

BEITRAG ZUR LEITFÄHIGKEIT VON DREI-DREIWEITIGEN ELEKTROLYTEN

A. FIDLER

Militärakademie A. Zápotocký, Brno

Eingegangen am 8. Januar 1971

Die vorliegende Arbeit umfaßt die Leitfähigkeitsmessungen verdünnter wäßriger Lösungen des Praseodym(III)-, Neodym(III)- und Samarium(III)-hexacyanoferrats. Die Leitfähigkeitsmessung wurde mittels zweier Methoden ausgewertet und die Äquivalenzleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung und Dissoziationskonstanten der angeführten Hexacyanoferrats wurden bei 25°C bestimmt.

Die auf der Leitfähigkeit symmetrischer polyvalenter Elektrolyten beruhenden Untersuchungen sind in der letzten Zeit vor allem auf die Bestimmung der Äquivalenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und auf die Berechnung der Dissoziationskonstanten gerichtet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Messung wäßriger Lösungen des Praseodym(III)-, Neodym- und Samarium(III)-hexacyanoferrats(III) durchgeführt. Zum Unterschied von Dunsmor und Nancollas¹, von denen die Leitfähigkeit des Neodymhexascyanoferrats(III) bereits gemessen wurde, wurden die Messungen der angeführten Hexacyanoferrate(III) auf die Konzentrationen bis $2,2 \cdot 10^{-4}$ val l⁻¹ beschränkt, u.zw. deshalb, weil sich bei Konzentrationen von 10^{-5} val l⁻¹ und niedriger der sogenannte „shaking effekt“ bereits ungünstig bemerkbar macht^{2,3}.

EXPERIMENTELLER TEIL

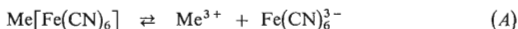
Praseodym(III)-, Neodym- und Samarium(III)-hexacyanoferrat(III) wurden nach Prandtl und Mohr⁴ aus Kaliumhexacyanoferrat(III) (Merck), Praseodym(III)-chlorid sowie Neodym- und Samarium(III)-nitrat mit einer Reinheit von 99,90% (Fluka A. G.) hergestellt. Die Zusammensetzung der gewonnenen Hexacyanoferrate(III) wurde jodometrisch durch Bestimmung des Hexacyanoferrats(III) und durch Gewichtsanalyse der Seltenerde als Oxalat kontrolliert. *Analyse der Präparate.* Pr[Fe(CN)₆].4 H₂O (424,88) berechnet: 33,17% Pr, 49,89% Fe(CN)₆³⁻; gefunden: 33,10% Pr, 49,80% Fe(CN)₆³⁻. Nd[Fe(CN)₆].4 H₂O (428,21) berechnet: 33,68% Nd, 49,50% Fe(CN)₆³⁻; gefunden: 33,57% Nd, 49,38% Fe(CN)₆³⁻. Sm[Fe(CN)₆].4 H₂O (434,32) berechnet: 34,61% Sm, 48,80% Fe(CN)₆³⁻, gefunden: 34,52% Sm, 48,70% Fe(CN)₆³⁻. Zur Umrechnung der Molalität (*m*) der gemessenen Lösungen auf die Molarität wurde die Abhängigkeit der Lösungsdichte von der Molalität bei 25°C pyknometrisch in der Form $d = 0,99704 + a \cdot m$ ermittelt, wo für Pr[Fe(CN)₆].4 H₂O $a = 0,248$, für Nd[Fe(CN)₆].4 H₂O $a = 0,255$ und für Sm[Fe(CN)₆].4 H₂O $a = 267$.

Die Apparatur zur Messung der Lösungsleitfähigkeit wurde bereits früher⁵ beschrieben. Die spezifische Leitfähigkeit des für die Lösungsherstellung verwendeten Wassers, die sich in Grenzen von $5 \cdot 10^{-7}$ bis $10 \cdot 10^7$ S cm⁻¹ bewegte, wurde mit Hilfe des Apparates „Conductivity meter“ OK-102 gemessen und in allen Fällen von der spezifischen Leitfähigkeit der

Lösungen abgerechnet. Das Leitfähigkeitswasser wurde durch Redestillation von destilliertem Wasser in einem bereits mehrere Jahre im Betrieb stehenden Apparat und durch Kochen in Quarzkolben hergestellt. Die Lösungen wurden durch Wägen des Salzes und des Leitfähigkeitswassers in Quarzkolben bereitet. Bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde die Temperatur auf $25^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei den Hexacyanoferraten(III) der Seltenerden handelt es sich um symmetrische, polyvalente, mittelstarke Elektrolyten, die im Wasser allgemein nach



dissoziieren; die Dissoziationskonstante dieser Reaktion lautet

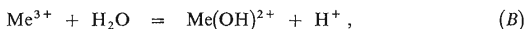
$$K = [\text{Me}^{3+}] \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \cdot [\text{MeFe}(\text{CN})_6]^{-1} \quad (I)$$

TABELLE I

Abhängigkeit der Äquivalenzleitfähigkeit Λ ($\text{S cm}^2 \text{ val}^{-1}$) der Seltenerdhexacyanoferrate(III) bei 25°C von der Konzentration c (val l^{-1})

Pr[Fe(CN) ₆] · 4 H ₂ O		Nd[Fe(CN) ₆] · 4 H ₂ O		Sm[Fe(CN) ₆] · 4 H ₂ O	
$c \cdot 10^4$	Λ	$c \cdot 10^4$	Λ	$c \cdot 10^4$	Λ
16,968	83,10	15,912	86,07	14,871	86,64
13,593	87,37	12,774	90,51	13,062	89,14
12,486	88,79	11,397	92,70	9,660	96,05
10,758	94,47	10,050	95,23	8,583	98,44
9,594	96,83	9,276	97,04	8,223	99,03
9,018	98,44	8,046	99,74	7,671	100,46
8,607	99,54	7,470	102,00	7,179	102,17
7,782	101,55	6,411	104,72	6,231	104,90
7,572	102,23	6,294	104,79	5,733	106,50
6,759	104,70	6,162	105,50	5,607	107,01
6,291	106,00	5,730	107,26	4,869	109,74
5,760	108,04	5,233	109,23	4,524	111,48
5,382	109,78	4,623	111,40	4,263	113,07
4,509	113,08	4,204	113,80	3,231	118,72
4,386	113,60	3,785	115,95	2,833	121,41
3,927	116,34	3,018	121,14	2,802	121,64
3,423	118,88	2,967	121,44	2,337	125,75
2,809	122,80	2,615	123,97	—	—
2,643	123,54	2,187	126,83	—	—
2,604	123,98	—	—	—	—
2,403	125,47	—	—	—	—

Das Hexacyanoferrat(III)-ion erweist sich als komplexes, höchststabiles Anion, dessen Äquivalenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung von James⁶, Davies⁷ und Hartley⁸ bei 25°C bestimmt wurde und mit $100,9 \text{ S cm}^2 \text{ val}^{-1}$ angeführt wird. Der Leitfähigkeit der Seltenerden wurde mit Rücksicht auf ihre Sonderstellung im Periodensystem und auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften große Aufmerksamkeit geschenkt. Von Spedding und Mitarbeitern⁹⁻¹¹ wurden exakte Leitfähigkeitsmessungen der Chloride und Bromide aller bekannten Lanthanoide durchgeführt und deren Leitfähigkeit wurde bei unendlicher Verdünnung bestimmt. Außerdem stellten sie auch den bei der Hydrolyse der Lanthanoiden herrschenden Einfluß auf die Lösungsleitfähigkeit fest. Auf Grund ihrer Feststellung erreicht der durch Vernachlässigung der Hydrolyse verursachte Fehler beim La, Pr, Nd und Sm maximal 0,1% und übersteigt damit nicht den üblichen Versuchsfehler. Diese Erkenntnis steht im großen und ganzen in Übereinstimmung mit der ermittelten Hydrolysenkonstanten der Seltenerden¹²



deren pK-Wert sich bei Pr, Nd, und Sm in Grenzen von 9–10 bewegt. Die Äquivalenzleitfähigkeit der Seltenerdionen bei unendlicher Verdünnung¹² bei 25°C beträgt für Pr^{3+} 69,60, für Nd^{3+} 69,40 und für Sm^{3+} 68,50 $\text{S cm}^2 \text{ val}^{-1}$. Die Gleichgewichtsmessung der angeführten Hexacyanoferrate(III) wurde mittels zweier Methoden ausgewertet, es wurden die Dissoziationskonstanten der Reaktion (A) und die Äquivalenzleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung Λ_0 bestimmt. Im ersten Fall wurde die Methode von Davies¹³ herangezogen und es wurden folgende Ergebnisse gewonnen:

$$\Lambda_0^1(\text{PrFe}(\text{CN})_6) = 171,5 \pm 0,3 \text{ S cm}^2 \text{ val}^{-1} \quad (170,5 \text{ S cm}^2 \text{ val}^{-1})$$

$$\Lambda_0^1(\text{NdFe}(\text{CN})_6) = 169,5 \pm 0,3 \quad (170,3)$$

$$\Lambda_0^1(\text{SmFe}(\text{CN})_6) = 168,1 \pm 0,3 \quad (169,4)$$

In der Klammer sind die tabellarisierten Werte der Äquivalenzleitfähigkeit angeführt. Die mit der gleichen Methode berechneten Dissoziationskonstanten betragen

$$K_1(\text{PrFe}(\text{CN})_6) = (1,50 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$$

$$K_1(\text{NdFe}(\text{CN})_6) = (1,50 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$$

$$K_1(\text{SmFe}(\text{CN})_6) = (1,60 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}.$$

Im zweiten Fall wurden die Ergebnisse nach Fuoss und Kraus¹⁴ sowie nach Shedlovsky¹⁵ verarbeitet und es wurde Λ_0^2 und K_2 der Reaktion (A) bestimmt:

$$\Lambda_0^2(\text{PrFe}(\text{CN})_6) = 170,35 \pm 0,3 \text{ S cm}^2 \text{ val}^{-1}$$

$$\Lambda_0^2(\text{NdFe}(\text{CN})_6) = 170,00 \pm 0,3$$

$$\Lambda_0^2(\text{SmFe}(\text{CN})_6) = 168,30 \pm 0,3$$

$$K_2(\text{PrFe}(\text{CN})_6) = (1,54 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$$

$$K_2(\text{NdFe}(\text{CN})_6) = (1,52 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$$

$$K_2(\text{SmFe}(\text{CN})_6) = (1,54 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$$

Wie aus dem Vergleich der Äquivalenzleitfähigkeiten ersichtlich ist, geben beide Methoden praktisch übereinstimmende Ergebnisse mit dem Maximalfehler einer Leitfähigkeitseinheit. Wie aus dem Vergleich beider Methoden hervorgeht, ergab die Berechnung nach Shedlovsky Ergebnisse, die den tabellarisierten etwas näherkommen. Die thermodynamischen Dissoziationskonstanten der angeführten Hexacyanoferrate(III) bewegen sich in Grenzen von 1,5 bis $1,6 \cdot 10^{-4}$; sie stehen also in guter Übereinstimmung mit der publizierten Dissoziationskonstanten des Neodymhexascyanoferrats(III) (siehe¹) $K = 1,84 \cdot 10^{-4}$.

LITERATUR

1. Dunsmore H. S., Nancollas G. H.: *Trans. Faraday Soc.* 59, 2606 (1963).
2. Prue J. E.: *J. Phys. Chem.* 67, 1152 (1963).
3. Howard J. R., Nancollas G. H., Purdie N.: *Trans. Faraday Soc.* 56, 278 (1960).
4. Prandtl W., Mohr S.: *Z. Anorg. Chem.* 236, 243 (1938).
5. Fidler A., Vfešťál J.: diese Zeitschrift 35, 1905 (1970).
6. James J. C., Monk C. B.: *Trans. Faraday Soc.* 46, 1041 (1950).
7. Davies C. W., James J. C.: *Proc. Roy Soc. (London) A* 195, 116 (1948).
8. Hartley G., Donaldson G. W.: *Trans. Faraday Soc.* 33, 457 (1937).
9. Speeding F. H., Porter P. E., Wright J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2055 (1952).
10. Speeding F. H., Yaffe I. S.: *J. Am. Chem.* 74, 4751 (1952).
11. Speeding F. H., Dye J. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 879 (1954).
12. Robinson R. A., Stokes H. R.: *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London 1959.
13. Davies C. W.: *Ion Association*. Butterworth, London 1962.
14. Fuoss M. R., Kraus C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 476 (1933).
15. Shedlovsky T.: *J. Franklin Inst.* 225, 739 (1938).

Übersetzt von K. Grundfest.