

sirable to coordinate studies of this kind with investigations of other properties such as selfdiffusion and eigen mobilities.

This investigations was supported in its early stages by "Statens råd för atomforskning" and later by "Statens naturvetenskapliga forskningsråd". We are indebt-

ed to Mr. M. LÖVENBY for performing the mass analysis and to Mrs. U. BLUME and Miss A.-C. JÖNSSON for the chemical analysis. An atomic absorption spectrophotometer was kindly placed at our disposition by Prof. J. RYDBERG of the Department of Nuclear Chemistry, and we acknowledge the willingness of Dr. OKADA, University of Tokyo, to place unpublished results at our disposal.

## Zur Kinetik der Ionenaustauscher

### III. Die Filmdiffusion bei vollständigen Umladungen

KURT BUNZL

Institut für Strahlenschutz (Leiter: Prof. Dr. F. WACHSMANN)  
der Gesellschaft für Strahlenforschung mbH., Radiochemisch-analytische Abteilung,  
8042 Neuherberg bei München

(Z. Naturforsch. **24 a**, 900—902 [1969]; eingegangen am 13. Februar 1969)

The selectivity coefficient  $K_2^1$  of an ion-exchange process is in general a function of the ionic composition of the material. As a result, the value of  $K_2^1$  will change continuously during a complete conversion of the ion-exchanger. Equations for the kinetics of such a conversion with variable  $K_2^1$  are given for a film diffusion controlled ion-exchange reaction.

Befindet sich ein Kationenaustauscher im Gleichgewicht mit einer Lösung, die einwertige Kationen 1 und 2 mit den Molenbrüchen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  enthält, so werden diese Ionen in der Austauschphase mit den Molenbrüchen  $\bar{\gamma}_1$  und  $\bar{\gamma}_2$  vorliegen. Definiert man den Selektivitätskoeffizienten  $K_2^1$  als

$$K_2^1 = \bar{\gamma}_1 \cdot \gamma_2 / \bar{\gamma}_2 \cdot \gamma_1, \quad (1)$$

so sieht man, daß diese Größe ein Maß für die selektive Adsorption des Ions 1 gegenüber dem Ion 2 in der Austauschphase darstellt. Im Fall reiner Film-Kinetik zeigen nun sowohl theoretische Überlegungen als auch experimentelle Befunde, daß dieser Selektivitätskoeffizient  $K_2^1$  — neben den Diffusionskoeffizienten der Ionen — die Geschwindigkeit des Austausches weitgehend bestimmt<sup>1-3</sup>. Bei den bisherigen theoretischen Untersuchungen zur Kinetik des Ionenaustausches wurde  $K_2^1$  immer als unabhängig vom Molenbruch der Ionen im Austauscher angesehen. Wie experimentelle Untersuchungen zeigen, trifft diese Annahme jedoch nur in Ausnahme-

fällen zu. Bei der überwiegenden Anzahl von Ionenaustauschern hängt  $K_2^1$  erheblich vom Mischungsverhältnis der Ionen in der Austauschphase ab<sup>4</sup>. Da sich dieses Mischungsverhältnis während des Austauschprozesses kontinuierlich verändert, wird auch eine laufende Veränderung von  $K_2^1$  während dieses Vorganges erfolgen. Die Annahme eines konstanten  $K_2^1$  ist daher nur als Näherung für differentielle Umladungen gerechtfertigt<sup>3</sup>.

Will man den Ionenaustausch für den häufig auftretenden Fall einer vollständigen Umladung des Austauschers von der reinen Form 1 in die reine Form 2 beschreiben, so darf man die während des Austausches erfolgende Veränderung von  $K_2^1$  nicht unberücksichtigt lassen. Dazu muß die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit des Ionenaustausches bei Film-Kinetik mit einem variablen Selektivitätskoeffizienten gelöst werden. Diese Gleichung lautet bei konstant gehaltener Konzentration  $c$  der Außenlösung<sup>3</sup>

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C c R D_1 D_2 K_2^1 (x-1)}{[K_2^1 (C - C_1^\infty) + C_1^\infty] [C_1^\infty x D_1 - x D_2 K_2^1 C_1^\infty + C D_2 K_2^1]} \quad (2)$$

<sup>1</sup> A. W. ADAMSON u. J. J. GROSSMANN, J. Chem. Phys. **17**, 1002 [1949].

<sup>2</sup> G. DICKEL u. A. MEYER, Z. Elektrochem. **57**, 901 [1953].

<sup>3</sup> K. BUNZL u. G. DICKEL, Z. Naturforsch. **24 a**, 109 [1969].

<sup>4</sup> F. HELFFERICH, Ion Exchange, McGraw-Hill Book Co., New York 1962.



Dabei ist:

$C_i$  = Konzentration des Kations  $i$  im Austauscher,  
 $C = C_1 + C_2$  = Konstante Beladungskapazität des Austauschers (pro Volumeneinheit),

$x = C_1/C_1^\infty$  = Umsatzbruchteil,

$R = -F/V \cdot l$ ,

$V$  = Volumen des Austauschers,

$F$  = Oberfläche des Austauschers,

$l$  = Dicke des den Austauscher umgebenden Nernst-schen Flüssigkeitsfilms,

$t$  = Zeit.

$C_1^\infty$  = Konzentration des Kations 1 im Gleichgewicht mit der Außenlösung,

$D_1 = (D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21}) / (D_{12} + D_{22})$ ,

$D_2 = (D_{11} D_{22} - D_{21} D_{12}) / (D_{11} + D_{21})$ ,

$D_{11}$ ,  $D_{12}$ ,  $D_{21}$ ,  $D_{22}$  = Diffusionskoeffizienten der Außenlösung (im solvent fixed system), welche die beiden Kationen und ein gemeinsames Anion enthält.

Für die uns interessierende vollständige Umbeladung des Austauschers wird mit dieser Bezeichnungsweise

$$C_1^\infty = C, \quad \bar{\gamma}_1 = C_1/C = x. \quad (3)$$

In Gl. (2) sind neben  $K_2^1$  im allgemeinen auch die Diffusionskoeffizienten vom Molenbruch abhängig. Wir wollen in dieser Arbeit in 1. Näherung die  $D_i$  als konstant ansehen und die Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten vom Molenbruch durch den Ansatz

$$K_2^1 = K_{2,0}^1 + (1-a)(K_{2,1}^1 - K_{2,0}^1)x + a(K_{2,1}^1 - K_{2,0}^1)x^2 \quad (4)$$

berücksichtigen. Hier sind  $K_{2,0}^1$  und  $K_{2,1}^1$  die Selektivitätskoeffizienten an den Stellen  $x=0$  bzw.  $x=1$  und  $a$  ist eine Konstante mit  $-1 < a < +1$ . Für

$$\begin{aligned} -\frac{D_2}{D_1}x + \frac{1}{K_{2,1}^1} \left\{ \ln(1-x) - \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{ax^2}{x} + \frac{(1-a)x}{x} + 1 \right] \right. \\ \left. + \frac{2\kappa+1-a}{2a\sqrt{-Z}} \left[ \operatorname{arctg} \frac{2ax+1-a}{2a\sqrt{-Z}} - \operatorname{arctg} \frac{1-a}{2a\sqrt{-Z}} \right] \right\} = (c/C) R D_2 t; \end{aligned} \quad (6)$$

und für  $Z > 0$ :

$$\begin{aligned} -\frac{D_2}{D_1}x + \frac{1}{K_{2,1}^1} \left\{ \ln(1-x) - \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{ax^2}{x} + \frac{(1-a)x}{x} + 1 \right] \right. \\ \left. + \frac{2\kappa+1-a}{4a\sqrt{Z}} \ln \frac{(2ax+1-a-2a\sqrt{Z})(1-a+2a\sqrt{Z})}{(2ax+1-a+2a\sqrt{Z})(1-a-2a\sqrt{Z})} \right\} = (c/C) R D_2 t. \end{aligned} \quad (7)$$

Die Gln. (5) bis (7) beschreiben die zeitliche Veränderung des experimentell leicht zugänglichen Umsatzbruchteils  $x$  während des Austauschvorganges. In allen Fällen geht  $x$  für  $t \rightarrow \infty$  gegen den Wert 1.

### Diskussion

Den Einfluß eines variablen Selektivitätskoeffizienten auf die Austauschkinetik sieht man an einem Vergleich von Umsatzbruchteil – Zeit-Diagrammen,

einige spezielle Werte der Konstanten ist  $K_2^1$  – berechnet gemäß Gl. (4) – als Funktion des Molenbruchs in Abb. 1 dargestellt. Experimentell erhält man ähnliche Kurven<sup>3, 4</sup>.

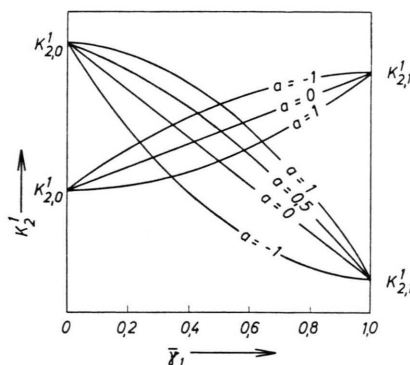


Abb. 1. Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten vom Molenbruch der Ionen im Austauscher nach Gl. (4).

Hängt  $K_2^1$  linear vom Molenbruch ab [ $a=0$  in Gl. (4)], so liefert Einsetzen und Integration von Gl. (2) mit der Anfangsbedingung  $x=0$  für  $t=0$  (vollständige Umbeladung):

$$\begin{aligned} -\frac{D_2}{D_1}x + \frac{1}{K_{2,1}^1} \left\{ \ln(1-x) + \kappa \ln \left( \frac{x}{\kappa} + 1 \right) \right\} \\ = (c/C) R D_2 t, \end{aligned} \quad (5)$$

wobei  $\kappa = K_{2,0}^1 / (K_{2,1}^1 - K_{2,0}^1)$ . Bei Verwendung der vollständigen Gl. (4) ergibt die Integration, wenn die Abkürzung

$$Z = \{ (1-a)/2a \}^2 - \kappa/a$$

benutzt wird, für  $Z < 0$ :

die sich einmal mit einem molenbruchabhängigen  $K_2^1$  und zum anderen Mal bei Annahme eines mittleren konstanten  $\bar{K}_2^1$  ergeben. Dazu berechneten wir mit vorgegebenen Werten von  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $c$ ,  $C$ ,  $R$ ,  $K_{2,0}^1$  und  $K_{2,1}^1$  nach Gl. (5) bzw. (6) die  $(x, t)$ -Kur-

ven für Selektivitätskoeffizienten, die sich linear oder quadratisch mit dem Umsatzbruchteil ändern<sup>5</sup>. Die entsprechenden Kurven für einen Austausch mit einem mittleren konstanten  $\bar{K}_2^1 = (K_{2,0}^1 + K_{2,1}^1)/2$  wurden nach Gl. (28)<sup>3</sup> berechnet. Diese Gleichung erhält man auch durch den Grenzübergang

$$K_{2,1}^1 - K_{2,0}^1 \rightarrow 0$$

in Gl. (5). Folgende Fälle werden dabei noch unterschieden:

- $K_2^1 > 1$ ; d. h. Ion 1, das aus der Lösung in den Austauscher wandert, wird von diesem gegenüber dem Ion 2, welches in die Lösung wandert, bevorzugt.
- $K_2^1 < 1$ ; d. h. Ion 2, das den Austauscher verläßt, wird von diesem gegenüber dem Ion 1, welches in den Austauscher wandert, bevorzugt.

Die berechneten Kurven sind in Abb. 2 aufgetragen.

Aus den Kurven 1 und 4 ist ersichtlich, daß bei einem Austausch mit *linear anwachsendem* Selektivitätskoeffizienten ( $K_{2,1}^1 - K_{2,0}^1 > 0$ ) der Umsatz zu Beginn etwas geringer ist als bei einem Austausch mit entsprechendem mittleren  $\bar{K}_2^1$  (Kurven 3 und 6). Gegen Ende des Austauschvorgangs verhält es sich umgekehrt. Aus diesem Grund sind die Halbwertszeiten ( $t_{x=0,5}$ ) der Kurven 1 und 3 bzw. 4 und 6 nur wenig verschieden. Erfolgt der Austausch mit *quadratisch anwachsendem* Selektivitätskoeffizienten [Kurve 7, berechnet aus Gl. (6) mit  $a=1$ ], so bewirkt dies — im Vergleich zum Austausch mit linear

anwachsendem  $K_2^1$  (Kurve 1) — eine Herabsetzung der Austauschgeschwindigkeit.

Die Kurven 2 und 5 zeigen den zeitlichen Verlauf eines Austausches mit *linear abnehmendem* Selektivitätskoeffizienten ( $K_{2,1}^1 - K_{2,0}^1 < 0$ ). Im Vergleich zu dem Austausch mit entsprechendem mittleren  $\bar{K}_2^1$  (Kurven 3 und 6) ist der Umsatz zu Beginn der Reaktion etwas höher, gegen Ende geringer. Die Abweichungen sind jedoch hier erheblich größer als in obigem Fall. Bei den von uns gewählten, keineswegs extremen Beispielen bewirkt die Berücksichtigung des während der Reaktion abnehmenden Selektivitätskoeffizienten bereits eine Verdoppelung der Zeitspanne, die für eine 97-proz. Umbeladung des Austauschers erforderlich ist.

Eine weitere Verzögerung des Austausches erhält man, wenn  $K_2^1$  *quadratisch abnimmt* [Kurve 8, berechnet aus Gl. (6) mit  $a = -1$ ]. Hier ergibt sich — im Vergleich zum Austausch mit entsprechendem mittleren  $\bar{K}_2^1$  (Kurve 3) — etwa die dreifache Zeitdauer für eine 97-proz. Umbeladung.

Die Gln. (5) bis (7) gelten auch im Fall einer Selektivitätsumkehr, d. h.  $K_2^1$  durchläuft während des Austausches den Wert 1. Ist dies wie bei den hier gewählten Beispielen nicht der Fall, so ist die Geschwindigkeit des Austausches für  $K_2^1 < 1$  (Kurven 4, 5, 6) immer geringer als für  $K_2^1 > 1$  (Kurven 1, 2, 3, 7, 8), da in ersterem Fall das vom Austauscher bevorzugte Ion diesen verlassen muß, während es im zweiten Fall in diesen wandert.

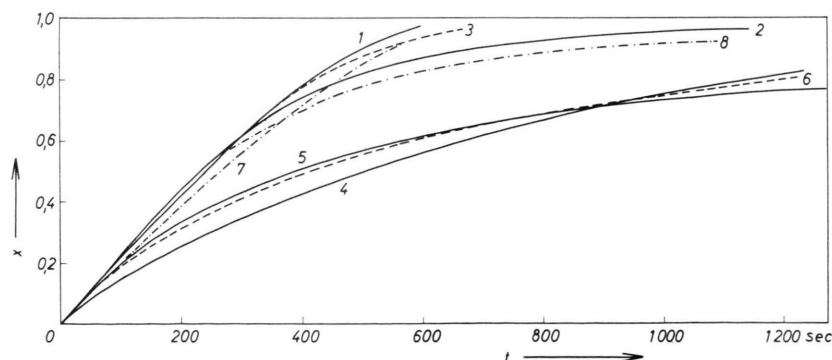


Abb. 2. Umsatzbruchteil  $x$  als Funktion der Zeit für eine vollständige Umbeladung des Austauschers nach Gl. (5) bzw. (6).

Kurve 1:  $K_{2,0}^1 = 1$ ,  $K_{2,1}^1 = 11$ . Kurve 5:  $K_{2,0}^1 = 1$ ,  $K_{2,1}^1 = 0,1$ .

Kurve 2:  $K_{2,0}^1 = 11$ ,  $K_{2,1}^1 = 1$ . Kurve 6:  $\bar{K}_2^1 = 0,55$ .

Kurve 3:  $\bar{K}_2^1 = 6$ . Kurve 7:  $K_{2,0}^1 = 1$ ,  $K_{2,1}^1 = 11$ ,  $a = 1$ .

Kurve 4:  $K_{2,0}^1 = 0,1$ ,  $K_{2,1}^1 = 1$ . Kurve 8:  $K_{2,0}^1 = 11$ ,  $K_{2,1}^1 = 1$ ,  $a = -1$ .

<sup>5</sup> Die für die Berechnung der  $D_{ij}$  erforderlichen  $D_{ij}$  wurden in verdünnten Lösungen von P. J. DUNLOP (J. Phys. Chem. **68**, 3062 [1964]) gemessen.

Herrn Prof. Dr. G. DICKEL sowie Herrn Dr. P. MÜLLER möchte ich für eingehende Diskussionen herzlich danken.