

Diss. ETH Nr. 7706

GRENZSCHICHTEN BEI DER DIFFUSION VON FARBSTOFFEN DURCH
CELLULOSEMEMBRANEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
RUTH WEBER
dipl. Chem. ETH
geboren am 14. Juli 1956
von Egliswil AG

Angenommen auf Antrag von :
Prof. Dr. P. Rys, Referent
Prof. Dr. H. Zollinger, Korreferent

1984

H. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Diffusionszelle entwickelt, in der eine horizontal fixierte Membran zwei Farbstofflösungen unterschiedlicher, aber konstanter Konzentration trennt. Damit ein möglichst effizienter Transport der Farbstoffmoleküle zur Membran gewährleistet war, wurden die beiden Lösungen mit je einem senkrecht zur Membran stehenden Blattrührer gerührt. Da sich an umströmten Oberflächen auch bei guter Rührung Diffusionsgrenzschichten nicht vermeiden lassen, wurde es nötig, ihre Dicke experimentell zu bestimmen. Dies wurde in dieser Arbeit mit Hilfe von Grenzstrommessungen durchgeführt. Dazu wurde die Membran durch eine Nickel-Elektrode ersetzt, und daran die Kinetik der diffusionskontrollierten Reduktion von Hexacyanoferrat(III) zu Hexacyanoferrat(II) im Grenzstrombereich gemessen. Aus den daraus resultierenden Werten für den Grenzstrom konnte die Dicke der Diffusionsgrenzschichten zwar berechnet werden, doch liessen sich daraus keine Voraussagen bezüglich der Grenzschichtdicken in Lösungen mit anderen Eigenschaften ableiten. Im folgenden wurden daher die aus dem gemessenen Grenzstrom ermittelten Dicken der Diffusionsgrenzschichten mit jenen verglichen, die aus der Viskosität, dem Diffusionskoeffizienten in Lösung und der Winkelgeschwindigkeit für eine rotierende Elektrode berechnet wurden. Für die äussere Lösung der Diffusionszelle stimmten diese Werte innerhalb von 2.5% überein, während bei der innern Lösung auf Grund spezifischer geometrischer Eigenschaften der Diffusionszelle Abweichungen von mindestens 10% auftraten. Eine empirische Korrektur der Gleichungen, welche die Abhängigkeit des Grenzstroms vom Abstand Rührer - Elektrode berücksichtigt, ermöglichte auch in der innern Lösung die Berechnung der Diffusionsgrenzschichtdicke aus den unabhängig bestimmbar Parametern Viskosität, Diffusionskoeffizient in Lösung und Rührgeschwindigkeit.

Anhand von Diffusionsversuchen mit den drei Farbstoffen p-Aminoazobenzol, β -Naphtholviolett und Kongorot und Cellulosemembranen mit fixierten Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Diffusionsgrenzschichten auf die experimentell gemessenen Diffusionskoeffizienten und die Induktionszeiten nicht vernachlässigbar sind. Berücksichtigt man nämlich die Effekte der Diffusionsgrenzschichten, so erhöhen sich die experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten je nach Art des diffundierenden Farbstoffs um bis zu 15%.

Im weiteren wurden die ionischen Wechselwirkungen zwischen den diffundierenden Farbstoffen β -Naphtholviolett und Kongorot und den fixierten Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen in der Membran untersucht. Dabei zeigte sich im Fall von β -Naphtholviolett, einem nicht adsorbierenden Farbstoff als diffundierender Komponente eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten bei steigender Ionenstärke. Im Gegensatz dazu ging der Diffusionskoeffizient bei Kongorot mit zunehmender Ionenstärke durch ein Maximum. Der Vergleich der Resultate mit bestehenden Diffusionsmodellen zeigte, dass für eine vollständige Beschreibung des Diffusionsmechanismus in der Membran noch experimentelle und theoretische Grundlagen erarbeitet werden müssen.

I. ABSTRACT

In the present work a new diffusion cell with an horizontal fixed membrane has been developed. The membrane separates two solutions with different but constant dye concentrations. In order to obtain an efficient transport of the dye molecules to the membrane surface, both solutions have been stirred with a stirrer perpendicular to the membrane. It is known from hydrodynamics that boundary layers can not be prevented, even in well - stirred solutions. It was therefore necessary to determine the layer thickness experimentally.

In this work the thickness of the diffusional boundary layers has been determined by limiting current measurements. For this purpose, the membrane has been substituted by a nickel - electrode, at which the kinetics of the diffusion - controlled reduction of hexacyanoferrate(III) to hexacyanoferrate(II) under limiting current conditions have been measured. From the resulting values of the limiting current the thickness of the diffusional boundary layer could be calculated for the solutions used but could not be extrapolated to other solutions. Thus, the thickness of the diffusional boundary layers evaluated from the results of the limiting current measurements have been compared with the values calculated from the viscosity, the diffusion coefficient and the angular velocity for a rotating disk electrode. For the outer solution of the diffusion cell the compared values agreed within 2.5%. Due to the specific geometrical properties of the diffusion cell the values deviated by at least 10% in the inner solution. Taking into account the distance between the stirrer and the electrode in an empirical correction of the equations, the thickness of the diffusional boundary layer could also be calculated from the independently determinable parameters viscosity, diffusion coefficient and angular velocity in the inner solution.

Initial results were obtained from diffusion measurements with the dyes p-aminoazobenzene, β -naphthol violet and congo red together with cellophane membranes with fixed carboxylate or sulfonate groups. From these results dependence of the experimentally determined diffusion coefficients and time-lags on the thickness of the diffusional boundary layers could be verified. Taking the effects of the boundary layers into account in the calculation of the diffusion coefficient in the membrane, the value increased by up to 15%.

In addition the ionic interactions between the diffusing dyes β -naphthol violet and congo red and the fixed carboxylate- or sulfonate groups in the membrane have been studied. In the case of the non-adsorbing dye β -naphthol violet as diffusing compound the diffusion coefficient increased with increasing ionic strength. In contrast, the diffusion coefficient of congo red passes through a maximum with increased ionic strength. Comparison of the obtained results with existing diffusion models showed that further experimental and theoretical data are required to describe the diffusion mechanism in the membrane.