

Zur Diffusionskinetik in Ionenaustauscherharzen Selbst- und Austauschdiffusion von Alkali- und Erdalkalitionen

N. Miekeley und P. C. S. Fernandes

Chemiedepartment der Katholischen Universität (PUC) von Rio de Janeiro

Z. Naturforsch. **35a**, 531 – 536 (1980); eingegangen am 8. Oktober 1979

The Diffusion Kinetic in Ionic Resin Exchangers. Self- and Exchange-Diffusion of Alkaliions

Heterogeneous isotope exchange rates of Na^+ , Ca^+ , Ba^{2+} and Sr^{2+} in mono- and biionic resin exchangers (Merck I) have been measured under conditions where diffusion is rate determining. For the self-diffusion of Na^+ , Ba^{2+} and Sr^{2+} linear $Dt/r^2 = f(t)$ -curves are obtained. Cs-isotope exchange shows non-ideal diffusion kinetics. In mixed Ba-exchangers the self-diffusion coefficients of Ba^{2+} and Sr^{2+} depend on the ionic composition of the exchanger phase. Ion exchange rates have been measured for Ba/Sr $^{2+}$ -exchange and its reversal. Computed curves are presented using Helfferich's theory of ion exchange and an extended treatment with activity correction terms and concentration dependent self-diffusion coefficients. Computed and experimental curves are discussed.

1. Einleitung

Bei der Anwendung der Theorie von Helfferich und Plesset [1] zur Beschreibung von Ionenaustauschvorgängen in mineralischen Austauschern wie Chabasit, Vermiculit und synthetischen Zeolithen zeigte sich in vielen Fällen eine unbefriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Umsatzraten [2–6].

Dies konnte z.T. darauf zurückgeführt werden, daß die Selbstdiffusionskoeffizienten in den untersuchten Systemen stark von der Ionenzusammensetzung der Austauschphase abhängen und damit in der Gleichung zur Berechnung des differentiellen Interdiffusionskoeffizienten D_{AB} [1]

$$D_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_A^2 \bar{C}_A + z_B^2 \bar{C}_B)}{\bar{D}_A z_A^2 \bar{C}_A + \bar{D}_B z_B^2 \bar{C}_B} \quad (1)$$

(\bar{D}_A , \bar{D}_B sind die Selbstdiffusionskoeffizienten, \bar{C}_A , \bar{C}_B die Konzentrationen und z_A , z_B die Wertigkeiten der Ionen. Auf den Festkörper bezügliche Größen sind überstrichen) nicht mehr als konstant angesehen werden konnten. Auch mit der Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der festen Phase konnten Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment erklärt werden [4].

Durch eine Modifizierung der Gl. (1) unter Berücksichtigung der genannten Effekte konnten differentielle Interdiffusionskoeffizienten nach (2)

(für Ionen gleicher Wertigkeit)

$$D_{AB} = \frac{\bar{D}_A(\bar{C}_A) \bar{D}_B(\bar{C}_B) (\bar{C}_A + \bar{C}_B)}{\bar{D}_A(\bar{C}_A) \bar{C}_A + \bar{D}_B(\bar{C}_B) \bar{C}_B} \cdot \frac{\partial \ln \bar{a}_A}{\partial \ln \bar{C}_A} \quad (2)$$

erhalten werden, mit denen sich durch numerische Lösung der Gleichung

$$\partial \bar{C}_A / \partial t = \text{div} (\bar{D}_{AB} \text{grad } \bar{C}_A) \quad (3)$$

unter den entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen Umsatzkurven berechnen ließen, die in guter Übereinstimmung mit dem Experiment standen [5, 6].

Auch an organischen Austauschern wurde eine Abhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten von der Ionenzusammensetzung der Festkörperphase beobachtet [7, 8].

Trotz Vernachlässigung dieses Einflusses auf die Austauschkinetik und anderer, wie z.B. der Aktivitätskoeffizienten, dem Wassertransport während des Austausches etc., konnten in einigen Fällen realistische Umsatz/Zeit-Kurven berechnet werden [9, 10]. In anderen Fällen versagte jedoch die Theorie [8].

Die Versuche, über die hier berichtet werden soll, hatten den Zweck, einmal an einem Harzaustauscher genauer zu prüfen, welchen Einfluß variable Selbstdiffusionskoeffizienten und Aktivitätskoeffizienten im Festkörper auf die Austauschkinetik ausüben, ähnlich wie es an mineralischen Austauschern bereits durchgeführt wurde [2–6].

Reprint requests to Dr. N. Miekeley, Dep. Quim. PUC, Rua Marquês São Vicente 225, Rio de Janeiro, Brasil.

0340-4811 / 80 / 0500-0531 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

2. Experimentelles

Für die Untersuchungen wurde der Kationenaustauscher Merck I (8% DVB) benutzt, der eine Kapazität von ca. 3,5 mval/g besitzt. Aus einer Siebfraction wurden unter dem Mikroskop perfekte Kugeln gleichen Radius ausgesucht ($r = 0,43 \pm 0,04$ mm), die mit radioaktiv markierten Lösungen der gewünschten Kationen bis zur Sättigung beladen und dann mit destilliertem Wasser gewaschen wurden. Zur Markierung wurden die γ -strahlenden Nuklide Na-22, Cs-137, Sr-85 und Ba-133 verwendet.

Zur Konstruktion der Austauschisotherme sowie zur Herstellung der biionischen Austauscherformen wurden 0,1 M Beladungslösungen benutzt, die Ba-Sr in unterschiedlichen Äquivalentanteilen enthielten und von denen jeweils ein Kation radioaktiv markiert war.

Die Isotopen- und Ionenaustauschmessungen wurden mit einer kontinuierlich arbeitenden Austauschapparatur durchgeführt, die automatisch in vorwählbaren Zeitabständen die Restaktivität im Festkörper registrierte [11]. Aus den gemessenen Umsätzen U konnten nach der Gleichung

$$1 - U = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D t / r^2), \quad (4)$$

die für Volumendiffusion in kugelförmigen Körpern gilt, unter Zuhilfenahme der Lagerwall-Zimenschen Tabellen [13] $Dt/r^2 = \alpha^2$ Werte ausgerechnet werden, aus denen sich dann graphisch die Selbstdiffusionskoeffizienten in den reinen und gemischten Phasen bestimmen ließen.

3. Versuchsergebnisse

Es wurde zunächst durch Vorversuche (Unterbrechungstest nach Kitchener [12] und Nachweis der Unabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Lösungskonzentration) sichergestellt, daß in 0,1-M-Lösungen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Austausch die Diffusion der Ionen im Festkörper ist.

In Abb. 1 sind die Isotopenaustauschkurven für die Ionen Na^+ , Cs^+ , Ba^{2+} und Sr^{2+} dargestellt. Während man für den Na^+ -, Ba^{2+} - und Sr^{2+} -Austausch perfekte $\alpha^2 = f(t)$ -Geraden erhält (vgl. Abb. 2), wie es aufgrund der Theorie für einen volumendiffusionskontrollierten Isotopenaustausch-

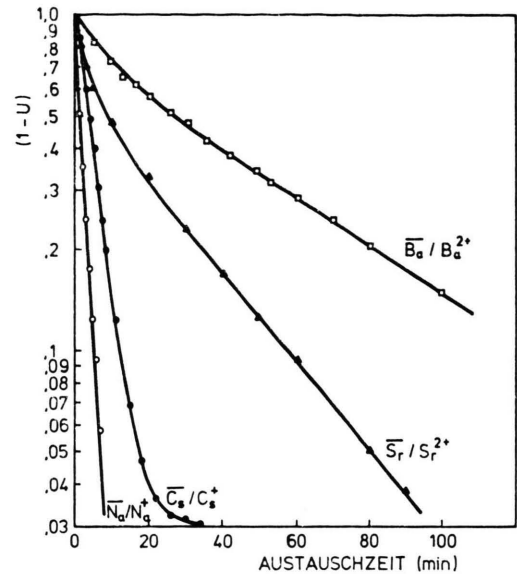


Abb. 1. $\log(1 - U) = f(t)$ -Kurven für den Na-, Cs-, Ba- und Sr-Isotopenaustausch in Merck I ($T = 10^\circ\text{C}$, $C_{\text{Me}} = 0,1$ M).

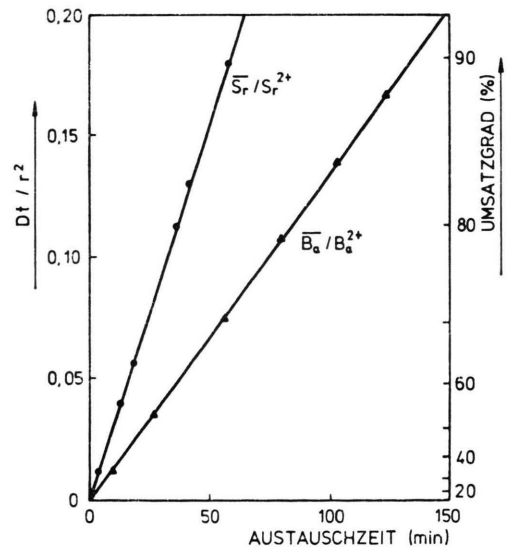


Abb. 2. $Dt/r^2 = f(t)$ -Darstellungen für den Ba- und Sr-Isotopenaustausch in Merck I.

prozeß zu erwarten ist, beobachtet man für Cs-Ionen ein Abknicken der Geraden bei hohen Umsatzwerten.

Der Grund für dieses abweichende Verhalten dürfte in der uneinheitlichen Porenstruktur des Austauschers zu suchen sein, ähnlich wie es bereits bei Permutit G beobachtet wurde [14]. Wahrscheinlich kann das kleinere, wenig hydratisierte Cs-Ion

in Poren eindringen, die von den stärker hydratisierten Ionen nicht besetzt werden können. Diese Annahme wird durch die Tatsache bestätigt, daß der Austauscher für Cs-Ionen (3,52 mval/g) eine geringfügig höhere Kapazität als für Na-Ionen (3,46 mval/g) aufweist. In den kleineren Poren ist das Cs-Ion stärkeren Anziehungskräften der negativen Festionenladung und größerer sterischer Hinderung ausgesetzt, die den Selbstdiffusionskoeffizienten herabsetzen.

Für die weiteren Versuche zur Ionenaustauschkinetik wurde deshalb das Ionenpaar Ba/Sr ausgewählt.

In Abb. 3 ist die Austauschisotherme für das genannte System dargestellt. Der Austauscher zeigt eine deutliche Selektivität für das weniger hydratisierte Ion Ba^{2+} , wie es für Kunstharzaustauscher zu erwarten ist [15]. Der in (2) benötigte Ausdruck $\partial \ln \bar{a}_A / \partial \ln \bar{C}_A$ ($A = \text{Ba}$ oder Sr) wurde aus der Gleichgewichtsisothermen zu 1,25 berechnet [16, 17, 18].

Abbildungen 4 und 5 zeigen Isotopenaustauschkurven für Ba und Sr in gemischt beladenen Austauschern. In Abb. 6 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten, die aus den Anstiegen der Geraden in Abb. 4 und 5 berechnet wurden, dargestellt.

Umsätze als Funktion der Zeit sind für den Ionenaustausch Ba/Sr^{2+} und seine Umkehrung in Abb. 7 wiedergegeben. Die entsprechenden Umsatz-

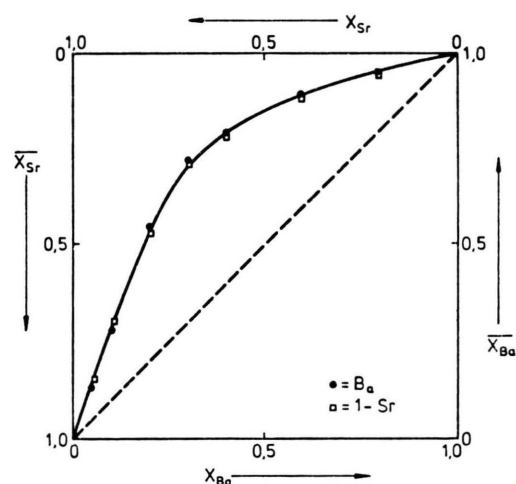


Abb. 3. Ionenaustauschisotherme für das System Ba/Sr-Merck I ($T = 10^\circ\text{C}$, $C_{\text{Me}} = 0,1 \text{ M}$). Die überstrichenen (nicht überstrichenen) Molenbrüche beziehen sich auf den Festkörper (die Lösung).

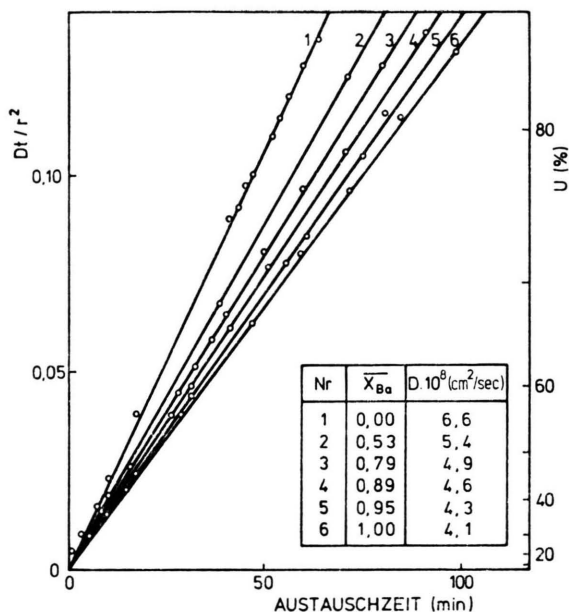


Abb. 4. $Dt/r^2 = f(t)$ -Darstellungen für den Ba-Isotopenaustausch in biionischen Ba/Sr-Austauschern.

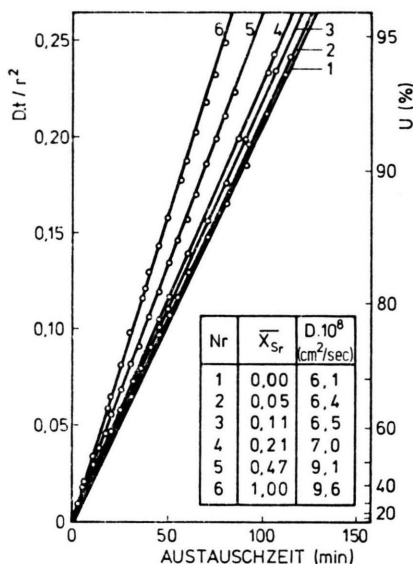


Abb. 5. $Dt/r^2 = f(t)$ -Darstellungen für den Sr-Isotopenaustausch in biionischen Ba/Sr-Austauschern.

kurven für die Isotopenaustauschreaktionen wurden zu Vergleichszwecken mit aufgenommen.

In Abb. 8 sind schließlich experimentelle und mit verschiedenen Parametern nach (1), (2) und (3) berechnete Umsatz/Zeit-Kurven wiedergegeben.

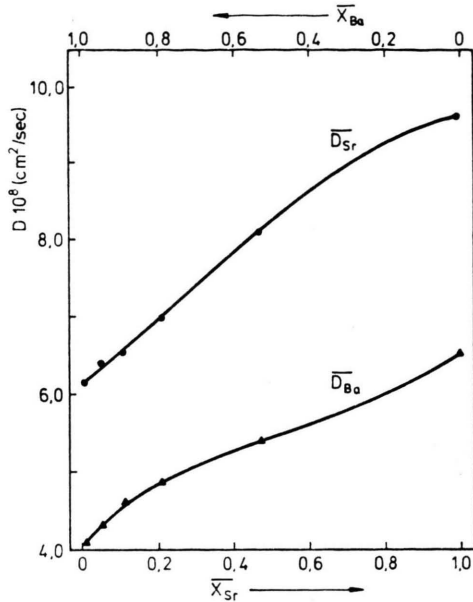


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Ba- und Sr-Selbstdiffusionskoeffizienten.

Zur numerischen Lösung der Diffusionsgleichung wurde ein geringfügig geändertes Programm in FORTRAN IV benutzt, das von Brooke und Rees [2] geschrieben wurde.

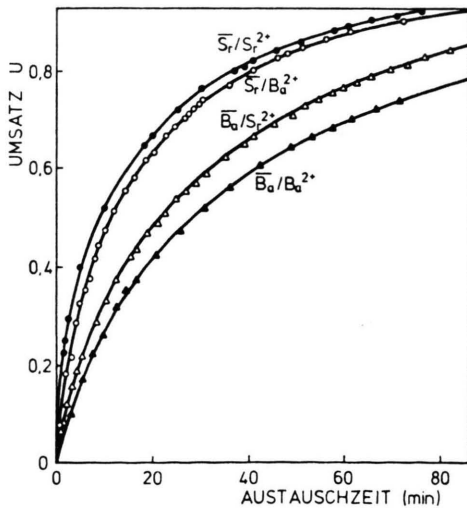


Abb. 7. Umsatz/Zeit-Kurven für den Ionenaustausch $\overline{\text{Ba}}/\text{Sr}^{2+}$ und dessen Umkehrung und für die entsprechenden Isotopenaustauschreaktionen.

4. Diskussion

4.1. Selbstdiffusion in biionischen $\overline{\text{Ba}}/\overline{\text{Sr}}$ -Austauschern

Die Abb. 4–6 zeigen, daß die Selbstdiffusionskoeffizienten von Ba und Sr im Austauscher Merck I zwar nicht stark, jedoch in systematischer Weise von der Ionenzusammensetzung der Festkörperphase abhängen. So erniedrigt sich z. B. der Sr-Selbstdiffusionskoeffizient bei 10 °C von $9,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in der reinen Sr-Form auf $6,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in der reinen Ba-Form. Der Selbstdiffusionskoeffizient von Ba erhöht sich von $4,1 \cdot 10^{-8}$ ($\overline{C}_{\text{Ba}} = 1$) auf $6,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ($\overline{C}_{\text{Ba}} = 0$).

In Übereinstimmung mit der Beobachtung von Soldano und Boyd [7] vermindert sich der Diffusionskoeffizient des schnelleren Ions (Sr) durch die Anwesenheit des langsameren Kations. Für den Fall der Tracerdiffusion sollte der Wert des Selbstdiffusionskoeffizienten des schnelleren Ions den des langsameren annehmen. Experimentell beobachtet wurde jedoch, daß beide Tracerdiffusionskoeffizienten einem konstanten Endwert zustreben (siehe Abbildung 6).

Makroskopisch ließ sich keine Veränderung des Quellungszustandes zwischen den reinen und gemischt beladenen Austauschern feststellen, so daß dieser Effekt für die Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten vermutlich von

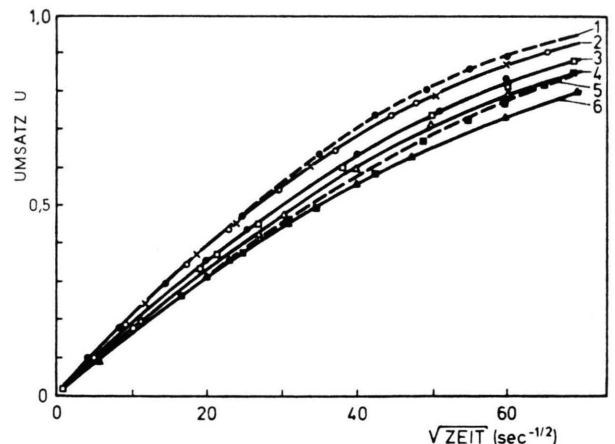


Abb. 8. Vergleich berechneter und experimenteller Austauschkurven (1,5: experimentelle Kurven $\overline{\text{Sr}}/\text{Ba}$ bzw. $\overline{\text{Ba}}/\text{Sr}$; 2: $\overline{\text{Sr}}/\text{Ba}-\overline{\text{Ba}}/\text{Sr}$ für $D_{\text{var.}}$ und $\partial \ln a / \partial \ln C = 1,25$; 3: $\overline{\text{Sr}}/\text{Ba}-\overline{\text{Ba}}/\text{Sr}$ für $D_{\text{var.}}$ und $\partial \ln a / \partial \ln C = 1$; 4,6: $\overline{\text{Sr}}/\text{Ba}$ bzw. $\overline{\text{Ba}}/\text{Sr}$ für $D = \text{const}$ und $\partial \ln a / \partial \ln C = 1$).

untergeordneter Bedeutung ist. Plausibler erscheint es, unterschiedliche elektrostatische Wechselwirkungskräfte anzunehmen. Während z.B. das diffundierende Ba-Ion in einem reinen Ba-Austauscher benachbarte Ionen durch Isotopenaustausch ersetzt, muß es in einem Sr-Ionenaustauscher die aufgrund stärkerer Hydratation elektrostatisch schwächer gebundenen Sr-Ionen verdrängen. Auf diese Weise könnte sich der Selbstdiffusionskoeffizient des Ba-Ions mit zunehmender Sr-Konzentration im Festkörper erhöhen bzw. die Aktivierungsenergie für den Austausch erniedrigen.

Die Selektivität des Austauschers für das weniger hydratisierte Ba-Ion bestätigt die Annahme von stärkeren Wechselwirkungskräften zwischen diesem Ion und den negativen Festionenladungen. Messungen von Aktivierungsenergien für die Selbstdiffusion in reinen und gemischt beladenen Austauschern könnten dieses Diffusionsmodell bestätigen, ähnlich wie es in [4] erfolgreich gezeigt wurde.

4.2. Die Kinetik des Austausches Ba/Sr^{2+} und dessen Umkehrung

In Abb. 7 sind die experimentellen Umsatzkurven für den Ba/Sr^{2+} -Austausch und dessen Umkehrung dargestellt. Abb. 8 zeigt einen Vergleich der berechneten und experimentellen Umsatzkurven.

In qualitativer Übereinstimmung mit der Helfferichschen Theorie verläuft der Austausch schneller, wenn sich das Ion mit dem größeren Selbstdiffusionskoeffizienten (Sr) anfangs in der Austauscherphase befindet. Für diesen Fall ergeben sich etwas

schärfere radiale Konzentrationsprofile, da der Interdiffusionskoeffizient $D_{\text{Sr}/\text{Ba}}$ zunächst in den äußeren Schalen sehr groß ist und dann nach der Mitte hin abnimmt (Abbildung 9a).

Berechnet man nach (1) und (3) unter Annahme konstanter Selbstdiffusionskoeffizienten in den reinen und gemischten Phasen die entsprechenden Austauschkurven, so ergeben sich im Vergleich zum Experiment zu geringe Umsatzgeschwindigkeiten.

Die Einführung der konzentrationsabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten hat ein überraschendes Ergebnis zur Folge. Der differentielle Interdiffusionskoeffizient variiert nicht mehr zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten der beiden am Austausch beteiligten Ionen, wie es nach Helfferich der Fall sein sollte, sondern wird nahezu unabhängig von der Zusammensetzung der Austauscherphase (Abbildung 10). Damit ergeben sich für die Hin- und Rückreaktion gleiche Austauschgeschwindigkeiten, was im Widerspruch zum experimentellen Befund steht. Die radialen Konzentrationsprofile für die beiden Austauschreaktionen werden demzufolge praktisch identisch (Abbildung 9b). Die Einführung des Aktivitätsgradiententerms bewirkt nur noch eine Verschiebung der Kurven zu höheren Umsatzgeschwindigkeiten.

Ein ähnlicher Einfluß der variablen Selbstdiffusionskoeffizienten, der zu einer Verschlechterung der berechneten Austauschkurven im Vergleich zur experimentellen Beobachtung führte, wurde von Fischbach [6] für den Austausch Ca/Sr in synthetischen Zeolithen gefunden.

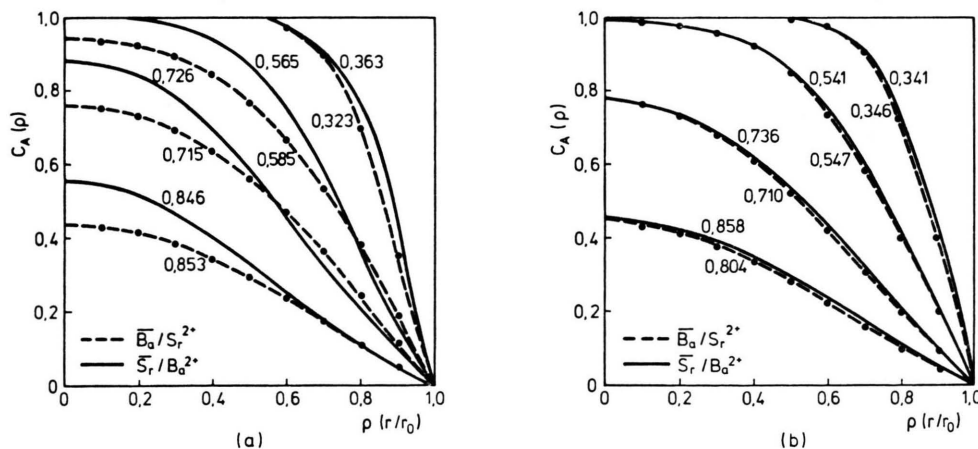


Abb. 9. Radiale Konzentrationsprofile für die Austauschreaktion Sr/Ba und deren Umkehrung. a) Für konstante Selbstdiffusionskoeffizienten, b) für variable Selbstdiffusionskoeffizienten im Festkörper.

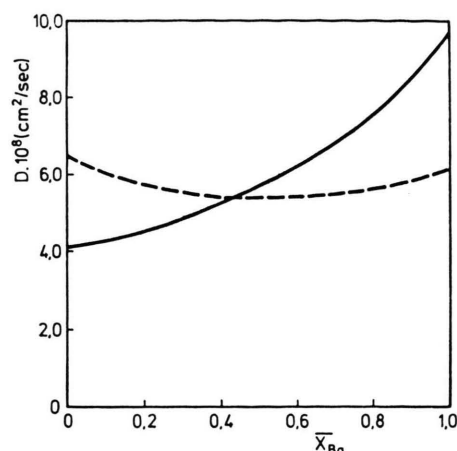


Abb. 10. Differentieller Interdiffusionskoeffizient $\bar{D}_{\text{Sr/Ba}}$ als Funktion der Austauscherzusammensetzung (— konstante Selbstdiffusionskoeffizienten, --- variable Selbstdiffusionskoeffizienten).

Zur Erklärung dieser Abweichungen könnte man anführen, daß bei der Ableitung des Interdiffusionskoeffizienten \bar{D}_{AB} aus den Formulierungen der irreversiblen Thermodynamik mehrere Kräfte vernachlässigt wurden, von denen die Wechselwirkung der Gegenionen untereinander, mit den Coionen und mit dem Wasser die wichtigsten sind.

Die Einführung konzentrationsabhängiger Selbstdiffusionskoeffizienten darf nur als eine summarische Berücksichtigung einiger dieser Effekte angesehen werden. Welchen Einfluß jedoch die individuellen Wechselwirkungskräfte auf die Austauschkinetik haben, läßt sich z.Z. nicht rechnerisch erfassen.

Die quantitative Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Austauschkinetiken, die in einigen Fällen durch die Einführung konzentrationsabhängiger Selbstdiffusionskoeffizienten erzielt wurde, muß unter diesen Gesichtspunkten eher als Spezialfall denn als Regel angesehen werden.

Danksagung

Pater Dr. L. Hainberger, dem Direktor des Chemischen Instituts der PUC, danken wir für sein Interesse an unserer Arbeit.

Dr. Brooke und Dr. Rees sind wir für die Überlassung des Rechenprogramms und den Herren Dr. Fischbach und Dr. Lutze und dem Sektor Mathematik des HMI-Berlin für die Durchführung der Rechnungen zu Dank verpflichtet.

Die Arbeit wurde aus Mitteln der Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) unterstützt.

- [1] F. Helfferich u. M. S. Plesset, *J. Phys. Chem.* **28**, 418 (1958).
- [2] L. V. C. Rees u. N. M. Brooke, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 3383 (1968).
- [3] N. M. Brooke u. L. V. C. Rees, *ibid.* **65**, 2738 (1969).
- [4] N. Miekeley u. H. W. Levi, *Intern. Conf. on Ion Exchange in the Process Industries*, London, July 1969.
- [5] W. Lutze u. N. Miekeley, *J. Phys. Chem.* **75**, 2484 (1971).
- [6] H. Fischbach, *Dissertation T.U. Berlin* 1971.
- [7] B. A. Soldano u. G. E. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 6107 (1953).
- [8] H. D. Sharma, R. E. Jervis u. L. W. McMillen, *J. Phys. Chem.* **74**, 969 (1970).
- [9] F. Helfferich, *ibid.* **66**, 36 (1962).
- [10] F. Helfferich, *ibid.* **67**, 1157 (1963).
- [11] E. Hoinkis, H. W. Levi, W. Lutze, N. Miekeley u. T. Tamberg, *Z. Naturforsch.* **22a**, 220 (1967).
- [12] T. R. E. Kressman u. J. A. Kitchener, *Discussion Faraday Soc.* **7**, 90 (1949).
- [13] T. Lagerwall u. K. E. Zimen, *HMI-B 25*, Juni 1962.
- [14] N. Miekeley, *Dissertation TU Berlin* 1968.
- [15] F. Helfferich, *Ionenaustauscher*, Bd. I, p. 158, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1959.
- [16] E. Glueckauf, *Nature London* **163**, 414 (1949).
- [17] E. Ekedahl, E. Högfeldt u. L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.* **4**, 556 (1950).
- [18] P. C. S. Fernandes, *Mater Thesis Dep. Quim. Rio de Janeiro* 1974.