

Kinetik des Ionenaustauschs^{*)}

Von Dr. F. HELFFERICH

Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, Pasadena, Calif. (USA)

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt beim Ionenaustausch ist die Diffusion der Ionen entweder im Inneren des Austauschers oder durch einen anhaftenden Flüssigkeitsfilm. Die Anwendung des ersten Fickschen Gesetzes führt zu einer geschlossenen Theorie des Isotopenaustauschs, die als experimentell bestätigt angesehen werden darf, während für den Austausch von Ionen verschiedener Beweglichkeit oder Wertigkeit die Berücksichtigung des entstehenden Diffusionspotentials noch mathematische Schwierigkeiten bereitet und der Einfluß von Aktivitätskoeffizienten und Quellung nur qualitativ erfaßt werden kann. Eine entscheidende Rolle für die Austauschgeschwindigkeit spielen die Selbstdiffusionskoeffizienten im Austauscher. Experimentelle Ergebnisse lassen die Abhängigkeit der Koeffizienten von Wertigkeit, Ionengröße, Struktur und Fest-Ionenkonzentration des Austauschers und Konzentration der berührenden Lösung erkennen.

Während die Formulierung einer quantitativen Theorie der Ionenaustauschgleichgewichte dank zahlreicher Arbeiten der letzten Jahre einen gewissen Abschluß erreicht hat¹⁾, begegnet die quantitative Behandlung der Kinetik von Ionenaustauschvorgängen noch erheblichen mathematischen Schwierigkeiten. Immerhin lassen die Ergebnisse experimenteller und theoretischer Untersuchungen der jüngsten Zeit ein leidlich klares Bild der Vorgänge erkennen.

Mechanismus des Ionenaustauschs

Ein Kunstharz-Ionenaustauscher üblicher Art besteht aus einem räumlichen Netzwerk von Kohlenwasserstoffketten, in dem die „Fest-Ionen“ verankert sind. Die elektrische Ladung der Fest-Ionen wird durch bewegliche „Gegenionen“ entgegengesetzten Vorzeichens kompensiert. Der Austauscher ist quellfähig: er enthält im Gleichgewicht mit einer Elektrolytlösung Lösungsmittel und in geringem Ausmaß weitere bewegliche Ionen beider Vorzeichen (zusätzliche Gegenionen und „Coionen“²⁾).

Wählen wir als System ein Kationenaustauscherkorn, das mit dem Gegenion A beladen ist und sich in einer Elektrolytlösung BX befindet (Bild 1). Bis sich das Gleichgewicht zwischen Korn und Lösung eingestellt hat, diffundieren Ionen A aus dem Korn in die Lösung und Ionen B aus der Lösung in das Korn.

Aus dieser Interdiffusion der Ionen A und B besteht der Ionenaustausch. Als geschwindigkeitsbestimmender

Schritt des Vorgangs ist bisher in allen Fällen die Diffusion der Ionen nachgewiesen worden, nicht, wie durchaus denkbar, die Geschwindigkeit einer chemischen Austauschreaktion am Fest-Ion. Der Ionenaustausch ist demnach als reiner Diffusionsvorgang anzusehen, für den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten höchstens formal definiert werden können.

Die Anionen X in der Lösung nehmen an dem Vorgang nicht oder praktisch nicht teil. Die Elektroneutralität innerhalb des Systems wird dadurch gewahrt, daß für jedes Äquivalent von Ionen A, das den Austauscher verläßt, ein Äquivalent von Ionen B in den Austauscher eindringt. Die Geschwindigkeit des Austauschs ist damit von der Natur des Anions weitgehend unabhängig. Tatsächlich verläuft der sogenannte „Kontaktaustausch“ zwischen Kationenaustauschern und Polyelektrolyten, deren Poly-Anionen wegen ihrer Größe nicht in die Poren des Austauschers eindringen können, nicht merklich langsamer als der Ionenaustausch mit monomeren Elektrolyten²⁾.

Wie eben gesagt, erzwingt die Elektroneutralitätsbedingung einen Austausch gleicher Anzahl von Äquivalenten von A und B und damit Diffusionsflüsse dieser beiden Ionen die (in Äquivalenten) dem Betrage nach gleich sind. Falls eins der beiden Ionen beweglicher ist, wird sein Fluß anfangs größer sein; hierdurch wird jedoch innerhalb einer unmeßbar kurzen Einstellzeit eine Raumladung und damit ein elektrisches Feld (Diffusionspotential) aufgebaut, das das schnellere Ion bremst und das langsamere beschleunigt und so die Gleichheit der Flüsse bewirkt. Die Flüsse der beiden Gegenionen A und B sind also durch die Elektroneutralitätsbedingung ebenso miteinander gekoppelt wie die Flüsse von Kation und Anion bei der Diffusion eines Elektrolyten in freier Lösung.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

Die wichtige Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beim Ionenaustausch darf heute als weitgehend geklärt angesehen werden. Bereits 1915 hat G. Schulze³⁾ erkannt, daß die Austauschgeschwindigkeit (an Zeolithen) von der Diffusion der Ionen bestimmt wird. Seine Arbeiten sind jedoch bis vor kurzem nicht gebührend beachtet worden. Unsere gegenwärtigen Kenntnisse bauen vor allem auf den Untersuchungen von G. E. Boyd auf, der als erster eine gründliche Analyse der Ionenaustauschkinetik vornahm⁴⁾.

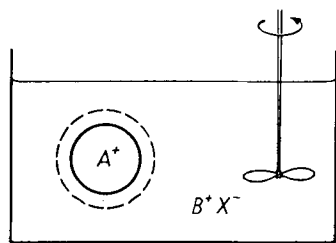


Bild 1

Mit Kation A beladenes Austauscherkorn in einer Elektrolytlösung BX. Die Lösung wird durch Rühren durchmischt. Die Rührung erfaßt nicht eine am Korn anhaftende Nernstsche Diffusionsschicht („Film“).

(Die Abbildungen dieses Beitrags sowie einige Textabschnitte wurden mit freundlicher Genehmigung des Verlags Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, der dritten Auflage von „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“, Stichwort „Ionenaustauscher“ entnommen).

^{*)} Beitrag Nr. 2121 vom Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology, Pasadena 4 / Calif.
¹⁾ Vgl. hierzu die Übersichten R. Griessbach, diese Ztschr. 66, 17 [1954] u. 67, 606 [1955]; H. Deuel u. K. Hutschnecker, Chimia [Milano] 9, 49 [1955]; W. Buser, ebenda 9, 73 [1955].

²⁾ H. Deuel, L. Anyas-Weisz u. J. Solms, Experientia 7, 294 [1951].

³⁾ G. Schulze, Z. physik. Chem. 89, 168 [1915].

⁴⁾ G. E. Boyd, A. W. Adamson u. L. S. Myers, jr., J. Amer. chem. Soc. 69, 2836 [1947].

Greifen wir zurück auf das Modellsystem in Bild 1. In allen Fällen von praktischem Interesse wird die Lösung durch Rühren durchmischt oder durch Strömung erneuert. Konzentrationsunterschiede im Inneren der Lösung werden damit ausgeglichen. Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte kommen demnach in Frage:

1. die Interdiffusion der Gegenionen A und B im Inneren des Austauscherkorns („Gel-Kinetik“), oder
2. die Interdiffusion von A und B durch eine dem Korn anhaftende Nernstsche Diffusionsschicht, einen sogenannten „Film“, der von der Rührung oder Strömung der Lösung nicht erfaßt wird („Film-Kinetik“).

Beide Fälle können in der Praxis auftreten, ebenso der Grenzfall, in dem beide Vorgänge die Geschwindigkeit beeinflussen.

Zunächst soll der Grenzfall reiner Gel-Kinetik betrachtet werden. Hier verläuft der Konzentrationsausgleich im Film definitionsgemäß unendlich rasch gegenüber der Diffusion im Korn. Konzentrationsgradienten treten daher nur im Korn auf. Bild 2 zeigt schematisch

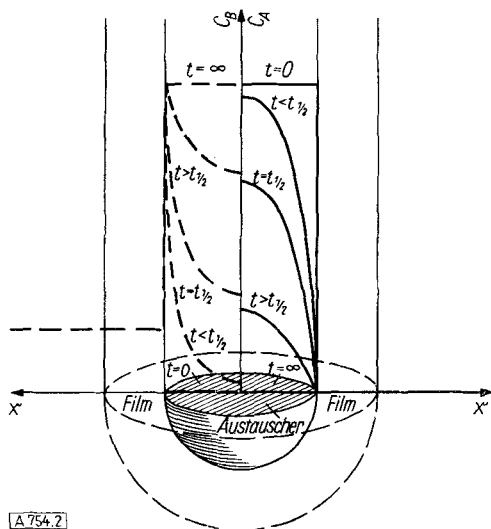


Bild 2

Radiale Konzentrationsprofile für A — (ursprünglich im Austauscher, auf der rechten Seite der Abbildung eingezeichnet) und B ---- (ursprünglich in der Lösung, auf der linken Seite eingezeichnet) für den Fall reiner Gel-Kinetik (schematisch). Die Kurvenscharen entsprechen verschiedenen Zeiten t . $t=0$ Versuchsbeginn; $t_{1/2}$ = Halbwertszeit; $t=\infty$ Gleichgewichtslage; x = Ortskoordinate

die radialen Konzentrationsprofile (Konzentration als Funktion der Entfernung x vom Kornmittelpunkt) der Ionen A (rechte Seite von Bild 2) und B (linke Seite von Bild 2). Der jeweilige Austauschfluß ist der Steilheit des Profils und dem Interdiffusionskoeffizienten proportional. Wie Bild 2 erkennen läßt, ist er daher angenähert proportional der Fest-Ionenkonzentration X (die die Konzentration von A zur Zeit $t=0$ bestimmt) und dem Interdiffusionskoeffizienten \bar{D} im Korn und umgekehrt proportional dem Kornradius r ; dagegen ist er unabhängig von Filmdicke, Konzentration der Lösung und Diffusionskoeffizienten im Film.

Die Konzentrationsprofile für reine Film-Kinetik zeigt Bild 3. Hier erfolgt der Konzentrationsausgleich im Korn unendlich rasch gegenüber der Diffusion durch den Film. Der Austauschfluß ist angenähert proportional der Konzentration C der Lösung und dem Interdiffusionskoeffizienten D im Film und umgekehrt proportional der Filmdicke ρ ; dagegen ist er unabhängig von der Fest-Ionenkonzentration, dem Diffusionskoeffizienten im Korn und dem Kornradius.

Die Geschwindigkeit des Austauschs wird vom jeweils langsameren Vorgang bestimmt. Alle Faktoren, die auf einen großen Austauschfluß im Korn und einen geringen Austauschfluß im Film hinwirken, begünstigen daher

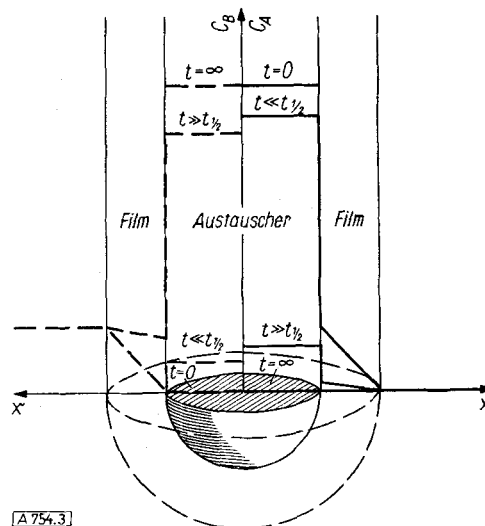


Bild 3

Radiale Konzentrationsprofile für A — (ursprünglich im Austauscher) und B ---- (ursprünglich in der Lösung) für den Fall reiner Film-Kinetik (schematisch)

Film-Kinetik und umgekehrt. Im einzelnen neigen zur Film-Kinetik Systeme mit hoher Fest-Ionenkonzentration, geringer Vernetzung des Austauschers (und damit großem Interdiffusionskoeffizienten im Korn), geringer Korngröße, geringer Konzentration der Lösung, und schwacher Rührung bzw. Strömung (und damit großer Filmdicke).

Wie die halbquantitative Behandlung im nächsten Abschnitt zeigt, läßt sich ohne weiteres grob abschätzen, ob an einem gegebenen System Gel-Kinetik oder Film-Kinetik zu erwarten ist:

$$\begin{aligned} \text{Falls } \frac{X \bar{D} \rho}{C D r} &\ll 0,1 \quad \text{liegt Gel-Kinetik vor, und} \\ \text{falls } \frac{X \bar{D} \rho}{C D r} &\gg 0,1 \quad \text{liegt Film-Kinetik vor.} \end{aligned} \quad (1)$$

Die Größen X , C und r sind in der Regel bekannt. Die Filmdicke kann aus hydrodynamischen Überlegungen abgeschätzt werden; sie liegt i. a. bei 10^{-2} bis 10^{-3} cm. Für D und \bar{D} können Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten der beteiligten Gegenionen eingesetzt werden.

Die theoretischen Anschauungen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dürfen als bestätigt angesehen werden. Wie Bild 4 zeigt, unterscheidet sich der zeitliche

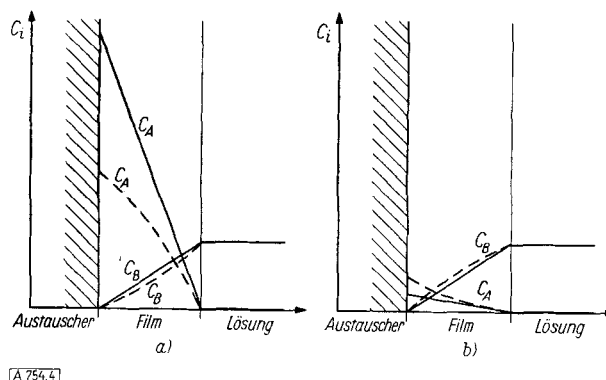


Bild 4

Zeitlicher Ablauf des Austauschs bei Gel-Kinetik und bei Film-Kinetik. Eingezeichnet sind theoretische Kurven für Q_t/Q_0 nach (3) (Gel-Kinetik) und (6) (Film-Kinetik)

Ablauf des Austauschs bei Film-Kinetik charakteristisch von dem bei Gel-Kinetik und ermöglicht daher eine leidlich sichere experimentelle Unterscheidung. Direktere experimentelle Methoden zur Prüfung auf Film- oder Gel-Kinetik sind vor allem von *D. Reichenberg*⁵⁾ und *T. R. E. Kressman*⁶⁾ entwickelt worden. Sie bestehen im wesentlichen aus der Untersuchung des Einflusses von Rührgeschwindigkeit und Konzentration der Lösung sowie aus dem sogenannten Unterbrechungstest, bei dem das Korn für eine gewisse Zeit aus der Lösung entfernt und dann wieder in diese eingebracht wird. In allen Fällen stimmen die Ergebnisse mit dem Kriterium (1) überein, wenngleich diese einfache Möglichkeit einer theoretischen Voraussage anscheinend meistens übersehen worden ist.

Austauschgeschwindigkeit und zeitlicher Ablauf

Die bisher veröffentlichten mathematischen Formulierungen des Austauschvorgangs bauen fast ausschließlich auf dem ersten Fickschen Gesetz auf. Sie vermögen den Isotopenaustausch in sehr guter Näherung zu beschreiben; die Bedenken, die der Anwendung auf den Austausch von Ionen verschiedener Beweglichkeit entgegenstehen, sollen weiter unten diskutiert werden.

a) Behandlung auf Grund des Fickschen Gesetzes

Nach dem ersten Fickschen Gesetz ist der Fluß ϕ_i der Ionensorte i gegeben durch

$$\phi_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (2)$$

Der Diffusionskoeffizient D_i wird als konstant angesehen. In unserem Modellsystem gilt (2) für beide Gegenionen A und B. Für das Innere des Austauschers ergibt sich aus der Anwendung von (2) in Verbindung mit der Elektroneutralitätsbedingung, die gleiche Flüsse für A und B und eine konstante Gesamtkonzentration an Gegenionen verlangt, die zunächst überraschende Folgerung, daß die Diffusionskoeffizienten von A und B im Austauscher einander gleich sein müssen⁷⁾. Für den Isotopenaustausch (B ist ein Isotop von A) ist diese Gleichsetzung selbstverständlich. Für den Austausch von verschiedenen Ionensorten macht die Theorie aus der Not eine Tugend und rechnet mit einem konstanten Interdiffusionskoeffizienten D im Korn.

Unter dieser Voraussetzung können die Lösungen der (2) entsprechenden Differentialgleichung für den Wärmetransport aus einer Kugel auf den Ionenaustausch bei reiner Gel-Kinetik (an kugelförmigen Austauschern) übertragen werden. Für eine Lösung, in der die Konzentration von A neben der von B stets vernachlässigt werden kann (unendliches Volumen, oder ständige Erneuerung durch Strömung) lautet die Lösung⁸⁾

$$\frac{Q_t}{Q_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D t \pi^2 n^2}{r^2}\right) \quad (3)$$

(Q_t = Menge an A in der Kugel zur Zeit t ,

Q_0 = Menge an A in der Kugel zur Zeit $t = 0$)

Für $Q_t/Q_0 > 0,95$, d. h., für Zeiten, die klein sind gegenüber der Halbwertszeit des Austausch, gilt folgende Näherung⁴⁾:

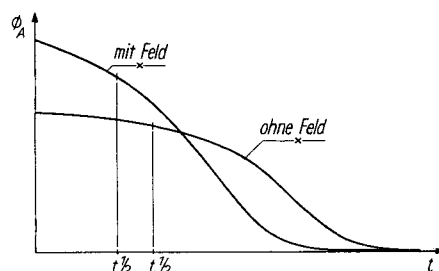
$$\frac{Q_t}{Q_0} \approx 1 - \frac{6}{r} \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \quad (4)$$

Aus (3) läßt sich ohne weiteres die Halbwertszeit $t_{1/2}$ des Austauschs berechnen:

$$t_{1/2} = 0,030 \frac{r^2}{D} \quad (5)$$

Für eine Lösung begrenzten Volumens, die nicht erneuert wird, kann die von *S. Patterson*⁹⁾ angegebene exakte Lösung und Näherung für das entsprechende Wärmetransport-Problem benutzt werden.

Für den Fall reiner Film-Kinetik ist (2) von *A. W. Adamson*¹⁰⁾ und vollständiger von *G. Dickel*¹¹⁾ gelöst worden. Für den Film führt die Anwendung von (2) nicht zu einer Gleichheit der Diffusionskoeffizienten von A und B, denn hier kann die Gleichheit der Flüsse dadurch zustandekommen, daß sich für das langsamere Ion ein entsprechend größerer Konzentrationsgradient einstellt; die Gesamtkonzentration an der Phasengrenze Austauscher/Film weicht dann von der Gesamtkonzentration im Inneren der Lösung ab (Bild 5). Wenn sich das langsamere Ion ursprünglich im Austauscher befindet, ist, wie der Vergleich von Bild 5a und b zeigt, die anfängliche Austauschgeschwindigkeit größer als im umgekehrten Fall. Die



[A 754.5]

Bild 5

Anfängliche Konzentrationsprofile (nach Einstellung des quasi-stationären Zustands im Film) bei reiner Film-Kinetik. Theoretische Kurven

- ohne Berücksichtigung des elektrischen Felds¹⁰⁾,
- - - - mit Berücksichtigung des elektrischen Felds¹¹⁾,
- a) $D_A/D_B = 1/4$ (das langsamere Ion befindet sich ursprünglich im Austauscher)
- b) $D_A/D_B = 4$ (das schnellere Ion befindet sich ursprünglich im Austauscher)

Die Konzentrationsgradienten und damit die Austauschgeschwindigkeit sind bei a) größer als bei b). Die Berücksichtigung des elektrischen Felds führt bei a) zu einer geringeren, bei b) zu einer größeren Austauschgeschwindigkeit.

Selektivität des Austauschers für eins der beiden Gegenionen erschwert die Behandlung. Wir greifen wieder nur den Grenzfall des Isotopenaustauschs ($D_A = D_B = D$, keine Selektivität) mit einer ständig erneuerten Lösung heraus. In diesem Fall vereinfacht sich die Lösung von *Adamson* und *Dickel* zu der bereits von *Boyd*⁴⁾ angegebenen Beziehung

$$\frac{Q_t}{Q_0} = \exp\left(-\frac{3DCt}{r^2}\right) \quad (6)$$

Daraus folgt für die Halbwertszeit des Austauschs

$$t_{1/2} = 0,23 \frac{r^2 X}{DC} \quad (7)$$

Eine Lösung für den Fall, daß sowohl Film-Kinetik als auch Gel-Kinetik zur Geschwindigkeit des Vorgangs beitragen, ist unter einer Reihe einschränkender Voraussetzungen von *J. J. Grossman*¹²⁾ angegeben worden.

⁵⁾ D. K. Hale u. D. Reichenberg, Discuss. Faraday Soc. 7, 79 [1949].
⁶⁾ D. Reichenberg, J. Amer. chem. Soc. 75, 589 [1953].

⁷⁾ T. R. E. Kressman u. J. A. Kitchener, Discuss. Faraday Soc. 7, 90 [1949].

⁸⁾ L. W. Holm, J. chem. Physics 22, 1132 [1954].

⁹⁾ R. M. Barrer: Diffusion in and through solids, Cambridge Univ. Press 1941, S. 29.

¹⁰⁾ S. Patterson, Proc. phys. Soc. [London] 59, 50 [1947].

¹¹⁾ A. W. Adamson u. J. J. Grossman, J. chem. Physics 17, 1002 [1949].

¹²⁾ G. Dickel u. A. Meyer, Z. Elektrochem. 57, 901 [1953]; G. Dickel u. L. v. Nieciecki, ebenda 59, 913 [1955].

¹³⁾ J. J. Grossman u. A. W. Adamson, J. phys. Chem. 56, 97 [1952]; vgl. auch L. R. Ingersoll, O. J. Zobel u. L. C. Ingersoll: Heat conduction, McGraw Hill, New York 1948, S. 169.

Der Vergleich von (7) und (5) zeigt, daß für $XD_p/CD_r = 0,13$ die Halbwertszeiten bei reiner Film-Kinetik und reiner Gel-Kinetik einander gleich werden. Dieser Wert gibt also ungefähr die Grenze zwischen beiden geschwindigkeitsbestimmenden Schritten an.

Für den Isotopenaustausch halten die theoretischen Anschauungen einer Gegenüberstellung mit dem experimentellen Material stand. Zwar ist bisher kein direkter Vergleich zwischen einer experimentell gefundenen und einer aus unabhängiger Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten berechneten Austauschgeschwindigkeit durchgeführt worden, jedoch lassen sich die experimentell gefundenen Kurven den theoretischen unter Annahme eines konstanten Selbstdiffusionskoeffizienten anpassen. Die Größe des so ermittelten Koeffizienten stimmt mit dem nach Leitfähigkeitsmessungen zu erwartenden Wert recht gut überein.

Auch für den Austausch von Ionen verschiedener Beweglichkeit wird eine quantitative Bestätigung der Theorie behauptet. Welche Bedenken theoretischer Natur hiergegen bestehen, zeigt der nächste Abschnitt.

Die Halbwertszeiten in (5) und (7) beziehen sich auf den Umsatz im Austauscher. Häufig interessiert jedoch die Zeit, die erforderlich ist, um die Konzentration von B in einer nicht ständig erneuerten Lösung auf einen bestimmten Bruchteil zu senken. Für den Isotopenaustausch bei Film-Kinetik ergibt sich

$$t = - \frac{r_p X V}{3 D (X V - C V)} \ln \left(\frac{C_B(t)}{C} \frac{(X V + C V)}{X V} - \frac{C V}{X V} \right) \quad (8)$$

Für Gel-Kinetik besteht ein derart einfacher Zusammenhang nicht.

b) Einfluß des elektrischen Felds

Bei der Anwendung des ersten Fickschen Gesetzes wird darüber hinweggesehen, daß das durch den Diffusionsvorgang erzeugte elektrische Feld auf die Ionen als geladene Teilchen einwirkt. Zur Berücksichtigung des Einflusses, den der Gradient des elektrischen Potentials $\partial\phi/\partial x$ ausübt, ist (2) durch die Nernst-Planckschen Ionenbewegungsgleichungen zu ersetzen:

$$v_i = - D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (9)$$

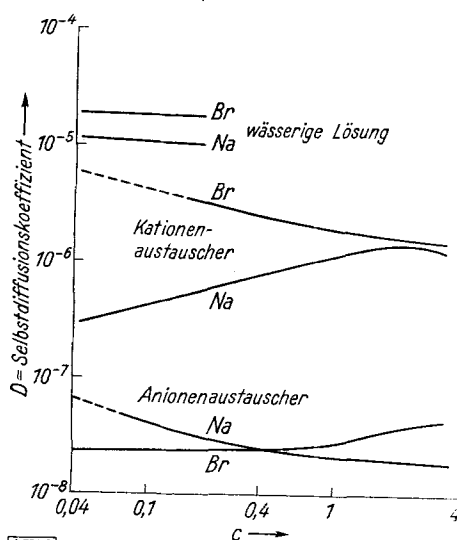


Bild 6

Austauschfluß an der Phasengrenze Austauscher/Film bei reiner Film-Kinetik als Zeitfunktion für $D_A/D_B = 1/2$. Eingezeichnet sind theoretische Kurven mit ¹⁴⁾ und ohne Berücksichtigung des elektrischen Felds¹⁰⁾. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten entspricht dem Austausch Li^+/H^+ . (Nach R. Schlögl u. F. Helfferich, J. chem. Physics, im Druck)

Für die Diffusion von ungeladenen Teilchen ($z_i = 0$) und den Isotopenaustausch, bei dem wegen der gleichen Beweglichkeit der Isotope kein Diffusionspotential auftritt, geht (8) über in (2).

Für quasi-stationäre Austauschflüsse durch Ionenaustauschermembranen sind die Nernst-Planckschen Gleichungen gelöst und experimentell bestätigt¹³⁾. Es erscheint daher an der Zeit, die Gleichungen auch auf den Austausch an Körnern anzuwenden.

Die zeitabhängigen Lösungen begegnen aber leider noch erheblichen mathematischen Schwierigkeiten. Bisher ist die Lösung nur für reine Film-Kinetik unter einschränkenden Voraussetzungen gelungen¹⁴⁾. Der Vergleich mit den Berechnungen von Adamson zeigt, daß das elektrische Feld nicht die Rolle einer geringfügigen Korrektur spielt, sondern den Ablauf des Vorgangs wesentlich beeinflussen kann (vgl. Bild 5 und 6).

Für reine Gel-Kinetik steht die Lösung noch aus, jedoch lassen sich qualitative Folgerungen ziehen. Durch Verwendung der Elektroneutralitätsbedingung kann der elektrische Term aus (8) eliminiert werden. Man erhält

$$\phi_A = - \frac{\partial C_A}{\partial x} \left[\frac{D_A D_B (z_A^2 C_A + z_B^2 C_B)}{z_A^2 C_A D_A + z_B^2 C_B D_B} \right] \quad (10)$$

Eine entsprechende Gleichung für Ionen gleicher Wertigkeit ($z_A = z_B$) ist bereits 1931 von C. Wagner für die Interdiffusion von Ionen in Halbleiterkristallen abgeleitet worden¹⁵⁾. Der in eckigen Klammern stehende Ausdruck ist, wie der Vergleich mit (2) zeigt, der Interdiffusionskoeffizient, der bei der Behandlung im vorigen Abschnitt als konstant angenommen wurde. Tatsächlich ist er aber vom Beladungszustand abhängig und damit eine Funktion der Zeit und des Orts. Der Ausdruck geht für $C_B \ll C_A$ über in D_B , für $C_A \ll C_B$ in D_A . Die Größe des Interdiffusionskoeffizienten wird also im wesentlichen vom Diffusionskoeffizienten des in geringerer Konzentration anwesenden Ions bestimmt. Hiernach sollte z. B. auch bei reiner Gel-Kinetik die anfängliche Austauschgeschwindigkeit für den Fall, daß sich das langsamere Ion ursprünglich im Austauscher befindet, größer sein als im umgekehrten Fall.

Eine experimentelle Bestätigung der Voraussagen aus den Nernst-Planckschen Gleichungen steht noch aus. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die experimentellen Ergebnisse von G. Dickel¹¹⁾, die zeigen, daß die Anwendung der Lösung von Adamson für Film-Kinetik keineswegs zu Diffusionskoeffizienten im Film führt, die mit denen der beteiligten Ionen in wässriger Lösung übereinstimmen. Die Abweichungen, die erwartungsgemäß für Ionenpaare besonders unterschiedlicher Beweglichkeit (z. B. Li^+/H^+) am größten sind, können qualitativ durch den Einfluß des elektrischen Felds erklärt werden.

c) Einfluß weiterer Faktoren

Außer vom elektrischen Feld wird der zeitliche Ablauf des Austauschs von einer Reihe anderer Faktoren beeinflusst, von deren quantitativer Erfassung die Theorie heute noch weit entfernt ist. Während des Austauschs ändert sich der Beladungszustand des Korns und damit die Quellung. Ferner bestehen außer Konzentrationsgradienten auch Gradienten der Aktivitätskoeffizienten und des Quellungsdrucks, die sich ebenfalls zeitlich än-

¹³⁾ D. E. Goldman, J. gen. Physiol. 27, 37 [1943]; T. Teorell, Z. Elektrochem. 55, 460 [1951]; R. Schlögl, Z. physik. Chem., N. F. 1, 305 [1954]; R. Schlögl u. U. Schödel, ebenda 5, 372 [1955]; F. Helfferich, Discuss. Faraday Soc. [1956] im Druck; F. Helfferich u. H. D. Öcker, Z. physik. Chem., N. F. [1956] im Druck.
¹⁴⁾ R. Schlögl u. F. Helfferich, J. chem. Physics, im Druck.
¹⁵⁾ C. Wagner, Z. physik. Chem. B 17, 139 [1931].

dern. Außerdem liegen Anzeichen für eine gegenseitige Beeinflussung der Beweglichkeit der Ionen in Austauschern vor; damit werden nicht nur der Interdiffusionskoeffizient, sondern auch die Einzeldiffusionskoeffizienten \bar{D}_A und \bar{D}_B Funktionen der Zeit und des Orts.

Hier sei nur rein qualitativ auf folgenden Effekt hingewiesen: Die Austauschgeschwindigkeit hängt wesentlich davon ab, ob eins der Ionen in einer der beiden Phasen (Lösung oder Austauscher) „weggefangen“ wird, etwa durch Bildung von Ionenpaaren oder Komplexen. So verläuft der Austausch H^+ gegen Na^+ schnell mit einer (nicht ständig erneuerten) $NaOH$ -, langsamer mit einer $NaCH_3COO$ - und noch langsamer mit einer $NaCl$ -Lösung, weil im ersten Fall H^+ in der Lösung praktisch vollständig mit OH^- Wasser bildet, im zweiten Fall teilweise mit CH_3COO^- undissoziierte Essigsäure. Damit bleibt während des Austauschs der Konzentrationsgradient für H^+ im ersten Fall steiler als im zweiten, während er im dritten am schnellsten seine ursprüngliche Steilheit einbüßt. Aus dem gleichen Grund verläuft der Austausch Na^+ gegen H^+ mit CH_3COOH langsamer als mit HCl . Ein schwach saurer Austauscher gibt H^+ langsamer ab als Na^+ , ein für K^+ spezifischer K^+ langsamer als Na^+ , während in der Regel das bevorzugte Ion rascher aufgenommen wird als ein anderes Ion.

Für den Isotopenaustausch spielen die unter b) und c) genannten Faktoren keine Rolle. Es kann daher abschließend gesagt werden, daß die heute zur Verfügung stehende Theorie den Isotopenaustausch gut zu beschreiben vermag, während bei ihrer Anwendung auf den Austausch von Ionen, die verschiedene Beweglichkeit oder Wertigkeit besitzen, verschieden stark adsorbiert werden oder unterschiedliche Quellung verursachen, große Vorsicht geboten ist.

Diffusionskoeffizienten in Austauschern

In allen Fällen außer denen reiner Film-Kinetik spielt die Größe der Diffusionskoeffizienten im Austauscher für die Austauschgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle. Hier liegt bereits umfangreiches experimentelles Material vor, das aus Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten mit radioaktiven Indikatoren in Membranen¹⁶⁻¹⁸), kugelförmigen Körnern¹⁹⁻²³) und Stäben²⁴) stammt und durch Leitfähigkeitsmessungen²⁵⁻²⁷) ergänzt wird. Die wichtigsten Ergebnisse sollen im folgenden kurz zusammengefaßt werden.

Der Selbstdiffusionskoeffizient eines Ions im Austauscher ist im wesentlichen bestimmt durch die Wertigkeit und Größe des (hydratisierten) Ions, durch die Porenweite und Fest-Ionenkonzentration des Austauschers und durch die Temperatur; außerdem kann das Ion „gebremst“ werden durch Wechselwirkungskräfte mit den Fest-Ionen (Ionenpaarbildung o. ä.) oder mit der Gerüstsubstanz. Ebenso wie in wäßriger Lösung sind auch im Austauscher die in hydratisiertem Zustand kleineren Ionen (bei gleicher Wertigkeit) die schnelleren*). Wenn

sich die Ionengröße dem Porendurchmesser nähert, sinkt die Beweglichkeit rasch auf sehr geringe Werte ab.

Die Porenweite eines Austauschers ist durch seine Struktur und Quellung gegeben, insbesondere durch den Vernetzungsgrad. Je geringer die Porenweite, desto geringer ist die Beweglichkeit der Ionen. Die Quellung nimmt mit wachsender Konzentration der umgebenden Lösung ab; sie ist ferner geringer bei Beladung mit Gegenionen höherer Wertigkeit oder spezifisch adsorbierten Gegenionen.

Ein gewisses Maß von „Bremsung“, wahrscheinlich elektrostatischer Natur, scheint für alle Gegenionen vorzuliegen. Im Austauscher ist die Beweglichkeit der Gegenionen i. a. geringer als die der Coionen^{16, 17, 21, 23}) und die Beweglichkeit von mehrwertigen Gegenionen gegenüber derjenigen in Wasser stärker herabgesetzt, als dies für einwertige Ionen der Fall ist^{19, 25-27}), der Effekt wird vor allem an Austauschern hoher Fest-Ionenkonzentration (bezogen auf Porenvolumen) deutlich. Er geht keineswegs nur auf verminderte Quellung zurück, wie die gleichzeitige Messung der Beweglichkeit eines einwertigen und eines mehrwertigen Ions in einem mit beiden Ionen beladenen Austauscher zeigt²²). Spezifische Wechselwirkung mit Fest-Ionen oder Matrix setzt ebenfalls die Beweglichkeit herab; so ist im für K^+ spezifischen Austauscher von *Skogseid* die Beweglichkeit von K^+ geringer als die von Na^+ ¹⁸).

Die Aktivierungsenergie der Diffusion in Austauschern ist meist etwas größer als die in Wasser. Sie wächst mit Erhöhung der Vernetzung¹⁹). Mit steigender Temperatur wächst also die Beweglichkeit der Ionen im Austauscher im allgemeinen etwas rascher an als die in wäßrigen Lösungen.

Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten in üblichen Kunstharz-Ionenaustauschern liegen für einwertige Ionen bei $1/3$ bis $1/10$ der entsprechenden Werte in Wasser, für zweiwertige Ionen bei $1/5$ bis $1/100$, für dreiwertige etwa bei $1/10$ bis $1/1000$. Für große organische Ionen, in hochvernetzten oder mineralischen Austauschern bei starker Wechselwirkung und bei Verwendung organischer Lösungsmittel können die Werte um mehrere Größenordnungen niedriger liegen.

Besonders aufschlußreich ist die Abhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten von der Konzentration der umgebenden Lösung. Wenn die Konzentration gesteigert wird, verringert sich die Quellung des Austauschers. Dementsprechend sollte eine Abnahme der Selbstdiffusionskoeffizienten im Austauscher erwartet werden. Dies ist für die Coionen auch der Fall^{17, 23}); dagegen wird in den meisten Fällen eine Zunahme des Selbstdiffusionskoeffizienten der Gegenionen beobachtet^{17, 23, 24, 26}) (Bild 7).

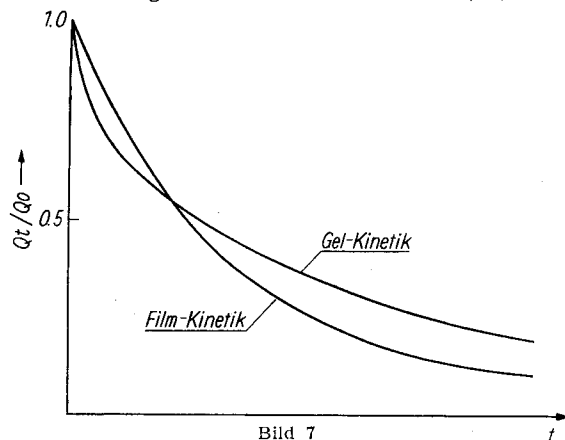


Bild 7
Abhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten im Austauscher von der Konzentration der umgebenden Lösung. Mit Steigerung der Konzentration nimmt die Beweglichkeit der Gegenionen zu, die der Coionen ab. (Nach R. Schlögl, Z. Elektrochem. 57, 195 [1953])

¹⁶) F. Helfferich, Z. Elektrochem. 56, 947 [1952].

¹⁷) R. Schlögl, ebenda 57, 195 [1953].

¹⁸) D. Woermann, K. F. Bonhoeffer u. F. Helfferich, Z. physik. Chem., N. F. [1956], im Druck.

¹⁹) G. E. Boyd u. B. A. Soldano, J. Amer. chem. Soc. 75, 6091 [1953].

²⁰) B. A. Soldano u. G. E. Boyd, ebenda 75, 6099 [1953].

²¹) G. E. Boyd u. B. A. Soldano, ebenda 75, 6105 [1953].

²²) B. A. Soldano u. G. E. Boyd, ebenda 75, 6107 [1953].

²³) M. Tetenbaum u. H. P. Gregor, J. physik. Chem. 58, 1156 [1954].

²⁴) D. Richman u. H. C. Thomas, ebenda 60, 237 [1956].

²⁵) E. Heymann u. I. J. O'Donnell, J. Colloid. Sci. 4, 405 [1949].

²⁶) G. Manecke, Z. physik. Chem. 201, 193 [1952].

²⁷) K. S. Spiegler u. C. D. Coryell, J. physik. Chem. 57, 687 [1953].

*) In sehr hoch vernetzten oder mineralischen Austauschern, in denen sich Hydrathüllen nur sehr unvollständig ausbilden können, sind unter Umständen die in unhydratisiertem Zustand kleineren Ionen die schnelleren.

Hierfür sind zwei Deutungen vorgeschlagen worden. R. Schlögl¹⁷⁾ betrachtet das Innere des Austauschers als ein Feld von Potentialtöpfen, in dem sich die Gegenionen bewegen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Gegenionen ist in den Töpfen, d. h. in der Nähe der Fest-Ionen, größer als zwischen den Töpfen. Mit Erhöhung der Konzentration der Lösung dringen zusätzliche Gegenionen und Coionen in den Austauscher ein; die Coionen wirken als Potentialtöpfe hoher Beweglichkeit und erhöhen daher die Übertrittswahrscheinlichkeit der Gegenionen von Fest-Ion zu Fest-Ion. Für Austauscher inhomogener Struktur, in denen Inseln hoher Fest-Ionenkonzentration in Bereiche niedriger Fest-Ionenkonzentration eingebettet liegen, ist nach K. S. Spiegler²⁸⁾ eine andere Deutung möglich: mit dem Eindringen zusätzlicher Gegenionen und Coionen wächst die Konzentration beweglicher Ionen in den Bereichen niedriger Fest-Ionenkonzentration relativ rasch an, und damit erhöht sich die Übertrittswahrscheinlichkeit für Gegenionen zwischen den Inseln hoher Fest-Ionenkonzentration.

Über die gegenseitige Beeinflussung der Beweglichkeit von Ionen in Austauschern liegt bisher verhältnismäßig wenig Material vor. Ergebnisse von B. A. Soldano²²⁾ deuten darauf hin, daß i. a. die Anwesenheit eines langsameren Ions den Selbstdiffusionskoeffizienten erniedrigt und die Anwesenheit eines schnelleren Ions den Selbstkoeffizienten erhöht. Es ist allerdings möglich, daß diese Erscheinung nur auf einer Änderung des Quellungsstands beruht. Betrachten wir als Beispiel die gegenseitige Beeinflussung von Na⁺ und K⁺. Das in hydratisiertem Zustand kleinere Ion K⁺ ist im Austauscher das schnellere. Ein mit K⁺ beladener Austauscher weist zwar einen geringeren Wassergehalt als ein mit Na⁺ beladener auf, er enthält jedoch mehr „freies“ Wasser (Hydratwasser nicht eingerechnet). Es ist daher naheliegend, daß der Selbstdiffusionskoeffizient von Na⁺ mit wachsendem Gehalt des

Austauschers an K⁺ und folglich wachsendem Gehalt an freiem Wasser zunimmt.

Wenn auch bisher noch keine zuverlässige Methode existiert, die Größe der Selbstdiffusionskoeffizienten im Austauscher vorauszuberechnen, so gestattet doch — falls es sich nicht gerade um einen ausgefallenen Austauschertyp handelt — das vorliegende experimentelle Material ziemlich sichere Analogieschlüsse. Für eine grobe Näherung kann als Interdiffusionskoeffizient das geometrische Mittel der Selbstdiffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen angenommen werden. Einsetzen dieses Interdiffusionskoeffizienten in (1) gibt Aufschluß darüber, ob Film-Kinetik oder Gel-Kinetik zu erwarten ist. Mit Hilfe von (5), (7) bzw. (8) kann dann die Reaktionsdauer größenordnungsmäßig vorausgesagt werden. Angesichts der Unvollkommenheit der Theorie erscheint die Benutzung komplizierterer Formeln in den meisten Fällen kaum gerechtfertigt.

Zeichenerklärung:

C	Konzentration (Mol/l)	V	Volumen der Lösung
D _i	Diffusionskoeffizient der Ionensorte i	\bar{V}	Volumen des Austauschers
D	Interdiffusionskoeffizient	x	Ortskoordinate (radialer Abstand vom Kornmittelpunkt)
F	Faraday-Zahl	X	Fest-Ionenkonzentration (Mol/l gequollenen Austauschers)
Q	Menge eines Ions im Austauscher (Mol)	z _i	Wertigkeit des Ions i
r	Kornradius	ρ	Filmdicke
R	Gaskonstante	φ	elektrisches Potential
t	Zeit	\varnothing_i	Fluß der Ionensorte (Mol cm ⁻² sec ⁻¹)
T	absolute Temperatur		

Indices A und B beziehen sich auf Gegenionen, i auf ein beliebiges Ion. Quergestrichene Größen beziehen sich auf das Innere des Austauschers. Konzentrationsangaben \bar{C} beziehen sich auf die Volumeneinheit gequollenen Austauschers.

Eingegangen am 17. August 1956 [A 754]

Analytisch-technische Untersuchungen

Papierchromatographische Analyse von Carbonsäureester-Gemischen sowie deren Anwendung zur Untersuchung von Aromastoffen

2. Mitteilung über Eisen(III)-Hydroxamsäure-Komplexe

Von Dr. ERNST BAYER und K. H. REUTHER

Forschungs-Institut für Rebenzüchtung, Abteilung Biochemie und Physiologie, Geilweilerhof über Landau

Carbonsäureester werden zu den entsprechenden Hydroxamsäuren umgesetzt und als Eisen(III)-hydroxamsäure-Komplexe auf Eisen(III)-chlorid-imprägniertem Papier getrennt. Durch photometrische Gehaltsmessung der eluierten violetten Komplexverbindungen lassen sich die Carbonsäureester mit Hilfe von Eichkurven quantitativ im Mikromaßstab bestimmen. Anwendungen des Verfahrens zur Bestimmung und Trennung der Ester in Fruchtaromen, Fetten und Weinbukettstoffen werden beschrieben.

In vielen künstlichen und natürlichen Aromen sind Ester aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren wichtige Bestandteile. Meist treten Ester-Gemische auf, deren qualitative und quantitative Zusammensetzung für Duft und Geschmack mitverantwortlich sind. Da diese Verbindungen in geringer Konzentration vorliegen, ist eine quantitative Trennung und Bestimmung im Mikromaßstab notwendig.

Carbonsäureester lassen sich nach Feigl¹⁾ durch Überführung in Hydroxamsäuren und Bildung rotbrauner bis rotvioletter Eisen(III)-hydroxamsäure-Komplexe auf der Tüpfelplatte qualitativ nachweisen. Wir haben die Komplexbildung zwischen Eisen(III)-Salzen und Hydroxamsäuren eingehend untersucht und drei definierte

¹⁾ F. Feigl: Qualitative Analysis by Spot Tests, Elsevier, New York 1946.