

กลไกของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนในแอมโมเนียม 12-โมลิบโดเฟสเฟต



นางสาวนงลักษณ์ หาคทรายทอง

001091

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2519

I 158A9880.

MECHANISMS OF ION EXCHANGE IN AMMONIUM 12-MOLYBDOPHOSPHATE

MISS NONGLUCK HADSAITONG

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1976

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University

in partial fulfillment of the requirements for the degree of

Master of Science.

Visid Prachuabmoh

.....
(Professor Dr. Visid Prachuabmoh)
Dean

Thesis Committee

Siri Varothai

.....
(Assistant Professor Dr. Siri Varothai)

Chairman

Salag Dhabanandana

.....
(Assistant Professor Dr. Salag Dhabanandana)

Adviser

Surang Anugul

.....
(Assistant Professor Surang Anugul)

Member

Suchat Mongkolphantha

.....
(Mr. Suchat Mongkolphantha)

Member



Thesis Adviser: Assistant Professor Dr. Salag Dhabanandana

Copyright 1976

by

The Graduate School

Chulalongkorn University

Thesis Title: Mechanisms of Ion Exchange in Ammonium 12-Molybdophosphate.

By: Miss. Nongluck Hadsaitong

Department: Chemistry

หัวข้อวิทยานิพนธ์ กลไกของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนในแอมโมเนียม 12-โมลิบโดฟอสเฟต
 ชื่อ นางสาวนงลักษณ์ หาดทรายทอง
 แผนกวิชา เคมี
 ปีการศึกษา 2519



บทคัดย่อ

การศึกษาความจุในการแลกเปลี่ยน (exchange capacity) โดยวิธีแบช (batch method) ระหว่างแอมโมเนียม 12-โมลิบโดฟอสเฟต (ammonium 12-molybdophosphate) กับไอออนที่มีวาเลนซ์หนึ่ง (monovalent) และวาเลนซ์สอง (divalent) เช่น โซเดียมไอออน โพแทสเซียมไอออน แคลเซียมไอออน รูบิเดียมไอออน ซีเซียมไอออน แคลเซียมไอออน สตรอนเทียมไอออน และแบเรียมไอออน ผลปรากฏว่าการแลกเปลี่ยนที่สูงสุดเป็นไปตามลำดับดังนี้ $Cs^+ > Rb^+ \approx Tl^+ > K^+ > Ba^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$ และพบว่าวิธีการแลกเปลี่ยนนั้น เป็นไปในลักษณะที่เป็นสโตยชิโอเมตริก (stoichiometric) และน่าจะไม่ใช่เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบนผิวของสารที่เป็นตัวที่ถูกแลกเปลี่ยน (ion exchanger) เท่านั้น แต่เกิดในส่วนลึกเข้าไปในโครงสร้างของผลึกด้วย อัตราเร็วของการแลกเปลี่ยนที่ทำได้ จึงน่าจะเป็นอัตราเร็วที่ไอออนในสารละลายซึมผ่านเยื่อบาง ๆ (film diffusion) ที่ผิวของสารที่เป็นตัวที่ถูกแลกเปลี่ยน ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (first order reaction) เมื่อเปรียบกับการเปลี่ยนความเข้มข้นของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) สัมประสิทธิ์ของการเลือก (selectivity coefficient) ของไอออนตัวที่แลกเปลี่ยนนั้นคำนวณได้จากการศึกษาสมมูลของการแลกเปลี่ยน นอกจากนี้ยังได้ทำการพิสูจน์ด้วยว่า ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเป็นแบบที่ดำเนินไปทั้งสองทาง (reversible exchange reaction) ได้มีการเสนอข้อคิดเห็นเกี่ยวกับกลไกของการแลกเปลี่ยนที่นักวิจัยอื่นได้เคยเสนอมา แต่ไม่อาจสรุปได้แน่ชัดเนื่องจากความซับซ้อนของขั้นตอนต่าง ๆ ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนซึ่งเชื่อว่ามีปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนในระหว่างไอออนในของแข็งและไอออนในของเหลวเกิดขึ้น (heterogeneous exchange process)

Thesis Title Mechanisms of Ion Exchange in Ammonium 12-Molybdophosphate
Name Miss Nongluck Hadsaitong
Department Chemistry
Academic Year 1976

ABSTRACT

The exchange capacity of ammonium 12-molybdophosphate (AMP) for the monovalent and divalent ions namely Na^+ , K^+ , Tl^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} were determined by the "batch" method. Results showed that the order of the maximum exchange is $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ \approx \text{Tl}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$. The maximum exchange of each metal ions was interpreted that the process of the ion exchange is stoichiometric and the exchange cannot be a surface phenomena but that ion deep within the crystal structure are involved. The rate of the ion exchange process has been determined by the rate of film diffusion of the exchanging ions and the exchange reaction is the first order reaction with respect to cations in the electrolyte solution. Equilibrium studies were carried out from which selectivity coefficients for trace quantities of cations were calculated. It was proved that ammonium ions in AMP exchange reversibly with metal ions. Discussion on exchange mechanisms which have been previously proposed by other workers are also presented. Definite conclusion cannot be drawn due to the complication involving in multisteps of exchange reactions believed to take place in the heterogeneous exchange reaction.

Acknowledgements

The author would like to express her gratitude to Assistant Professor Dr. Salag Dhabanandana for her generous assistance and advice.

Thanks are also given to the University Development Commission for financial support which enable this work to be carried out.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	xi
 CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
II. THEORETICAL BACKGROUND	6
2.1 Equilibrium with solvent	6
2.2 The origin and concept of the Donnan membrane potential	8
2.3 Electrolyte exclusion and electroselectivity	10
2.4 Selectivity of an ion exchanger for counter ions	11
III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	
3.1.1 Ion-exchanger: Ammonium 12-molybdophos- phate	14
3.1.2 Electrolytes	14
3.2 Study of the ion exchange equilibrium	15
3.3 Concentration determination	17
3.3.1 Determination of cationic concentration by atomic absorption spectrometer	17

	Page
3.3.2 Determination of the thallium ion concentration	
a) Iodometric titration	18
b) Radiotracer technique	18
3.3.3 Determination of the ammonium ion concentration	19
3.3.4 Determination of the hydrogen ion concentration	19
3.4 Reversibility of the exchange process of the AMP	20
 IV RESULTS AND CALCULATION	
4.1 Concentration determination	21
4.2 Exchanging process of certain cations with AMP	28
4.3 Selectivity	39
4.4 Reversibility	43
 V DISCUSSION AND CONCLUDING REMARKS	
5.1 Rate and order of exchange reaction	44
5.2 Selectivity of the exchange for the counter ions ..	47
5.3 Ion exchange equilibria on AMP	48
5.4 Concluding remarks and future work	49
 BIBLIOGRAPHY	 52
BIOGRAPHY	54

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Physical properties of electrolytes	15
3.2 Experimental condition for the determination of cation concentration	17
4.1 Atomic absorption spectrophotometric determination of concentration: Data for the calibration curve	21
4.2 Colorimetric determination of concentration: Data for the calibration curve	26
4.3 Exchanging process of 0.25 gm. AMP with 30 ml. 0.015 M $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ solution	28
4.4 Exchanging process of 0.25 gm. AMP with 30 ml. 0.015 M. $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ solution	29
4.5 Exchanging process of 0.25 gm. AMP with 30 ml. 0.015 M. CsCl solution	30
4.6 Exchanging process of 0.25 gm. AMP with 30 ml. 0.015 M. KCl solution	31
4.7 Exchanging process of 0.25 gm. AMP with 30 ml. 0.015 M. RbCl solution	32
4.8 Exchanging process of 0.25 gm. AMP with 30 ml. 0.015 M. NaCl solution	33
4.9 Exchanging process of 0.25 gm. AMP with 30 ml. 0.015 M. $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ solution	34
4.10 Exchanging process of 0.25 gm. AMP with 30 ml. 0.0075 M. Tl_2SO_4 solution(Iodometric method)	35
4.11 Exchanging process of 0.25 gm. AMP with 30 ml. 0.0075 M. Tl_2SO_4 solution (Radiotracer method)	36

4.12 Maximum exchange and selectivity coefficient of uni-
valent and divalent cations on AMP..... 39

4.13 Reversibility study of metal ions with the AMP.....43

5.1 Specific rate constant of the exchanging cations..... 46



LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Ion exchange with a solution (schematic)	2
2.1 The development of a Donnan potential at an exchanger/ solution interface	9
4.1 Calibration curve of rubidium, caesium and barium ions	24
4.2 Calibration curve of calcium, sodium, strontium and potassium ions	25
4.3 Calibration curve of ammonium ion	27
4.4 Fractional approach to equilibrium of the cation in the electrolyte solution with the AMP	40
5.1 First order reaction of the exchange reaction with respect to the cation in the electrolyte solution	45