

**Zur Untersuchung von Gleichgewichten
instabiler Komplexe und die Bestimmung
der Beweglichkeiten der einzelnen Spezies
mittels Gegenstrom-Ionenwanderung**

B. A. Bilal

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin
Bereich Kernchemie und Reaktor

(Z. Naturforsch. **28a**, 1226–1227 [1973]; eingegangen am
29. Dezember 1972)

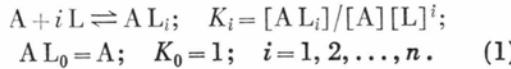
*Investigation of the Equilibrium of Unstable Complexes
and the Determination of their Mobility by Means
of Countercurrent Ion Migration*

In a countercurrent ion migration process the ion of an element (e. g. a metal cation) can form various unstable complexes with the anion of the countercurrent electrolyte. The total concentration of such an element in its stationary and locally constant distribution in a countercurrent ion migration column is then determined by the average mobility of all equilibrated species containing this element. From stationary distributions in their dependence on concentration the mobilities of the various species can be determined if the constants of the different equilibrium stages are known and vice versa.

Dissoziations- und Komplexbildungs-Gleichgewichte spielen bei der gegenstromelektrolytischen Trennung von Ionengemischen eine große Rolle^{1–4}. Die effektiven Beweglichkeiten der zu trennenden Komponenten hängen entscheidend davon ab, welche Komplexbildungen mit unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten diese mit einem gemeinsamen Gegenion eingehen. Jede Komponente kann dabei in mehreren im Gleichgewicht stehenden Spezies vorliegen. Sind die verschiedenen Spezies einer Komponente kinetisch instabil, d. h. erfolgt die Einstellung ihrer Gleichgewichte nach beiden Seiten schnell, dann werden sie bei der Wanderung untereinander nicht getrennt, so daß ihre Beweglichkeiten nicht unmittelbar ermittelt werden können.

Aus den experimentellen Daten einer stationären gegenstromelektrolytischen Konzentrationsverteilung eines Elementes lassen sich jedoch Informationen über die Beweglichkeiten und Bildungskonstanten seiner verschiedenen im Gleichgewicht befindlichen Spezies entnehmen.

Das Kation A gehe mit dem Anion L einer schwachen Säure, die als Gegenstromflüssigkeit dient, eine mehrstufige Komplexbildung ein:



n ist die maximale Ligandenanzahl. Die K_i können näherungsweise als konstant angenommen werden, denn die Ionenstärke wird durch Salzzusätze genü-

Sonderdruckanforderungen an Dr. B. A. Bilal, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Bereich Kernchemie und Reaktor, D-1000 Berlin 39, Glienicker Straße 100.

gend groß gemacht und es sind genügend Fremdionen vorhanden. Sind u_{ALi} die Beweglichkeiten der Komplexe, so ist die mittlere Beweglichkeit von A:

$$\bar{u}_A = \frac{\sum_{i=0}^n [AL_i] u_{ALi}}{\sum_{i=0}^n [AL_i]}. \quad (2)$$

Bei genügend rascher Gleichgewichtseinstellung können die $[AL_i]$ in (2) mittels (1) eliminiert werden, und es ergibt sich

$$\sum_{i=0}^n [L]^i (u_{ALi} - \bar{u}_A) K_i = 0. \quad (3)$$

Im ortsunabhängigen Teil der stationären Konzentrationsverteilung ist

$$\bar{u}_A = \dot{V} z / I, \quad (4)$$

wo \dot{V} (cm³/s) die Durchflußrate der Gegenstromflüssigkeit, z die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten und I die Stromstärke ist. \bar{u}_A läßt sich nach (4) durch Messung von \dot{V} , z und I bestimmen. Insbesondere erhält man u_A , indem man als Gegenstromflüssigkeit eine Säure benutzt, die nicht als Komplexbildner wirkt (z. B. HClO₄), wobei für gleiche Ionenstärke wie in den Experimenten mit Komplexbildnern zu sorgen ist.

Kennt man u_A , so lassen sich die $2n$ Unbekannten K_i und u_{ALi} ($i = 1, \dots, n$) im Prinzip mittels (3) bestimmen, indem man \bar{u}_A bei $2n$ verschiedenen Anionenkonzentrationen $[L]$ mißt.

Die Einstellung verschiedener $[L]$ -Werte erfolgt durch Einstellung von stationären Konzentrationsverteilungen von Gemischen, die außer den Ionen des Elementes A ein nicht komplexierbares Kation X enthalten. Da eine Entmischung von A und X erst nach viel längerer Zeit erfolgt als diejenige, die für die Einstellung einer Gesamtkonzentrationsverteilung notwendig ist, kann die Lösung zur Zeit der Messung als homogen angesehen werden.

Die mittlere Beweglichkeit \bar{u}_A der Ionsorte des Elementes A ergibt sich dann aus

$$(C_{\text{ges}} - C_X) \bar{u}_A + C_X u_X = C_{\text{ges}} u_{\text{ges}}. \quad (5)$$

Die gesamte Konzentration C_{ges} , C_X , u_{ges} und u_X werden experimentell bestimmt.

Die $[L]$ -Werte ergeben sich wie folgt: Da L das einwertige Anion einer schwachen Säure ist, gilt

$$[L] = K_s [HL] / [H], \quad (6)$$

$$[H] + [HL] = C_{\text{HL}}, \quad (7)$$

wobei K_s die als bekannt vorausgesetzte Dissoziationskonstante der Säure bedeutet. Durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration $[H]$ in der Verteilung und die Bestimmung der gesamten Säure-

konzentration C_{HL} , etwa durch Titration, lässt sich $[L]$ ermitteln.

Die Komplexbildungskonstanten K_1, K_2, \dots, K_n lassen sich auch unmittelbar aus der $[L]$ -Abhängigkeit der mittleren Ligandenanzahl \bar{n} des Komplexsystems berechnen. Es ist

$$\bar{n} = (C_{\text{L ges}} - [\text{HL}] - [L]) / C_{\text{A ges}}, \quad (8)$$

wobei $[\text{HL}]$, $[L]$, die gesamte Ligandenkonzentration $C_{\text{L ges}}$ und die gesamte Elementkonzentration $C_{\text{A ges}}$ experimentell bestimmbar sind. Aus

$$\bar{n} = \sum_{i=0}^n [\text{AL}_i] i / \sum_{i=0}^n [\text{AL}_i] \quad (9)$$

folgt mit (1)

$$\sum_{i=0}^n [\text{L}]^i (i - \bar{n}) K_i = 0. \quad (10)$$

Durch Messung von \bar{n} -Werten für n verschiedene Konzentrationen $[L]$ lassen sich die n Konstanten K_i berechnen. Die hierbei notwendigen \bar{n} -Werte können aus einer graphischen Darstellung erhalten werden, die \bar{n} als Funktion von $[L]$ nach Gl. (8) wiedergibt.

Nach Einsetzen von K_1, K_2, \dots, K_n in Gl. (3) können durch Messung von \bar{u}_A für n verschiedene

¹ A. Klemm, Z. Naturforsch. **3a**, 127 [1948].

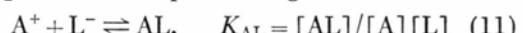
² K. Wagner, Z. Elektrochem. **64**, 1163 [1960].

³ B. A. Bilal, Chem. Ing. Techn. **42**, 1090 [1970].

⁴ B. A. Bilal u. K. Metscher, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 2789 [1970].

Konzentrationen $[L]$ die Beweglichkeiten $u_{\text{AL}}, u_{\text{AL}_2}, \dots, u_{\text{AL}_n}$ gewonnen werden (vgl. ⁵).

Liegt nur die Komplexbildung



vor, so gilt, da AL ungeladen ist,

$$\bar{u}_A = u_A [\text{A}] / ([\text{A}] + [\text{AL}]). \quad (12)$$

\bar{u}_A / u_A ergibt dann den Dissoziationsgrad α , und für die Konstante K_{AL} gilt

$$K_{\text{AL}} = (u_A - \bar{u}_A) [\text{H}] / \bar{u}_A K_s [\text{HL}]. \quad (13)$$

Anwendungsmöglichkeiten

Mit Hilfe des Voranstehenden können die Beweglichkeiten von einfachen und kinetisch instabilen Komplexionen wie etwa die noch unbekannten Beweglichkeiten der einfachen und komplexen Ionen der Transurane bestimmt werden. Auch für die Untersuchung von für die Trennung der Aktiniden relevanten Komplexbildungs-Gleichgewichten kann die Methode eingesetzt werden ⁶.

Ferner lassen sich damit schwer zugängliche Assoziationsgleichgewichte und damit Dissoziationsgrade einiger Elemente gewinnen.

⁵ I. Ledén, Z. Phys. Chem. **188**, 160 [1941].

⁶ Über eigene Arbeiten darüber wird in Kürze in dieser Zeitschrift berichtet.