

- [5] W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN & J. A. POPLE, J. chem. Physics 28, 601 (1958).
- [6] F. A. BOVEY, «Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», S. 77, Academic Press, New York, London 1969.
- [7] H. M. McCONNELL, J. chem. Physics 27, 226 (1957).
- [8] J. R. DIDRY & J. GUY, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 253, 422 (1961).
- [9] J. W. APsIMON, W. G. CRAIG, P. V. DEMARCO, D. W. MATHIESON, L. SAUNDERS & W. B. WHALLEY, Tetrahedron 23, 2339 (1967).

213. Ein Beitrag zu den Untersuchungsmethoden der Austauscherkinetik an Ionenaustauschern

von H. Hermann, J. Ebersold, H. Gerber und F. Hügli

Technikum Winterthur, Abteilung für Textilchemie

(24. V. 68)

Zusammenfassung. Die Kinetik eines Ionenaustauschprozesses wird mittels einer speziellen polarographischen Untersuchungsmethode untersucht. Die polarisierbare Hg-Elektrode berührt die DONNAN-Flüssigkeit im Zentrum der zylindrischen Ionenaustauschermembran. Das austauschende Ion, zugleich der Depolarisator, diffundiert radial in die Ionenaustauschermembran ein. Durch Vergleich der experimentell erhaltenen Konzentrations-Zeit-Diagramme mit den theoretischen Diagrammen, die sich aus den NERNST-PLANK'schen Beziehungen ergeben, können die Diffusionskoeffizienten des Depolarisators bestimmt werden.

Mit dieser Methode wurde die Austauschreaktion von K^+ gegen Cd^{2+} an einem Phenolsulfonsäureharz untersucht, und der Diffusionskoeffizient von Cd^{2+} im Harz wurde bestimmt.

Einleitung und Grundlagen. – Die Geschwindigkeit des Austausches von Ionen aus einer Elektrolytlösung mit denjenigen im Innern eines Ionenaustauschersystems wird bestimmt durch den Ablauf der Diffusionsvorgänge. Durch viele experimentelle Untersuchungen wurde dieser Sachverhalt ermittelt und versucht, die wichtigsten Parameter zu erfassen [1]. Am einfachsten sind dabei die Experimente mit Isotopen auszuwerten, da sie den Selbstdiffusionskoeffizienten liefern. Der Austauscherprozess zwischen verschiedenen Ionen, der eigentliche Ionenaustausch der Praxis, ist aber noch mit Effekten behaftet, die eine einfache und exakte theoretische Auswertung der experimentellen Ergebnisse nicht zulassen. Zu erwähnen sind vor allem die Einflüsse des elektrischen Feldes, Veränderungen des Quellungszustandes und die Aktivitätsverhältnisse im Innern des Ionenaustauschers.

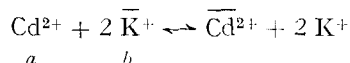
Die in der Literatur aufgeführten Untersuchungsmethoden beruhen hauptsächlich darauf, dass die Konzentrationsveränderungen in der den Ionenaustauscher umgebenden Lösung gemessen werden. Mit der polarographischen Methode, wie sie in früheren Arbeiten beschrieben wurde [2], besteht die Möglichkeit, den Ionenaustauscherprozess durch Messung der Konzentrationsverteilung im Innern des Ionenaustauschers zu verfolgen. Die Grösse des polarographischen Signals, die maximale Stromstärke, geht proportional der DONNAN-Verteilung. Dadurch kann das Verhältnis $\bar{c}(r, t)/\bar{c}_0$, das in die mathematische Auswertung eingeht, an jeder beliebigen Stelle der Membran, am besten in der Membranmitte bestimmt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, mit Hilfe dieser neuartigen polarographischen Untersuchungsmethode den Diffusionsvorgang im Ionenaustauscher zu

untersuchen und den Diffusionskoeffizienten des austauschenden Ions, das zugleich Depolarisator ist, zu bestimmen.

Werden ausser dem elektrischen Feld im Innern des Ionenaustauschers alle übrigen Einflüsse vernachlässigt, wirkt sich also nur das Diffusionspotential aus, so ergänzt sich das 2. Diffusionsgesetz durch einen Zusatz, der eine direkte mathematische Auswertung nicht mehr erlaubt.

Für den untersuchten Fall der Austauschreaktion



(überstrichene Symbole im Ionenaustauscher)

lauten die mit dem elektrischen Feldzusatz erweiterten Differentialbeziehungen, die NERNST-PLANCK'schen Gleichungen:

$$\phi_i = \overline{D}_i \left| \text{grad } \bar{c}_i + z_i \bar{c}_i \frac{F_a}{R T} \text{grad } V \right|.$$

ϕ = Ionenfluss

F_a = FARADAY-Konstante

D = Diffusionskoeffizient

c = molare Konzentration

z = elektrochemische Wertigkeit

i = a oder b

V = Spannung, Diffusionspotential

Durch die Kombination der beiden Gleichungen unter Berücksichtigung der Elektroneutralität

$$z_a \bar{c}_a + z_b \bar{c}_b = \bar{F} = \text{konst.}$$

\bar{F} = Festladungskonzentration in Mol/l Porenvolumen

und dem Fehlen eines resultierenden elektrischen Stromes kann das Diffusionspotential eliminiert und für das austauschende Ion folgende Flussgleichung geschrieben werden:

$$c_0 (z_a \phi_a + z_b \phi_b) = 0$$

c_0 = Elementarladung

$$\phi = \left[\frac{\overline{D}_a \overline{D}_b (z_a^2 \bar{c}_b + z_b^2 \bar{c}_a)}{z_a^2 \bar{c}_a \overline{D}_a + z_b^2 \bar{c}_b \overline{D}_b} \right] \text{grad } \bar{c}_a = \overline{\overline{D}} \text{grad } \bar{c}_a.$$

Der obige Klammerausdruck $\overline{\overline{D}}$ kann als zeitabhängiger Diffusionskoeffizient des Ionenaustauscherprozesses angesehen werden und in das 2. Diffusionsgesetz eingesetzt werden

$$\frac{\partial \bar{c}_a}{\partial t} = \overline{\overline{D}} \frac{\partial^2 \bar{c}_a}{\partial x^2}$$

oder in Zylinderkoordinaten:

$$\frac{\partial \bar{c}_a}{\partial t} = \overline{\overline{D}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \bar{c}_a}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{c}_a}{\partial r^2} \right].$$

Diese partielle Differentialgleichung ist nicht mehr linear und lässt sich vorteilhaft auf einem Computer behandeln (siehe Anhang).

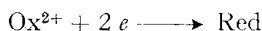
Wie im experimentellen Teil beschrieben wird, sind die Bedingungen so gewählt, dass die Filmkinetik keinen Einfluss auf die Resultate ausüben kann, und wir uns ganz im Gebiet der reinen Gelkinetik befinden.

Die dazu notwendige Abschätzung [1]:

$$\frac{\bar{F}\bar{D}}{cD} \frac{\delta}{R} \left(5 + 2 \frac{\bar{c}_a c_b}{c_a \bar{c}_b} \right)$$

ist erfüllt. Dieser Ausdruck wird am stärksten beeinflusst durch das Verhältnis δ/R (δ Dicke des Flüssigkeitsfilmes an der Membranoberfläche, der nicht gerührt wird), das in unserem Fall extrem liegt und einen Wert von $< 10^{-2}$ besitzt. In der gleichen Richtung liegt der Quotient \bar{D}/D , und auch bei einer ungünstigen Veranschlagung des Trennfaktors $\bar{c}_a c_b / c_a \bar{c}_b$ sowie von \bar{F}/c ist dafür gesorgt, dass der Bereich der Filmkinetik noch genügend weit entfernt ist. Die momentane Einstellung des DONNAN-Gleichgewichtes ist eine weitere wesentliche Voraussetzung.

Da mit der polarographischen Messung die Konzentrationsverteilung des Depolarisators in unmittelbarer Umgebung der Elektrode gestört wird, wurde das Ausmass dieser Fehlerquelle wie folgt berechnet. Die Lösung der linearen Gleichung für den Diffusionsprozess des Depolarisators an die Elektrodenoberfläche unter Berücksichtigung der speziellen Randbedingung des NERNST'schen Gleichgewichtspotentials und den üblichen Anfangsbedingungen führt für die Elektrodenreaktion:



zu der Beziehung [3]:

$$c_{\text{ox}}(x, t) = c_{0, \text{ox}} \left(1 - \frac{1+k}{2} \right) \int_0^t \frac{b}{\cosh \frac{b}{2} (t-\tau-t_{1/2})} d\tau - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_x^\infty e^{-\lambda^2} d\lambda$$

$$k = \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}} \sqrt{\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}}} \quad b = \frac{2 F_a g}{R T}$$

$c_{0, \text{ox}}$ = Anfangskonzentration an Oxydationsmittel

$c_{0, \text{red}}$ = Anfangskonzentration an Reduktionsmittel

$t_{1/2}$ = Zeit bis zum Erreichen des Halbwellenpotentials

g = Spannungsvorschub in mV/s

F_a = FARADAY-Konstante

R = Gaskonstante

Wie die numerische Auswertung auf dem Computer ergibt, ist nach einer Elektrolysedauer von 30 Sekunden, d.h. bei genügend schnellem Spannungsvorschub g des Polarographen in einer Entfernung von 0,04 cm der Elektrodenoberfläche ungefähr 1% der Anfangskonzentration des Depolarisators verbraucht. In Anbetracht unseres Membrandurchmessers und des eingesetzten Spannungsvorschubes ist eine solche Störung des Diffusionsvorganges vernachlässigbar [2].

Experimentelles. – *Herstellung der Kationenaustauschermembran* (nach [4]): 160 g Phenol und 160 g 98-prozentige Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbade 30 Min. auf 95° erwärmt und anschliessend mit 350 ml 20-proz. Natronlauge neutralisiert. Weitere 80 ml Natronlauge wurden als Kondensationskatalysator zugegeben. Darauf wurden 160 g Phenol, 180 g Paraformaldehyd und 10 g Kochsalz beigelegt und die Mischung unter guter Rührung zu einer hochviskosen Flüssigkeit eingedampft. Diese wurde zwischen zwei vorgewärmte Glasplatten gegossen, deren Abstand genau 1 mm betrug. Die Platten mit dem dazwischenliegenden Film wurden über Nacht bei 80° im Trockenschrank aufbewahrt und anschliessend 4 Std. auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten konnte die Membran leicht in grossen Stücken von den Glasoberflächen gelöst werden. Auf der Drehbank wurden alsdann die gewünschten Zylinderdurchmesser aus dem gequollenen Material hergerichtet. Die Dicke der gequollenen Membran betrug 1,2 mm. Die Austauscherkapazität ergab

sich zu 1,33 mMol/ml gequollenen Materials und wurde analytisch ermittelt. Die relativ geringe Austauscherkapazität erweist sich als sehr günstig im Hinblick auf das Quellverhalten, das unter diesen Umständen keine allzugrossen Einflüsse auf den Ionenaustauscherprozess ausüben wird.

Messzelle (s. Fig. 1).

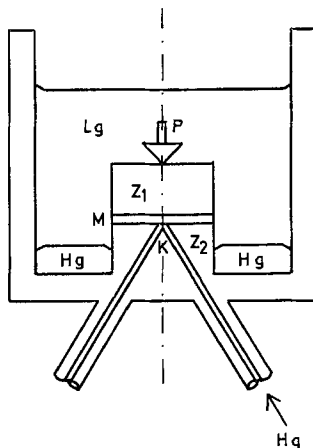


Fig. 1. Messzelle

Hg Quecksilber

Z₁ Oberer Plexiglaszylinder, der auf die Ionenaustauschermembran M drückt. Druck $p = 500 \text{ g/cm}^2$

Z₂ Plexiglaszylinder mit Quecksilberkanälen

M Ionenaustauschermembran

Lg AustauschergLösung (gerührt)

K Kontaktstelle

Ausführung der Messung. Die mit dem Grundelektrolyten (1N KCl usw.) ins Gleichgewicht gebrachte Ionenaustauschermembran von 2 cm Durchmesser wird zwischen den beiden Kunststoffzylinder gebracht, wobei der untere Zylinder den Quecksilberkanal zum Kontakt im Mittelpunkt der Membran enthält. Zur Zeit $t = 0$ wird der Aussenlösung die benötigte Depolarisatormenge beigegeben und der Austauscherprozess läuft an. Der Depolarisator diffundiert zylindrischsymmetrisch gegen das Zentrum der Membran. Das äussere Flüssigkeitsvolumen und die Depolarisatorkonzentration sind so gewählt, dass die Aussenlösung während des Austauschvorgangs eine konstante Zusammensetzung innehält ($c V \gg \bar{c} \bar{V}$). Stickstoff wird fortwährend eingeleitet und für eine gute Rührung gesorgt. Die ganze Messzelle befindet sich in einem Thermostaten.

Durch den Messvorgang wird die Konzentrationsverteilung des Depolarisators ganz wenig gestört (siehe oben). Aus diesem Grunde wurde nach jeder Messung auf Kurzschluss geschaltet, damit durch die Rücklösung des abgeschiedenen Depolarisators auch dieser kleine Fehler noch weiter unterdrückt werden kann. Es ist dies auch mit ein Grund dafür, dass nicht mit fließendem Quecksilber gearbeitet wurde (wobei gleichzeitig die NERNST'sche Randbedingung in Frage gestellt würde).

Die Messungen wurden mit einem Polarographen der Firma METROHM AG, Herisau, durchgeführt, der mit einem geeigneten Spannungsvorschub versehen war.

Ergebnisse und Auswertung. – Wie weiter unten hergeleitet und kurz diskutiert, hat das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der austauschenden Ionen einen kleinen Einfluss auf den Austauschvorgang. Die absolute Grösse des Diffusionskoeffizienten ist von ausschlaggebender Bedeutung. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen mit unterschiedlicher Ionenstärke zeigen die nächsten zwei Figuren, wobei neben den experimentellen Daten auch die numerischen Lösungen des Computers für verschiedene

Parameterwerte eingezeichnet sind. Wie aus der Literatur zu entnehmen ist [5] und durch die Abhängigkeit der Hydratationszahlen der Ionen von der Wertigkeit erhärtet wird, ist die Annahme $\bar{D}_{\text{Cd}^{2+}} < \bar{D}_{\text{K}^{+}}$ ohne weiteres gerechtfertigt, so dass bei der numerischen Auswertung nur dieser Fall berücksichtigt werden musste.

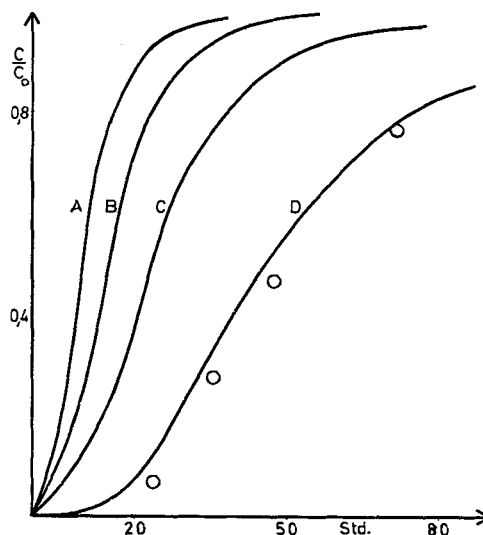


Fig. 2. Konzentrations-Zeitkurven des Ionenaustauscherprozesses bei einer Ionenstärke von 0,1 Mol/l $c_{\text{Cd}^{2+}} = 0,0048$ Mol/l; $\bar{c}_0 = 0,29$ Mol/l entspricht DONNAN-Gleichgewichtskonzentration

Kurven A, B, C, D, auf dem Computer berechnet

Messpunkte erhalten aus dem Mittel dreier Messungen, Messfehler 5%

Kurve A = $5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s; Kurve B = $3 \cdot 10^{-6}$ cm²/s; Kurve C = $2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s;

Kurve D = $1 \cdot 10^{-6}$ cm²/s

für $\bar{D}_{\text{Cd}^{2+}}/\bar{D}_{\text{K}^{+}} = 0,5$

Im Falle der Ionenstärke 1 wird der Diffusionskoeffizient des Cd²⁺ im Innern der Ionenaustauschermembran zu $2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s gefunden (Fig. 3). Im Falle der Ionenstärke 0,1 der austauschenden Lösung ergibt sich für $\bar{D}_{\text{Cd}^{2+}}$ ein Wert von $1 \cdot 10^{-6}$ cm²/s. In beiden Fällen ist das Verhältnis von $\bar{D}_{\text{Cd}^{2+}}/\bar{D}_{\text{K}^{+}}$ aus den früher erwähnten Gründen nicht exakt bestimmbar und dürfte etwa zwischen 0,5 und 0,2 liegen. Diese Ergebnisse vertragen sich sehr gut mit den theoretischen Erwartungen. Trotz der Verschiebung des DONNAN-Gleichgewichtes um mehr als eine Grössenordnung wird der Diffusionsvorgang im Innern des Ionenaustauschers nur wenig beeinflusst.

Mathematischer Anhang. – Die Differentialgleichung

$$\frac{\partial \bar{c}_a}{\partial t} = \bar{D} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \bar{c}_a}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{c}_a}{\partial r^2} \right]$$

mit

$$\bar{D} = \bar{D}_a \frac{\bar{F} + z_a \left(\frac{z_a}{z_b} - 1 \right) \bar{c}_a}{\bar{F} + z \left(\frac{z_a \bar{D}_a}{z_b \bar{D}_b} - 1 \right) \bar{c}_a}$$

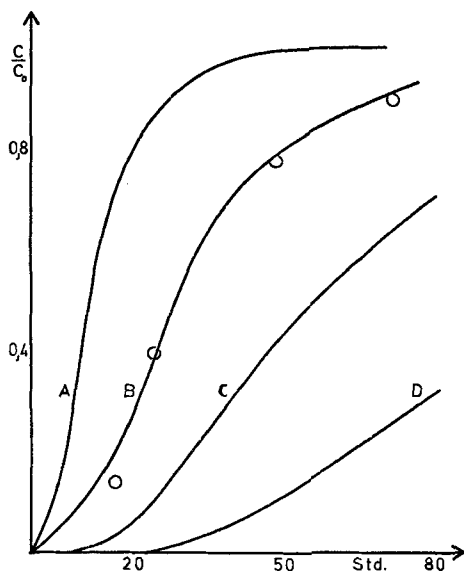


Fig. 3. Konzentrations-Zeitkurven des Ionenaustauscherprozesses bei einer Ionenstärke von 1 Mol/l; $c_{\text{Cd}^{2+}} = 0,0048$ Mol/l; $\bar{c}_0 = 0,017$ Mol/l entspricht DONNAN-Gleichgewichtskonzentration

Kurven A, B, C, D, auf dem Computer ermittelt

Messpunkte erhalten aus dem Mittel je dreier Messungen, Messfehler 5%

Kurve A = $5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s; Kurve B = $2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s; Kurve C = $1 \cdot 10^{-6}$ cm²/s;

Kurve D = $0,5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s

für $D_{\text{Cd}^{2+}}/D_{\text{K}^{+}} = 0,5$

und den Randbedingungen

$$\bar{c}_a(R, t) = c_{a,0}, \quad \frac{\partial \bar{c}_a(0, t)}{\partial r} = 0$$

sowie der Anfangsbedingung

$$\bar{c}_a(r, 0) = 0$$

wurde wie folgt in den beiden Variablen diskretisiert:

Mit $r_i = i \Delta r$, $\Delta r = R/n$, $t_k = k \Delta t$ und

$$u_{i,k} = c_a(r_i, t_k)$$

ergibt sich

$$u_{i,k+1} = \frac{\Delta t \bar{D}(u_{i,k})}{(\Delta r)^2} \left[u_{i+1,k} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_i} \right) + u_{i-1,k} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_i} \right) - 2u_{i,k} \right]$$

für $i = 1, 2, 3, \dots, n-1$ und

$$u_{0,k+1} = 4 \frac{\Delta t \bar{D}(u_{0,k})}{(\Delta r)^2} [u_{1,k} - u_{0,k}] + u_{0,k}$$

Da $u_{i,0} = 0$ lassen sich aus diesen Gleichungen die Werte

$$u_{i,k} \quad \text{für} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad k = 1, 2, \dots$$

berechnen. Dieses Lösungsverfahren liefert bei geeigneter Wahl von Δt auch für grosse Werte von t befriedigende Resultate.

Die Struktur von $\bar{\bar{D}}$ lässt erkennen, dass solange \bar{c}_a klein ist und \bar{D}_a , \bar{F} , z_a sowie z_b fest sind, das Verhältnis \bar{D}_a/\bar{D}_b einen geringen Einfluss auf $\bar{\bar{D}}$ hat.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. HELFFERICH, «Ionenaustauscher», Bd. I, Kapitel Kinetik, S. 235, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse 1959.
- [2] H. GERBER, Dissertation, Bern 1966; H. GERBER, R. SCHAICH & F. HÜGLI, *Chimia* 9, 503 (1965).
- [3] A. SEVCIK, Coll. czechoslov. chem. Commun. 13, 349 (1948).
- [4] T. R. E. KRESSMANN & J. A. KITCHENER, J. chem. Soc. 1949, 1190.
- [5] *Loc. cit.* [1], S. 277 ff.

214. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate

XIV. Teil [1]

Imidazole aus Pyromellitsäure-dianhydrid

von B. K. Manukian¹⁾Forschung Farbstoffe/Aufheller/Tenside
SANDOZ A.G., Basel

(3. IX. 69)

Zusammenfassung. Farbstoffe aus der Reihe der Terephthaloylen-bis-benzimidazole stellen für Polyvinylchlorid migrierende Pigmente dar. Dichlor-terephthaloylen-bis-benzimidazol zeigte in Färbungen von Weich-PVC eine gute Licht- und Migrationsechtheit.

Auf der Suche nach neuen Pigmentfarbstoffen zur Färbung von Polyvinylchlorid (PVC) wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass die Verbindungen aus der Reihe der «Terephthaloylen-bis-benzimidazole» neben einer mässigen Licht- eine gute Migrationsechtheit aufweisen. Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten hatten wir schon früher Terephthaloylen-bis-benzimidazol (IV), Dichlor- und Dibrom-terephthaloylen-bis-benzimidazol (V-a bzw. VI) sowie ferner die Verbindung VII synthetisiert [1] [2]. Wir haben nun einige weitere Farbstoffe in dieser Reihe hergestellt in der Hoffnung, unter Beibehaltung der guten Migrationsechtheit tiefer gefärbtere und vor allem lichtechtere Pigmente zu bekommen²⁾.

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung der neuen Benzimidazol-Derivate wurde wiederum Pyromellitsäure bzw. ihre Halogenabkömmlinge verwendet. Um eine möglichst vollständige Reaktion zu erzielen, wurden die Umsetzungen in relativ hochsiedenden, inerten Lösungsmitteln wie Nitrobenzol, *o*-Nitrotoluol und α -Chlor-naphtalin ausgeführt. Die Kondensationen von Pyromellitsäure-dianhydrid (I) bzw. Dihalogenpyromellitsäure-dianhydriden (II: R = Cl; III: R = Br) mit 4-Chlor-1,2-diamino-benzol bzw. mit 4,5-Dimethyl-1,2-diamino-benzol ergaben Gemische, aus denen nach mühsamer Reinigung und in schlechter Ausbeute die neuen Benzimidazole VIII, IX, X und XI abgetrennt werden konnten. Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid

¹⁾ Neue Adresse: Istituto di Chimica Organica e Chimica Industriale dell'Università di Bologna (Italia).

²⁾ Ein Teil dieser Arbeiten wurden im Technisch-chemischen Institut der ETH-Zürich ausgeführt.