

# Zur Bestimmung der Beweglichkeit und Gleichgewichtskonstanten komplexierter Ionen mittels Gegenstromionenwanderung

F. Herrmann und B. A. Bilal

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

Z. Naturforsch. **33a**, 507–513 (1978); eingegangen 13. März 1978 \*

*Determination of the Mobilities and Stability Constants of Complex Ions 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 ion migrates then with an average mobility, which is a function of the mobilities and equilibrium constants of the equilibrated species. In order to hold a constant ionic strength and to establish various metal/ligand-ratios, a background ion must be mixed to the metal ion. In usual “statical” stationary distributions, in which neither the metal ion nor the background ion is transported, the ratio of the two can only be hold constant if their mobilities are very similar. This difficulty can be overcome if the background ion is transported with constant rate through a statical stationary distribution of the metal ion, and vice versa. The solution of the transport equation for such “dynamical” stationary distributions shows that the average mobility of the metal ion can be calculated if its concentrations in locally independent parts of the stationary distribution and in the overflow are measured. The mobilities and the equilibrium constants of the various complex species are then determined by means of known mathematical methods.

## 1. Einleitung

Bei der Stofftrennung mit Hilfe der Gegenstromionenwanderung wird oft die relative Beweglichkeitsdifferenz der zu trennenden Kationen dadurch erhöht, daß diese mit einem geeigneten Anion unterschiedlich komplexiert werden [1–7]. Die effektive Beweglichkeit jedes Kations wird dann durch die Gleichgewichtskonstanten und die Beweglichkeiten seiner am Komplexbildungsgleichgewicht beteiligten Einzelspezies bestimmt.

In einer früheren Arbeit [8] wurden Beziehungen für die Ermittlung dieser Parameter aus den Daten einer stationären ortsunabhängigen Konzentrationsverteilung des interessierenden Kations (im folgenden als „Zentralion“ bezeichnet) abgeleitet. Dort wurde vorausgesetzt, daß im Trog weder das Zentralion noch das zur Aufrechterhaltung konstanter Ionenstärke ihm beigemischte „Zusatzkation“ transportiert wird. Ferner wurde bei einer solchen als „statisch“-stationär zu bezeichnenden Anordnung vorausgesetzt, daß die Einstellung einer stationären Konzentrationsverteilung des Gemisches (Zentralion/Zusatzkation) viel schneller als dessen Entmischung erfolgt. Diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn die Beweglichkeiten des Zentralions und des Zusatzkations sich sehr wenig unterscheiden. Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, wenn das Zentralion mit konstanter Rate durch eine stationäre ortsunabhängige

Verteilung des nichttransportierten Zusatzkations transportiert wird, und umgekehrt. Diese als „dynamisch“-stationär zu bezeichnende Anordnung erlaubt die Herstellung verschiedener Zentralion/Ligand-Verhältnisse. Die Beziehung für die effektive Beweglichkeit des Zentralions werden aus der Lösung der Transportgleichungen für diese Anordnung abgeleitet. Ausgangsbasis bilden dabei die von Gaus [9] für den stationären Fall angegebenen Lösungen. Zunächst wird der Neutralbereich ( $\text{pH} = 4–7$ ) betrachtet, in dem der Protonentransport vernachlässigt wird. Später wird der Fall höherer Protonenkonzentration behandelt.

## 2. Bestimmungsgleichungen für die effektive Beweglichkeit des Zentralions

Für einen hinreichend langen Trog kann die Lösung der Transportgleichung für die Bereiche ortsunabhängiger Konzentrationen (in hinreichendem Abstand vom Auslaufende) in folgender Form geschrieben werden:

$$\sum_i \frac{u_i + u_A}{u_i} c_i(x) = \frac{-j}{v} + \sum_i \frac{j_i}{v} \frac{u_i + u_A}{u_i} \quad (30) [9]$$

(Die Bedeutung der Symbole ist der Liste am Schluß der Arbeit zu entnehmen.)

Gegenüber den Aussagen von Kohlrausch [10] berücksichtigt Gl. (30) [9] den Diffusionstransport

\* Eingang der 1. Fassung 25. 7. 1977.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der Ionen, betrachtet jedoch nur stationäre Fälle und hinreichend lange Tröge (s. Gaus, S. 1011). Bei den folgenden Betrachtungen indiziert 1 das Zentralion und 2 das Zusatzkation.  $\dot{u}_i$  entspricht  $u_i$  in der Arbeit von Gaus und bedeutet hier die effektive Beweglichkeit des Zentralions. Im übrigen werden die gleichen Bezeichnungen wie bei Gaus verwendet.

### 2.1. Anordnung, in der das Zentralion transportiert wird ( $\dot{u}_1 < u_2$ )

Es soll untersucht werden, ob in solcher Anordnung (Abb. 1) Bereiche existieren, in welchen die Konzentrationen nach Erreichen des stationären Zustandes ortsunabhängig sind und damit die Anwendung der Gl. (30) [9] erlaubt ist.

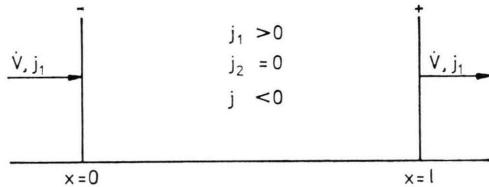


Abb. 1. Anordnung, in der das Zentralion (1) transportiert wird.

Die Konzentration des nichttransportierten Zusatzkations beträgt nach Gaus

$$c_2(x) = c_2^l \frac{\exp[u_2(w_l - w)]}{\exp[\lambda(l - x)]} \quad (39)[9]$$

$$c_1(x) = \frac{\left\{c_1^l + \beta_2^l \frac{j_1}{v} \frac{u_2}{\bar{u}_1 - u_2}\right\} \exp[-(u_2 - \bar{u}_1)(w_l - w)] - \beta_2^l \frac{j_1}{v} \frac{u_2}{\bar{u}_1 - u_2}}{a_0^l \exp[-u_2(w_l - w)] + a_1^l \exp[-(u_2 - \bar{u}_1)(w_l - w)] + a_2^l}. \quad (3)$$

Mit  $\bar{u}_1 = (1 - \alpha_1) \dot{u}_1 < u_2$  folgt für große Werte von  $(l - x)$  (d.h. bei nach links hinreichend langem Trog), bei denen  $(w_l - w) \rightarrow \infty$ :

$$c_1(x) = \frac{-\beta_2^l}{a_2^l} \cdot \frac{j_1}{v} \cdot \frac{u_2}{\bar{u}_1 - u_2}, \quad (4)$$

wobei  $\beta_2^l/a_2^l = (\bar{u}_1 - u_2)/(\dot{u}_1 - u_2)$  ist (Gl. (34)[9]). Es folgt:

$$c_1(x) = c_1^* = \frac{j_1}{v} \cdot \frac{u_2}{u_2 - \dot{u}_1} \quad (5)$$

Für vorgegebene stoffliche Äquivalentstromdichte  $j_1$  stellt sich somit, bei einem nach links von der Anode hinreichend langem Trog, eine ortsunabhängig

und nähert sich Null in hinreichender Entfernung  $(l - x)$  von der Anode ( $l = x$ ).

Für gegebene Werte am rechten Rand ( $x = l$ ) ergibt sich analog der Gl. (41) [9]:

$$c_1(x) = \exp[-\lambda(l - x)] \quad (1)$$

$$\times \left\{ c_1^l \exp[\bar{u}_1(w_l - w)] - \beta_2^l \frac{j_1}{v} \frac{u_2}{\bar{u}_1 - u_2} \right. \\ \left. \times (\exp[u_2(w_l - w)] - \exp[\bar{u}_1(w_l - w)]) \right\},$$

wobei  $\bar{u}_1 = (1 - \alpha_1) \dot{u}_1$  ist (s. Gaus).

Wenn das Zentralion keine chemische Veränderung an den Elektroden erfährt, ist die Äquivalentstoffstromdichte der transportierten Komponente 1 nach Einstellung der stationären Konzentrationsverteilung in den Bereichen innerhalb und außerhalb der Elektroden gleich groß. Für den rechten Rand (Anode) ist die Konzentration der abfließenden Komponente 1 gegeben durch:

$$c_1^l = j_1/v \quad (2)$$

mit  $j_1 > 0$  und  $j_2 = 0$  folgt  $\alpha_1 \neq 0$  und  $\alpha_2 = 0$ .

Mit

$$\exp[\lambda(l - x)] = a_0^l + a_1^l \exp[\bar{u}_1(w_l - w)] \\ + a_2^l \exp[u_2(w_l - w)] \quad (37)[9]$$

und Erweitern mit

$$\exp[-u_2(w_l - w)]/\exp[-u_2(w_l - w)]$$

erhält man

$$\frac{\left\{c_1^l + \beta_2^l \frac{j_1}{v} \frac{u_2}{\bar{u}_1 - u_2}\right\} \exp[-(u_2 - \bar{u}_1)(w_l - w)] - \beta_2^l \frac{j_1}{v} \frac{u_2}{\bar{u}_1 - u_2}}{a_0^l \exp[-u_2(w_l - w)] + a_1^l \exp[-(u_2 - \bar{u}_1)(w_l - w)] + a_2^l}. \quad (3)$$

hängige Konzentrationsverteilung der langsamen Komponente 1 ein.

Für die Konzentration der Komponente 2 ergibt sich aus Gl. (39)[9] und (37)[9]:

$$c_2(x) = \frac{c_2^l}{a_2^l} = c_2^l \left( \beta_2^l \frac{\dot{u}_1 - u_2}{\bar{u}_1 - u_2} \right)^{-1} \quad (6)$$

$$c_2(x) = c_2^* = -\frac{j}{v} \frac{u_2}{u_2 + u_A} \frac{\bar{u}_1 - u_2}{\dot{u}_1 - u_2} \quad (7)$$

Auch für die Komponente 2 wird somit bei nach links hinreichend langem Trog eine ortsunabhängige Konzentrationsverteilung erhalten.

Gl. (5) kann auch in der Form

$$c_1^* = \frac{u_2}{u_2 - \dot{u}_1} c_1 l \quad (8)$$

geschrieben werden. Damit ist die Konzentration der transportierten Komponente im ortsunabhängigen Teil einer „dynamisch“-stationären Verteilung direkt proportional ihrer Konzentration in der ablaufenden Lösung, so daß bei Kenntnis von  $u_2$  die effektive Beweglichkeit des Zentralions  $\dot{u}_1$  durch zwei Konzentrations-Messungen ermittelt werden kann.

## 2.2. Anordnung bei Komponenten, die an den Elektroden Redoxreaktionen unterliegen (Abb. 2)

Wenn die Beweglichkeit von Ionen ermittelt wird, welche an der Kathode Redoxvorgänge unterliegen, müssen diese in die Verteilung des schnellen Zusatzkations dosiert werden (Stelle d). Der als Schutzelektrolytzone wirkende Bereich I des Troges muß hinreichend lang sein, daß dort der Diffusions-transport der dosierten Komponente 1 vor Erreichen der Kathode sich Null nähert.

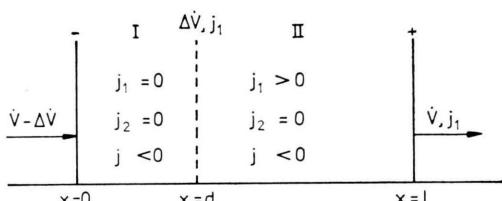


Abb. 2. Anordnung bei Komponenten, die an den Elektroden Redoxreaktionen unterliegen.

Für die Komponente 1 ergibt sich im Teiltrog II ( $x \geq d$ ) ein der Gl. (1) analoger Ausdruck. Bei genügender Länge des Teiltroges II und idealer Durchmischung an der Dosierstelle folgt für  $(w_l - w) \rightarrow \infty$

$$c_1(l-x) = c_1^* = \frac{u_2}{u_2 - \dot{u}_1} c_1 l. \quad (9)$$

Somit gelten rechts von der Dosierstelle die gleichen Bestimmungsgleichungen wie bei 2.1. Wegen der Stetigkeit der Konzentration ist

$$c_1^d = c_1^*.$$

Für den Teiltrog I ( $x \leq d$ ) gilt

$$c_1(d-x) = \exp[-\lambda(d-x)] \quad (10)$$

$$\times \left\{ c_1^d \exp[\dot{u}_1(w_d - w)] - \beta_2^d \frac{j_1}{v} \frac{u_2}{\dot{u}_1 - u_2} \right.$$

$$\left. \times (\exp[u_2(w_d - w)] - \exp[\dot{u}_1(w_d - w)]) \right\}.$$

Für großes  $(w_d - w)$ , d.h. bei hinreichend großem Abstand von der Dosierstelle zur Kathode, folgt:

$$c_1(d-x) = \frac{j_1}{v} \frac{u_2}{u_2 - \dot{u}_1} \rightarrow 0. \quad (11)$$

Für die nichttransportierte Komponente 2 gilt im Teiltrog I

$$c_2(d-x) = c_2^d \frac{\exp[u_2(w_d - w)]}{\exp[\lambda(d-x)]}, \quad (12)$$

bzw. bei großem  $(w_d - w)$

$$c_2(d-x) = c_2^d / a_2^d. \quad (13)$$

Daraus folgt nach Umformen und Einsetzen (vgl. Gl. (34)[9] und (15)[9] mit  $\alpha_1 = 0$

$$c_2(d-x) = - \frac{j}{v} \frac{u_2}{u_2 + u_A}. \quad (14)$$

Man erhält bei genügender Länge des Teiltroges I den sich aus Gl. (30)[9] ergebenden Wert für die Konzentration im „statisch“-stationären Fall.

## 2.3. Anordnung, in der das Zusatzkation transportiert wird (Abb. 3)

Es besteht die Möglichkeit das Zusatzkation zu transportieren, wenn die effektive Beweglichkeit des Zentralions groß ist. Aus obiger Überlegung folgt für die Anordnung in Abb. 3 mit  $\dot{u}_2 < \dot{u}_1$  und  $j_2 > 0$ ,  $\alpha_1 \neq 0$

$$c_2^* = \frac{\dot{u}_1}{\dot{u}_1 - u_2} c_2 l. \quad (15)$$

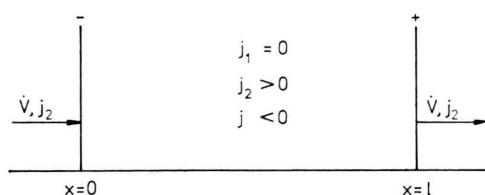


Abb. 3. Anordnung, in der das Zusatzkation (2) transportiert wird.

## 2.4. Bestimmung der Beweglichkeit des unkomplexierten Zentralions

Es wird eine nicht komplexierende Mineralsäure ( $\text{HClO}_4$ ) als Gegenstromelektrolyt in einer Anordnung nach Bilal et al. [12] verwendet. Die Beweglichkeit ergibt sich nach

$$u_M = \dot{V} \alpha / I, \quad (16)$$

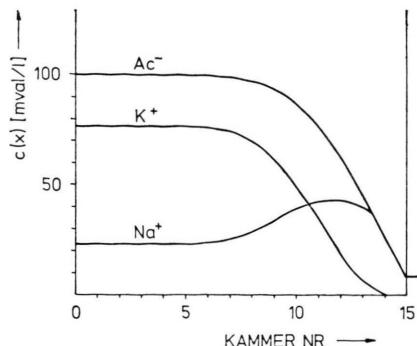


Abb. 4. Dynamisch stationäre gegenstromelektrolytische Kalium/Natrium/Acetat-Konzentrationsverteilung.

wobei die Protonenkonzentration vernachlässigbar sein muß. Hierzu wird der Mineralsäure eine definierte geringe Menge einer schwach dissoziierenden Säure zugegeben und dadurch ein Puffergemisch mit allerdings kleiner Pufferkapazität in der stationären Verteilung erzeugt. Dessen Konzentration muß jedoch gegenüber der Gesamtkonzentration vernachlässigbar sein [11]. Der entstehende Fehler ist zu berücksichtigen.

### 2.5. Bestimmung der effektiven Beweglichkeit des Zentralions im Bereich hoher Protonenkonzentration

Hierfür bietet sich die Anordnung in Abb. 5 an (vgl. [12]), in der nur  $H^+$  transportiert wird. Für ortsunabhängige Bereiche der Konzentrationen im Teiltrog I erhält man nach Umformen der Gl. (53b) [9]

$$c_H^* = \frac{\dot{u}_M}{u_H - \dot{u}_M} \left( \frac{I}{V\mathcal{F}} - c_H^s \right), \quad (17)$$

so daß  $\dot{u}_M$  aus der Messung von  $c_H^*$  und  $c_H^s$  errechnet werden kann. Da  $u_H \gg \dot{u}_M$  ist, könnte diese Methode nur im Falle starker Komplexe angewendet werden.

### 3. Überprüfung der abgeleiteten Beziehungen und Anwendungsbeispiele

#### 3.1. Überprüfung am Na/K/HAc (Essigsäure)-System

Zunächst wurde der einfachste Fall eines unkomplexierten Kations gewählt, wobei dieses System durch a) einfache Konzentrationsbestimmung der Komponenten und b) geringfügige Änderung der Aktivitätskoeffizienten bei Änderung der Ionenstärke sich auszeichnet.

Sechs verschiedene Na/K/HAc-Verteilungen mit  $j_K = 0$  und  $j_{Na} > 0$  (ein Beispiel zeigt Abb. 4) wurden erzeugt. Durch Variation der Durchflußrate und der Zusammensetzung des Gegenstromelektrolyten wurden unterschiedliche Konzentrationen der Komponenten K und Na in den ortsunabhängigen Bereichen der stationären Verteilungen erzielt. Die Summe der Konzentrationen beider Komponenten (= Konzentration freier Acetationen) und damit die Ionenstärke blieben konstant. Die Daten dieser Verteilungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In den ortsunabhängigen Bereichen betrug die Temperatur  $25 \pm 0,5^\circ C$ , die Ionenstärke  $\mu = 0,1 \text{ [Mol l}^{-1}\text{]}$  und der pH-Wert  $5,0 \pm 0,2$ . In Abb. 6 ist die Na-Konzentration im ortsunabhängigen Bereich  $c_{Na}^*$  als Funktion der Auslaufkonzentration  $c_{Na}^l$  aufgetragen. Der Anstieg der erhaltenen Gerade beträgt 2,875.

Aus einer reinen K-Verteilung mit  $c_K = 0,1 \text{ [Mol l}^{-1}\text{]}$  und den gleichen Temperatur- und pH-Werten erhält man nach Gl. (16)  $\mathcal{F}u_K = 62,6 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}\text{]}$ . Mit diesem Wert ergibt sich nach Gl. (15) in guter Übereinstimmung mit den Litera-

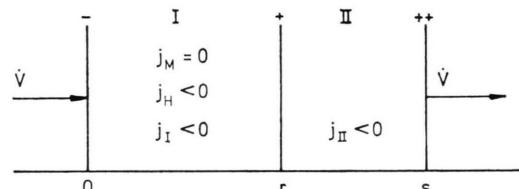


Abb. 5. Anordnung, in der nur Protonen transportiert werden.

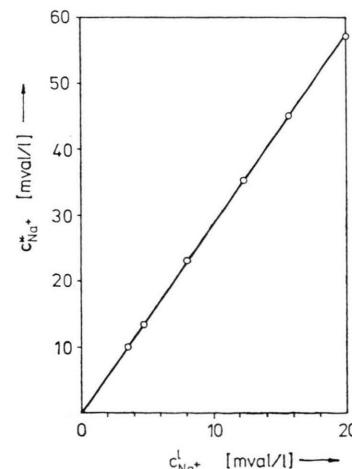


Abb. 6. Natriumionen-Konzentration in den ortsunabhängigen Bereichen ( $c_{Na}^*$ ) dynamisch stationärer Verteilungen als Funktion der Auslaufkonzentrationen ( $c_{Na}^l$ ).

Tabelle 1. Die ortsunabhängigen Konzentrationen in dynamisch stationären Na/K/Ac/HAc-Verteilungen.

$I$ [mA]	$\dot{V}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ]	$c_{\text{Ac}}^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{K}}^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{Na}}^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{Na}}^l$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
1000	247	100,0	100,0	0	0
1000	253	100,0	89,9	10,1	3,5
1000	255	100,0	86,6	13,4	4,7
1000	261	100,0	76,7	23,3	8,1
1000	269	100,1	64,7	35,4	12,3
1000	276	99,9	54,8	45,1	15,7
1000	284	100,1	43,2	56,9	19,8

Tabelle 2. Die ortsunabhängigen Konzentrationen in dynamisch stationären Sr/K/Ac/HAc-Verteilungen.

$I$ [mA]	$\dot{V}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ]	$c_{\text{H}}^* \cdot 10^2$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{HAc}}^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{K}}^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{Sr}}^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{Sr}}^l$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$\mu$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$[\text{Ac}]^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$\frac{u_{\text{K}}}{u_{\text{K}} - \dot{u}_{\text{Sr}}}$	$\frac{u_{\text{K}}}{u_{\text{K}} - \dot{u}_{\text{Sr}}}$ [ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$ ]
1000	243	1,122	55,2	95,0	4,15	1,34	107,5	100,7	3,097	42,4
1000	251	2,291	100,1	89,0	6,03	1,93	107,1	89,4	3,124	42,6
1000	252	4,365	168,0	86,6	7,12	2,24	108,0	78,7	3,179	42,9
1000	257	5,248	182,9	83,8	7,80	2,43	107,2	71,3	3,210	43,1
1000	252	8,710	270,1	86,3	7,32	2,25	108,3	63,4	3,253	43,4
1000	257	12,882	356,0	83,5	8,01	2,43	107,5	56,5	3,296	43,6
1000	265	20,417	503,1	76,8	10,37	3,11	107,9	50,4	3,334	43,8

Tabelle 3. Die ortsunabhängigen Konzentrationen in dynamisch stationären  $\text{UO}_2/\text{K}/\text{Ac}/\text{HAc}$ -Verteilungen.

$I$ [mA]	$\dot{V}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ]	$c_{\text{H}}^* \cdot 10^2$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{HAc}}^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{K}}^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{UO}_2}^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$c_{\text{UO}_2}^l$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$\mu$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$[\text{Ac}]^*$ [ $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$\frac{u_{\text{K}}}{u_{\text{K}} - \dot{u}_{\text{UO}_2}}$	$\frac{u_{\text{K}}}{u_{\text{K}} - \dot{u}_{\text{UO}_2}}$ [ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$ ]
1000	231,0	2,138	95,3	106,5	3,44	4,56	105	91,2	0,7544	-20,3
1000	230,1	2,512	110,0	107,2	4,28	5,65	105	89,6	0,7575	-20,1
1000	235,3	5,012	177,0	104,9	4,60	6,04	105	72,3	0,7616	-19,6
1000	240,0	10,000	293,3	103,0	4,35	5,66	105	60,0	0,7686	-18,8
1000	241,6	20,893	521,5	102,3	4,01	5,14	105	51,1	0,7802	-17,6
1000	243,6	30,200	582,5	100,1	3,89	4,87	105	39,5	0,7988	-15,8

turangaben [13] (bei  $25^\circ\text{C}$  und der Ionenstärke  $\mu = 0,1$  [ $\text{Mol l}^{-1}$ ])

$$\mathcal{F} u_{\text{Na}} = 40,8 \pm 0,3 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ cal}^{-1}\text{].}$$

### 3.2. Bestimmung der Beweglichkeit und der Gleichgewichtskonstante des StrontiummonoacetatoKomplexes

Die effektive Beweglichkeit eines Zentralions im Komplexbildungssystem ist durch

$$\mathring{u}_M = \left( u_0 + \sum_{n=1}^{n=N} u_n K_n [L]^n \right) / \left( 1 + \sum_{n=1}^{n=N} K_n [L]^n \right) \quad (18)$$

gegeben. Nimmt man an, daß in dem  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ac}^-/\text{HAc}$ -System unter den experimentellen Bedingungen nur der Komplex  $[\text{SrAc}]^+$  gebildet wird [14], dann vereinfacht sich Gl. (18) zu

$$(u_{\text{Sr}^{2+}} - \mathring{u}_{\text{Sr}}) + (u_{[\text{SrAc}]^+} - \mathring{u}_{\text{Sr}}) K_1 [\text{Ac}] = 0. \quad (18a)$$

Die Beweglichkeit des unkomplexierten Strontiumions  $u_{\text{Sr}^{2+}}$  wurde im Perchloratsystem ermittelt (vgl. hierzu [11] und [12]). Bei einem pH-Wert =  $5,70 \pm 0,02$ , einer Temperatur =  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  und einer

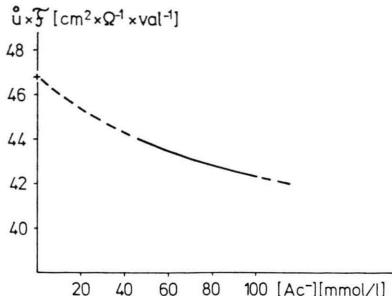


Abb. 7. Äquivalentleitfähigkeit des Strontiumions im Acetatsystem ( $\dot{u} \cdot \ddot{y}$ ) in Abhängigkeit von der freien Ligandkonzentration.

Ionenstärke  $\mu = 0,0984 \text{ [Mol l}^{-1}]$  ergab sich nach Gl. (16)

$$\mathcal{F} u_{\text{Sr}^{2+}} = 46,8 \pm 0,6 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}]$$

Von einer „statisch“-stationären Kaliumverteilung ausgehend wurden ebenfalls durch Variation der Durchflußrate und der Zusammensetzung des Gegenstromelektrolyten hinsichtlich dessen Strontium- und Essigsäuregehaltes verschiedene  $c_{\text{Sr}}^*$  erzeugt. Die Ionenstärke blieb dabei konstant (Abweichung  $< 1\%$ ). Die Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 2. Abbildung 7 zeigt den Verlauf der nach Gl. (8) ermittelten  $\mathcal{F} \dot{u}_{\text{Sr}}$  in Abhängigkeit von der freien Acetationenkonzentration. Aus den erhaltenen Wertepaaren ( $\dot{u}_{\text{Sr}}, [\text{Ac}]$ ) ergeben sich aus Gl. (18a) die Mittelwerte

$$K_1 = 13 \pm 2 \text{ [Mol}^{-1}]$$

$$\mathcal{F} u_{[\text{SrAc}]^+} = 39,3 \pm 1,5 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}]$$

### 3.3. Bestimmung der Beweglichkeit der Uranylacetatokomplexe

Die Beweglichkeit des unkomplexierten Uranylions wurde im Perchloratsystem bestimmt, wobei der Kontakt der Uranylionen mit der Kathode durch eine Schutzelektrolytzone aus Kaliumionen verhindert wurde. Vor der Hilfselektrode (Richtung Kathode) wurde in zwei Kammern Sauerstoff (wasserdampfgesättigt) eingeleitet, um eventuell entstandene U(IV)-Ionen zu oxidieren. Bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3,2$  und  $\mu = 0,1 \text{ [Mol l}^{-1}]$  ergab sich nach Gl. (16)

$$\mathcal{F} u_{\text{UO}_2^{2+}} = 25,3 \pm 0,6 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}]$$

Für die Ermittlung der effektiven Beweglichkeit des Uranylions im Acetatsystem wurde die Anordnung in Abb. 2 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Beispiel einer Verteilung zeigt Abbildung 8.

Wegen der schwachen Konvergenz der Funktion (18) mit  $N=3$  im Falle des Uranyls, ist eine Berechnung der Wertepaare ( $K_n, u_n$ ) nur bei sehr kleinen relativen Meßfehlern möglich, die die Auswertung einer großen Anzahl verschiedener Konzentrationsverteilungen erfordern.

Verwendet man die von Ahrland [15] angegebenen Gleichgewichtskonstanten der Uranylacetatokomplexe, so ergeben sich aus dem Kurvenverlauf in Abb. 9 folgende Äquivalentleitfähigkeiten:

$$\mathcal{F} u_{[\text{UO}_2\text{Ac}]^+} \approx 14 \pm 1 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}]$$

$$\mathcal{F} u_{[\text{UO}_2\text{Ac}_3]^-} \approx -20 \pm 1 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}]$$

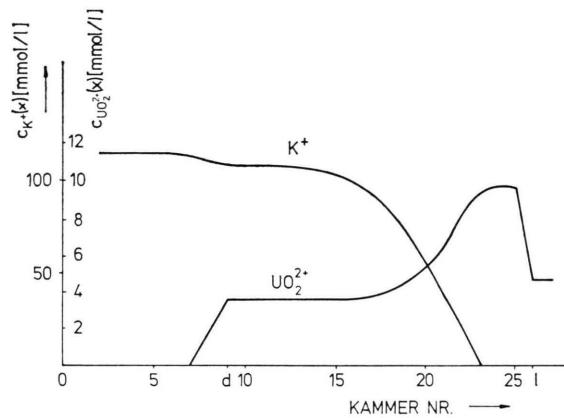


Abb. 8. Dynamisch stationäre Kalium/Uranyl-Konzentrationsverteilung im Acetatsystem nach Anordnung 2.2.

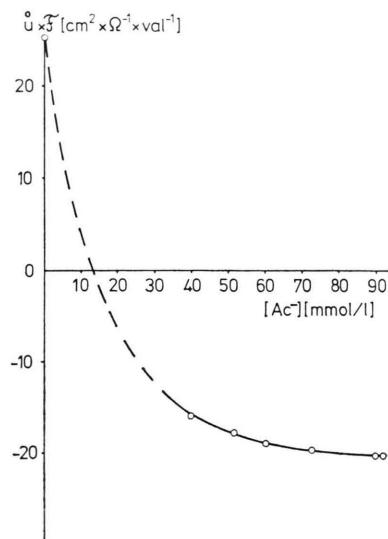


Abb. 9. Äquivalentleitfähigkeit des Uranylions im Acetatsystem ( $\dot{u} \cdot \ddot{y}$ ) in Abhängigkeit von der freien Ligandkonzentration.

## Verzeichnis der verwendeten Symbole:

$u_i$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Beweglichkeit der $i$ -ten Komponente	$c^*, c^1$ [val l <sup>-1</sup> ]	Konzentration in ortsunabhängigen Bereichen, bzw. am Auslaufende
$\dot{u}_{1, M}$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	effektive Beweglichkeit des Zentralions	[H], [Ac] [val l <sup>-1</sup> ]	Konzentration der freien Wasserstoffionen, bzw. der Acetationen
$u_M$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Beweglichkeit des unkomplexierten Zentralions	[L] [val l <sup>-1</sup> ]	Ligandenkonzentration
$\mathfrak{F}$ [A s val <sup>-1</sup> ]	Faraday-Konstante	$\mu$ [Mol l <sup>-1</sup> ]	Ionenstärke
$j$ [val cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Stromdichte dividiert durch $\mathfrak{F}$	$n$	Anzahl der am Zentralion gebundenen Liganden
$j_i$ [val cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Stoffliche Äquivalentstromdichte der $i$ -ten Komponente	$N$	maximal erreichte Ligandenanzahl
$I$ [A]	Stromstärke	$K_n$	Gleichgewichtskonstante der $n$ -ten Spezies des Zentralions
$\alpha$ [Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	spezifische Leitfähigkeit	$u_n$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Beweglichkeit der $n$ -ten Spezies des Zentralions
$v$ [cm s <sup>-1</sup> ]	Strömungsgeschwindigkeit	$w, \alpha_i, \beta_i, a_i, \bar{u}_i = (1 - \alpha_i) \dot{u}$	siehe bei Gaus [9] (Gl. (11), (15), (16), (34), (35) und (33))
$q$ [cm <sup>2</sup> ]	die für den Transport maßgebliche Fläche	$d$	Dosierstelle
$\dot{V}$ [cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> ]	Volumengeschwindigkeit	$A$	indiziert Anion
$D_{\text{eff}}$ [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	effektiver Diffusionskoeffizient	$x$	Ortskoordinate (ggf. Kammerzahl)
$\lambda = v/D_{\text{eff}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	„Bödendichte“		

- [1] A. Klemm, Z. Naturforsch. **3a**, 127 (1948).
- [2] K. Wagener, 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).
- [5] B. A. Bilal u. Ch. Reichmuth, Z. Naturforsch. **26b**, 368 (1971).
- [6] B. A. Bilal u. K. Metscher, Atomwirtschaft **16**, 79 [1971].
- [7] B. A. Bilal u. K. Metscher, Atomwirtschaft **16**, 131 (1971).
- [8] B. A. Bilal, Z. Naturforsch. **28a**, 1226 (1973).
- [9] H. Gaus, Z. Naturforsch. **25a**, 1007 (1970).
- [10] F. Kohlrausch, Ann. Phys. Chem. **62**, 209 (1897).
- [11] B. Mühlig, Dissertation, TU Berlin D 83 (1973).
- [12] B. A. Bilal, B. Mühlig u. B. Schwarz, Z. Naturforsch. **26a**, 267 (1971).
- [13] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, II, 7, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.
- [14] L. G. Sillen u. A. Martell, „Stability Constants of Metal-Ion Complexes“, London 1964.
- [15] S. Ahrland, Acta Chem. Scand. **5**, 199 (1951).