

REFERENCES

1. Málek Z., Moravec F., Štrajblová J.: Czech. J. Phys. B 19, 1184 (1969).
2. Koldobskaja M. F., Melešina V. A., Rez I. S., Mironova Z. A., Gavrilova I. V., Safrona G. M.: Kristallografija 11, 785 (1969).
3. Moravec F., Konstantinova V. P.: Kristallografija 13, 284 (1968).
4. Moravec F., Novotný J.: Proc. Int. Meet. Ferroel., Prague 1966, 2, 294.
5. Revaj T.: Acta Phys. Polon. 26, 1093 (1964).
6. Kraus J., Kvapil J., Trepera R., Bernarcík K., John V., Pleštil J.: Private communication.
7. Rubeška I., Moldán B.: *Atomová absorpční spektrometrie*. Published by SNTL, Prague 1967.
8. *Dowex A-1 Chelating Resin*. The Dow Chemical Company, Michigan 1959.
9. Irwing H., Cox J. J.: Analyst 83, 526 (1958).
10. Jacymirskij K. B., Vasiljev V. P.: *Konstanty Nestojkosti Komplexnych Sojedinenij*, p. 164. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscow 1959.

Translated by Z. Herman.

**BILDUNG VON FLUORIDKOMPLEXEN
MIT ERDALKALIMETALLEN**

J. ČADEK, J. VESELÝ und Z. ŠULCEK

Geologisches Zentralinstitut, Prag 1

Eingegangen am 30. Juli 1970

Die anomale, durch die Bildung des CaF^+ -Teilchens in konzentrierter Calciumchloridlösung verursachte Erhöhung der Calciumfluoridlöslichkeit wurde von Traedwell und Köhl¹ beobachtet. Aus der Änderung des Redoxpotentials des Systems $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ durch die Gegenwart von Fluoriden und Erdalkalimetallionen kann der annähernde Wert der Stabilitätskonstanten des MeF^+ -Komplexes bestimmt werden². Die verwendete Methode ist jedoch nicht genügend empfindlich, um die Bestimmung der Werte der Stabilitätskonstanten schwacher BaF^+ - und CaF^+ -Komplexe zu gestatten. Daher wurde von den Autoren in der Arbeit² lediglich die obere Grenze des Wertes der Stabilitätskonstanten angeführt und in einer weiteren Arbeit³ wurden diese Angaben gegen die den Nullwert aufweisende Ionenstärke extrapoliert. Tanner und Mitarbeiter⁴ bedienen sich zur Bestimmung der angeführten Stabilitätskonstanten (bei Ionenstärke $\mu = 1$) einer Fluoridmembranelektrode. Neuerdings wurden weitere, im Medium mit $\mu = 0,5$ (NaClO_4) und mit $\mu = 1$ (NaNO_3) gewonnene Daten^{5,6} für MgF^+ -, CaF^+ -, SrF^+ - und BaF^+ -Komplexe veröffentlicht. Die bisher ermittelten Werte zusammen mit den entsprechenden Angaben aus der vorliegenden Arbeit sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Die Untersuchung von Fluoridkomplexen mit Erdalkalimetallionen ist vom geochemischen, die Theorie der Migration von Fluoriden in hydrothermalen Lösungen vertretenden Gesichtspunkt aus sehr belangreich. Wichtig ist namentlich die Feststellung genauer Bedingungen der Fluoridio-

nenübertragung in stark konzentrierten Lösungen mit hoher Konzentration der Natrium- und Erdalkalimetallionen. Mit Rücksicht darauf, daß in den bisherigen Arbeiten nur unvollständige Angaben gemacht werden, bedienen wir uns — ebenso wie die Autoren⁴⁻⁶ — zur Lösung dieses Problems der Fluoridmembranelektrode.

TABELLE I

Vergleich der gefundenen und publizierten Werte der Stabilitätskonstanten der MeF^+ -Komplexe

Komplex	Temperatur °C	β_{MeF^+} kg mol^{-1}	I^a	Methode ^b	Ref.
MgF^+	2	$14,1 \pm 0,3$	1,0	FE	4
	15	15,8	0,5	red	2
	15	$18,5 \pm 0,2$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	25	20,0	0,5	red	2
	25	$20,8 \pm 1,0$	1,0	FE	4
	25	$20,7 \pm 0,2$	0,5	FE	5
	25	$20,2 \pm 0,2$	1,0 (NaNO_3)	FE	6
	25	$20,8 \pm 0,2$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	35	$22,5 \pm 0,3$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	39	$25,2 \pm 0,6$	1,0	FE	4
CaF^+	2	$2,6 \pm 0,3$	1,0	FE	4
	15	$3,3 \pm 0,1$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	25	≤ 3	0,5	red	2
	25	$4,3 \pm 0,3$	1,0	FE	4
	25	$4,97 \pm 0,15$	0,5	FE	5
	25	$3,7 \pm 0,1$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	35	$4,2 \pm 0,1$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	39	$6,1 \pm 0,3$	1,0	FE	4
SrF^+	2	$0,85 \pm 0,2$	1,0	FE	4
	15	$0,82 \pm 0,05$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	25	$1,4 \pm 0,2$	1,0	FE	4
	25	$0,94 \pm 0,05$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	35	$1,06 \pm 0,05$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	39	$2,1 \pm 0,2$	1,0	FE	4
BaF^+	2	$0,5 \pm 0,2$	1,0	FE	4
	25	$\leq 0,81$	0,5	red	2
	25	$0,6 \pm 0,2$	1,0	FE	4
	25	$0,42 \pm 0,05$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	35	$0,51 \pm 0,05$	1,0 (NaNO_3)	FE	^c
	39	$0,5 \pm 0,2$	1,0	FE	4

^a Ionenstärke mittels NaClO_4 -Zugabe eingestellt. ^b FE-Fluoridmembranelektrode; red Messung aus der Änderung des Potentials des Hilfs-Redoxsystems. ^c Ergebnisse dieser Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Apparate und Chemikalien

Die potentiometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Apparates PHM-4 (Radiometer, Kopenhagen) mit gesättigter Kalomelektrode durchgeführt. Für die Temperatur von 60°C wurde eine gesättigte Silberchloridelektrode herangezogen. Als Indikatorelektrode diente eine modifizierte Fluoridmembranelektrode vom Typ "09-17 Crytur" (Fa. Monokrystal, Turnov). Zwecks vollkommener Abschirmung wurde an der Außenoberfläche des Elektrodenmantels eine Goldleitschicht ausgeschieden. Die Fluorid- und gesättigte Kalomelektrode wurden in $10^{-3}M$ Natriumfluoridlösungen aufbewahrt und ungefähr eine Stunde vor Messungsbeginn in destilliertes Wasser getaucht. Zur pH-Messung der Lösungen diente eine Glaselektrode vom Typ G 202 B (Radiometer, Kopenhagen).

Arbeitsgang

100 ml Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/kg NaF und von 20, 10, 7, 3, bzw. $1 \cdot 10^{-2}$ mol/kg der entsprechenden Erdalkalimetallionen wurden mit $NaNO_3$ in der Weise versetzt, daß die Ionenstärke konstant war ($\mu = 1$). Mit Rücksicht auf das Löslichkeitsprodukt des CaF_2 wurde die Fluoridionenkonzentration in Gegenwart von Calciumionen auf den Wert $1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg vermindert. Die Lösungen wurden auf die gewünschte Temperatur von 15, 25, 35, 45, 60°C \pm $\pm 0,1^\circ C$ im Ultrathermostaten temperiert. Die temperierte Lösung wurde stets in ein Glasgefäß übertragen, in dem das Potential des GKE-Elements (ggf. eine Silberchloridelektrode für 60°C) gegen eine Fluoridmembranelektrode gemessen wurde.

Der Wert des Membranelektrodenpotentials wurde stets nach zweiminütigem Rühren des Gemisches abgelesen. Die Messung wurde bei der frisch hergestellten und temperierten Lösung wiederholt.

Vor der Messung und während der Messung einer jeden Serie wurden die Werte für die Standardlösungen mit dem pF-Wert 1-5 und $\mu = 1$ ($NaNO_3$) bestimmt. Die Messung wurde so angeordnet, daß der „Drift“ des Fluoridelektrodenpotentials möglichst eliminiert wurde. Daher wurden unmittelbar hintereinander stets solche Stammlösungen gemessen, die zur ΔE -Berechnung herangezogen wurden. In das Meßsystem wurden keine Werte einbezogen, bei denen ΔE kleiner als 1 mV war. Mit Ausnahme des BaF^+ dienten zur Berechnung der Stabilitätskonstanten 6-10 Werte. Während des Versuchsverlaufs wurde der pH-Wert der Lösungen mit Hilfe einer Glaselektrode kontrolliert.

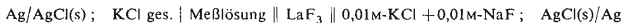
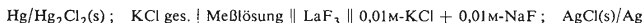
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Lösung des angeführten Problems diente die Tatsache, daß mit Hilfe der Fluoridelektrode die Bestimmung freier Fluoridionen in Gegenwart komplexer Fluoride ermöglicht wird. Da aus geochemischen Gründen die Kenntnis der Werte der Stabilitätskonstanten für höhere Temperaturen erforderlich ist, mußten die Grundmessungen bei mehreren Temperaturen, u.zw. in Intervallen von 15-60°C, durchgeführt und die Werte der zugrundeliegenden thermodynamischen Konstanten berechnet werden. Daher wurden sämtliche Lösungen in der Molkonzentration hergestellt und die konstante Ionenstärke ($\mu = 1$) wurde mittels Natriumnitratzusatzes aufrechterhalten.

Die Me^{2+} -Ionenkonzentration wurde so gewählt, daß $[Me^{2+}] \gg [MeF^+]$ Gültigkeit hatte. Da der pH-Wert höher war als 5,5, konnte die $[HF]$ -Konzentration vernachlässigt werden und der $[MeF^+]$ -Wert ist dann durch den Unterschied der Fluoridgesamt- und Fluoridgleichgewichtskonzentration gegeben. Die Aktivität der Fluoridionen wurde aus den potentiometrischen Mes-

sungen bestimmt. Bei konstanter Ionenstärke kann vorausgesetzt werden, daß die Abnahme der Fluoridionenaktivität der Konzentrationsabnahme dieser Ionen proportional ist.

Zur potentiometrischen Messung kamen folgende Elemente zur Anwendung:



Das Potential der Fluoridmembranelektrode wird durch die Beziehung

$$E = \text{konst.} - (2 \cdot 303 RT/F) \cdot \log [F^-] \gamma_{F^-} + Ej \quad (I)$$

bestimmt, wo Ej das Diffusionspotential der Flüssigkeitstrennfläche des Elements bezeichnet. Sein Wert kann annähernd aus der Hendersonschen Gleichung⁷ berechnet werden.

Wiewohl durch die Gleichung (I) der theoretische ΔE -Wert bei Änderung um eine pF-Einheit und bei der Temperatur von 25°C mit 59,16 mV bestimmt wird, wurde dieser theoretische Wert bei der Messung nicht erreicht. Aus diesem Grund wurden bei der Berechnung die aus den Messungen der Standardlösungen gewonnenen Werte herangezogen.

Die verwendete Methodik erwies sich für die Bestimmung schwacher Fluoridkomplexe mit Erdalkalimetallen als sehr geeignet. Die Schwankungen des Potentials der Fluoridelektrode überstiegen im Meßverlauf nicht 0,2–0,3 mV. Zum Unterschied von der Arbeit⁵ gelangte keine Titrationmethode, sondern der direkte Vergleich der Lösungen mit verschiedener Metallkonzentration und konstanter Fluoridionenkonzentration zur Anwendung. Die Meßergebnisse sind gut reproduzierbar und der Einfluß des Elektroden-„Drifts“ auf die Potentialunterschiede wird wesentlich reduziert.

Die Werte der Stabilitätskonstanten β_{MeF_2} für Temperaturen von 15°C–60°C sind zusammen mit der Standardabweichung des Mittelwerts in Tabelle II angeführt. Für sämtliche Werte wurden Korrekturen an den Unterschieden des Diffusionspotentials durchgeführt, die in den Lösungen zwar mit konstanter Ionenstärke, aber mit unterschiedlichem Konzentrationsverhältnis der Alkalimetall- und Erdalkalimetallionen entstehen. Die Werte des Unterschieds dieses Potentials können bis 0,5 mV erreichen und wurden aus der Hendersonschen Gleichung⁷ berechnet.

Die Werte der Stabilitätskonstanten sind mit den Literaturangaben gut vergleichbar (Tab. I). Die thermodynamischen Parameter für 25°C wurden auf Grund der Versuchsdaten bei Temperaturen von 15°, 25° und 35°C berechnet und sind zusammen mit den Literaturangaben in Tabelle III zusammengefaßt. Sämtliche, in der vorliegenden Arbeit angeführten ΔS - und ΔH -Werte sind

TABELLE II

Korrigierte Werte der Stabilitätskonstanten β_{MeF^+} (kg mol^{-1}) in Abhängigkeit von der Temperatur

Komplex	$\beta_{\text{MeF}^+}, t, ^\circ\text{C}$				
	15	25	35	45	60
MgF ⁺	18,9 ± 0,3	20,8 ± 0,2	22,5 ± 0,3	25,4 ± 0,3	30,6 ± 0,5
CaF ⁺	3,34 ± 0,1	3,7 ± 0,1	4,2 ± 0,1	4,5 ± 0,1	6,1 ± 0,1
SrF ⁺	0,82 ± 0,05	0,94 ± 0,05	1,06 ± 0,05	1,22 ± 0,05	1,51 ± 0,05
BaF ⁺	0,32 ± 0,05	0,42 ± 0,05	0,51 ± 0,05	0,70 ± 0,05	0,87 ± 0,05

TABELLE III

Thermodynamische Parameter bei 25°C für die Reaktion $\text{Me}_{(\text{aq})}^+ + \text{F}_{(\text{ap})}^- = \text{MeF}_{(\text{aq})}^+$

Komplex	<i>I</i>	$\Delta H, \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta S, \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Ref. ^a
MgF^+	1,0 (NaNO ₃)	1,5 ± 0,3	11,2 ± 1,0	^a
	1,0 (NaClO ₄)	2,7 ± 0,2	15,0 ± 0,7	4
	0,5 (NaClO ₄)	4,0	19	2
CaF^+	1,0 (NaNO ₃)	2,3 ± 0,3	10,2 ± 1,2	^a
	1,0 (NaClO ₄)	3,8 ± 0,6	15,8 ± 2,0	4
SrF^+	1,0 (NaNO ₃)	2,3 ± 0,7	7,5 ± 2,2	^a
	1,0 (NaClO ₄)	4,0 ± 1,0	14,0 ± 8,0	4
BaF^+	1,0 (NaNO ₃)	4,1 ± 0,8	12,0 ± 2,5	^a
	1,0 (NaClO ₄)	0 ± 4,0	-1 ± 14	4

^a Ergebnisse dieser Arbeit.

niedriger als die bisher angeführten Angaben^{2,4}. Die Enthalpieänderungen im weiteren Temperaturbereich von 15–60°C weisen darauf hin, daß diese niedrigeren ΔH -Werte für MgF^+ wahrscheinlicher sind.

Wie durch die Untersuchung aufgezeigt wurde, sind die selektiven Membranelektroden für die Überprüfung schwacher Komplexe, und zwar bis zu Temperatur von 60°C, sehr gut geeignet. Mit Rücksicht auf die verwendete hohe Ionenstärke ($\mu = 0,1$ bis 1) sind jedoch die Ergebnisse stark von der Qualität der Ausgangs-Grundchemikalien abhängig. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die geringfügigen Unterschiede in den von verschiedenen Autoren angeführten Werten der Stabilitätskonstanten von kleineren Unterschieden in der Reinheit der Chemikalien beeinflusst werden.

Die Stabilitätskonstanten der Erdalkalimetallfluoride sinken mit wachsender Atomzahl. Mit steigender Temperatur wachsen die Stabilitätskonstanten bei allen Komplexen dieser Reihe. Den markantesten Anstieg weist der BaF^+ -Komplex auf, bei dem sich auch die größte Änderung der Enthalpie mit der Temperatur zeigt. Die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten kann für die einzelnen Komplexe durch die im Temperaturbereich von 15–60°C geltenden Beziehungen $\beta_{\text{MgF}^+}, T = 226,0 - 1,56T + 0,00293T^2$; $\beta_{\text{CaF}^+}, T = 68,6 - 0,474T + 0,000859T^2$; $\beta_{\text{SrF}^+}, T = 7,47 - 0,0563T + 0,000115T^2$; $\beta_{\text{BaF}^+}, T = 2,18 - 0,0229T + 0,0000572T^2$ ausgedrückt werden.

LITERATUR

1. Traedwell W. D., Köhl A.: *Helv. Chim. Acta* 9, 470 (1926).
2. Connick R. E., Tsao M. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5311 (1954).
3. Raul A. D.: *Thesis*. University of California, Berkeley, UCRC, 2926 (1955).
4. Tanner S. P., Walker J. B., Choppin G. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 2067 (1968).
5. Aziz A. S., Lyne J.: *Anal. Chim. Acta* 47, 1, 49 (1969).
6. Gamsjäger H., Schindler P., Kleinert B.: *Chimia (Aarau)* 23, 229 (1969).
7. Henderson P.: *Z. Phys. Chem.* 59, 118 (1907).

Übersetzt von K. Grundfest.