben, sondern durch Annahme eines Gleichgewichts an der Oberfläche, d. h. $K_2^1 = \bar{c}_2 C_1 / C_2 \bar{c}_1$. Die Integration führten sie nur für den Spezialfall $D_1/D_2 = K_2^1$ durch. Letztere Vereinfachung wurde von DICKEL und MEYER⁴ nicht mehr benutzt. Die Auswertung ihrer Experimente nach der ADAMSON-GROSSMANNschen Gleichung war jedoch aus folgenden Gründen nicht befriedigend. Zunächst wurden die Experimente nicht im Differentiellen durchge-

¹⁰ P. J. DUNLOP, J. Phys. Chem. **68**, 3062 [1964].

führt und trotzdem die Tatsache, daß der Gleichgewichtskoeffizient noch selbst vom Molenbruch abhängt, unberücksichtigt gelassen. Darüber hinaus war eine Interpretation der D_i -Werte wegen des Fehlens von Gl. (15) und (16) erschwert. Einen anderen Ansatz haben SCHLÖGL und HELFFERICH² gebracht. Er unterscheidet sich in 2 wesentlichen Punkten von dem Ansatz von ADAMSON und GROSSMANN bzw. von unseren eigenen.

a) Es wird der Einfachheit halber $K=1$ gesetzt. Da der Gleichgewichtskoeffizient in unserer Endformel (44) im Quadrat erscheint, ergeben sich bei unseren Versuchen dadurch Abweichungen in der Größe von 50–100%.

b) Im Prinzip liegt diesem Ansatz, wie SCHLÖGL¹¹ später zeigt, ebenfalls ein Ansatz der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse der Form (4) zugrunde, wobei aber sämtliche Koeffizienten mit $i \neq j$ Null gesetzt werden. Das ist, wie SCHLÖGL bemerkt, „eine einschneidende Vereinfachung, die bei einer experimentellen Prüfung der theoretischen Ansätze durchaus bereits störend wirken kann“. In dem so vereinfachten Ansatz wird dann der Strom des Anions im Film $J_3 = 0$ gesetzt, wobei

$$\text{grad } \varphi = d \ln C_3 \quad (45)$$

resultiert. Dieser Ausdruck wird an Stelle von Gl. (6) als Kopplungspotential verwandt. Der Ausdruck (6) stellt das Diffusionspotential unserer Lösung dar, der Ausdruck (45) aber das Konzentrationspotential bezüglich des Anions. Beide Potentiale sind bisweilen ganz erheblich voneinander verschieden. Während a) noch als eine Näherung aufgefaßt werden kann, können wir das für b) keineswegs mehr behaupten. Das zeigt sich daran, daß sich nach Schlögl und Helfferich die Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion wie $\sqrt{D_1/D_2}$ verhalten soll-

ten, während sich nach unserer Theorie dafür ein Verhältnis D_1/D_2 ergibt. Die Versuche bestätigen unser Resultat innerhalb der Fehlergrenze, während SCHLÖGL und HELFFERICH keine experimentellen Untersuchungen zur Unterstützung ihrer Theorie angegeben haben.

g) Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse können wir wie folgt zusammenfassen. Die Nernstsche Vorstellung der Filmdiffusion liefert im Falle des Ionenaustausches exakte Ergebnisse, wenn man

1. den Diffusionsvorgang mittels der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse durch einen ternären Ansatz beschreibt und

2. die an der Oberfläche der Ionenaustauscher stattfindende Reaktion berücksichtigt.

Die Theorie von ADAMSON und GROSSMANN liefert bei entsprechender Interpretation der empirischen Konstanten ein damit übereinstimmendes Ergebnis, trotz Nichtberücksichtigung der Diffusionspotentiale; das ist in Übereinstimmung mit der Interdiffusionstheorie der Elektrolyte¹².

3. Der starke Einfluß des chemischen Gleichgewichts führt beim System $K^+ - Li^+$ zu einer Umkehrung der Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten gegenüber dem nur diffusionsbedingten Ablauf ($K=1$). Es tritt hier dieselbe Erscheinung auf, wie sie bei der Partikeldiffusion beobachtet wird⁷.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, die uns die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte, den Bayer-Werken AG, Leverkusen, für die Überlassung der Austauscher. — Für die eingehende Diskussion und Verbesserungsvorschläge schulden wir Herrn Dr. P. MÜLLER einen besonderen Dank.

¹¹ R. SCHLÖGL, Stofftransport durch Membrane. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1964, S. 62.

¹² P. B. TAYLOR, J. Phys. Chem. **31**, 1478 [1927].