

## ASSOZIATIONSKONSTANTEN DES KALIUMJODIDS IN ACETON MIT KLEINEN DIMETHYLSULFOXIDGEGHALTEN\*

O. FISCHER<sup>a</sup>, J. VRBA und E. FISCHEROVÁ

*Institut für theoretische und physikalische Chemie,*

*Purkyně-Universität, 611 37 Brno, und*

*Forschungsabteilung, Agrotechnika, 960 43 Zvolen*

Eingegangen am 7. März 1975

Es wurden die Grenzleitfähigkeiten, Assoziationskonstanten und Entfernungen zwischen Kaliumjodidionen in Aceton-Dimethylsulfoxidgemischen bestimmt. Der Gehalt an Dimethylsulfoxid (DMSO) wurde von Null bis 5,71 Gew.% geändert. Die Grenzleitfähigkeit sinkt vom Wert  $194,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  in reinem Aceton auf den Wert  $179,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  im Gemisch mit dem Gehalt von 5,71 Gew.%. Ebenso sinken die Assoziationskonstanten im angeführten Bereich des DMSO-Gehalts im Gemisch von  $93 \text{ l mol}^{-1}$  auf den Wert  $52 \text{ l mol}^{-1}$ . Die Entfernung zwischen den Ionen bleibt in den Fehlergrenzen konstant und beträgt 0,39 nm. Aus dem Richtungskoeffizienten der linearen Abhängigkeit des Logarithmus der Assoziationskonstanten vom reziproken Wert der Relativpermittivität ergibt sich der Wert 0,37 nm.

Zur Auswertung wurde einerseits das modifizierte Ostwaldsche Verdünnungsgesetz (Methode nach Kraus und Fuoss), andererseits die Fuoss- und Onsagerische Gleichung herangezogen.

Diese Arbeit knüpft an die vorhergehende Mitteilung<sup>1</sup> an, in der mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode die Lithiumchloridassoziation in Aceton mit einem sukzessive bis 7 Gew.% ansteigenden Wassergehalt untersucht wurde.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Elektrolytverhaltens im ähnlichen Mischlösungsmittel, u.zw. in Aceton, dem bis 6 Gew.% Dimethylsulfoxid zugegeben wurden. Dieses Mischlösungsmittel weist in vieler Hinsicht analoge Eigenschaften mit dem früher untersuchten Lösungsmittel Aceton-Wasser auf. Es hat annähernd die gleiche Permittivität. Desweiteren kann erwartet werden, daß Dimethylsulfoxid, ähnlich wie Wasser, ein Abfallen der Assoziationskonstanten verursacht, da es die Kationen des zu untersuchenden Elektrolyten solvatisiert und damit die im Aceton durch engen Kontakt beider Ionen gebildeten Assoziate zerstört. Anstelle von Lithiumchlorid, daß sich zufolge seiner Hygroskopizität für das zu untersuchende Mischmedium als ungeeignet erwies, gelangte Kaliumjodid zur Anwendung, dessen Assoziation in verschiedenen Medien bereits vielfach untersucht wurde<sup>2-9</sup>. Seine Assoziation ist mittelstark, so daß für Auswertung der Assoziationskonstanten sowohl die alte Fuoss-Kraus-<sup>10</sup> oder die Shedlovsky<sup>11</sup>-Methode

\* II. Mitteilung in der Reihe Ionenassoziation in Mischlösungsmitteln; I. Mitteilung; diese Zeitschrift **40**, 2733 (1975).

als auch kompliziertere und präzisere Beziehungen, wie beispielsweise die Fuoss-Onsagersche Gleichung<sup>12</sup> herangezogen werden können. In einem Fall<sup>13</sup> wurden auch die Assoziationskonstanten des Kaliumjodids in Aceton mit kleinen Wasserzugaben bestimmt. Der Einfluß der Dimethylsulfoxidzugaben wurde bisher nicht geprüft.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Chemikalien und verwendete Apparate

Das analysenreine Kaliumjodid (Lachema, Brno) wurde aus Leitfähigkeitswasser rekristallisiert und bei 120°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Aceton wurde mittels des gleichen, früher<sup>1</sup> beschriebenen Verfahrens gereinigt und getrocknet. Der Wassergehalt wurde mit Hilfe des modifizierten Fischerschen Reagens<sup>14</sup> bestimmt, er war kleiner als 0,1%.

Dimethylsulfoxid wurde zuerst ausgefroren, wobei zur weiteren Verarbeitung die feste Phase zur Anwendung gelangte. Nach dem Ausfrieren wurde es ungefähr 14 Tage über dem Molekülsieb „Nalsit 4 A“ belassen, worauf es schließlich bei einem Druck von 10 Torr und bei der Temperatur von 70°C destilliert wurde. Der Wassergehalt war geringer als 0,1%.

Der Dimethylsulfoxidgehalt im Gemisch mit Aceton wurde auf die Weise bestimmt, daß die Gemische mit einer bekannten, durch Wägen des Lösungsmittels gewonnenen Zusammensetzung gemessen wurden. Die Abhängigkeit der Dichte des Mischlösungsmittels von der Zusammensetzung wurde von uns durch die Beziehung

$$d^{25} = 0,7844 + 0,002395x \quad (1)$$

ausgedrückt. Für  $x < 6$  ( $x = \text{Gew.}\% \text{ DMSO}$ ) gilt die Beziehung mit einem unter 0,1% liegenden Relativfehler.

Die Viskosität der Mischlösungsmittel wurde mit dem Ubbelohdeschen Viskosimeter gemessen, ihre Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten des Dimethylsulfoxids  $x$  kann durch die Beziehung

$$10^3 \eta^{25} = 2,999 + 0,03844x - 0,00055x^2 \quad (2)$$

TABELLE I

Dichte  $d^{25}$ , Relativpermittivität  $\epsilon^{25}$  und Viskosität  $\eta^{25}$  des Acetons im Gemisch mit Dimethylsulfoxid (DMSO)

$x$ Gew.% DMSO	$d^{25}$ gml <sup>-1</sup>	$\epsilon^{25}$	$\eta^{25}$ mP
0	0,7844	20,138	2,999
1,098	0,7870 <sub>3</sub>	20,335	3,041
1,762	0,7886 <sub>2</sub>	20,453	3,067
2,409	0,7901 <sub>7</sub>	20,569	3,088
3,507	0,7928 <sub>0</sub>	20,766	3,134
5,705	0,7980 <sub>6</sub>	21,160	3,218

ausgedrückt werden. Der Relativfehler beträgt ungefähr 0,5%. Die Viskosität des reinen Acetons wurde der Arbeit<sup>7</sup> entnommen.

Die Relativpermittivität der verwendeten Lösungsmittel wurde mit Hilfe des mit einem Spezialadapter versehenen „Q-meters Tesla BM 409“ bei einer Frequenz von 17 M c/s gemessen. Arbeitsgang und Auswertungsmethode sind in<sup>15</sup> angeführt. Der Wert der Relativpermittivität des reinen, neben Stickstoff zur Eichung verwendeten Acetons wurde der Lit.<sup>7</sup> entnommen. Die Abhängigkeit der Relativpermittivität von der Zusammensetzung kann mittels der Beziehung

$$\epsilon^{25} = 20,138 + 0,179x \quad (3)$$

geschrieben werden. Der Relativfehler beträgt ungefähr 0,2%.

Die ermittelten Charakteristiken der verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle I angeführt.

Die Versuchseinrichtung zur Leitfähigkeitsmessung der Elektrolytenlösungen ist in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> beschrieben. Die nach<sup>1</sup> bestimmte Widerstandskapazität des Gefäßes betrug  $0,55035 \pm 0,00005 \text{ cm}^{-1}$ . Die Messung wurde bei der Temperatur von 25,00°C durchgeführt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die gemessenen aus Tabelle II ersichtlichen Werte der Molleitfähigkeit  $A$ , die für verschiedene Mischlösungsmittel und reines Aceton angegeben sind, wurden einerseits mit Hilfe der eingehend in der vorausgegangenen Arbeit<sup>1</sup> beschriebenen Methode von Fuoss und Kraus verarbeitet, andererseits kam die Fuoss-Onsager-Gleichung in der für den assoziierenden Elektrolyten angepaßten Form zur Anwendung<sup>12</sup>.

$$A = A_0 - Sc^{1/2}\alpha^{1/2} + Ec\alpha \ln c\alpha + Jc\alpha - K_A c\alpha f_{\pm}^2 A, \quad (4)$$

wo  $c$  die Molarität,  $f_{\pm}$  den mittleren Aktivitätskoeffizienten und  $\alpha$  den Dissoziationsgrad des Kaliumjodids bedeuten. Die Beziehungen für die Bestimmung der Konstanten  $S$ ,  $E$  und  $J$  sind im Nachtrag angeführt.

Für die Berechnungen mit Hilfe des automatischen Rechners „Minsk 22“\* wurde von uns das in<sup>16</sup> angedeutete Verfahren herangezogen.

Wird in Betracht genommen, daß es sich bei der Molleitfähigkeit  $A$  um eine Funktion der Grenzleitfähigkeit  $A_0$ , der Assoziationskonstanten  $K_A$  und des Parameters der Entfernung zwischen den Ionen  $a$  handelt, kann für ihr vollständiges Differential

$$dA = (\partial A/\partial A_0) dA_0 + (\partial A/\partial a) da + (\partial A/\partial K_A) dK_A \quad (5)$$

geschrieben werden.

Setzt man nun für die Partialdifferentialquotienten die durch die Ableitungen der Gleichung (4) gewonnenen Ausdrücke ein, wobei bei den Ableitungen die Ab-

\* Für die Programmzusammenstellung danken wir Dr. O. Dračka.

hängigkeit aller Glieder auf der rechten Seite der Gleichung (4) von  $\Lambda_0$  mit Ausnahme des ersten Gliedes vernachlässigt wurde, erhält man (nach dem Übergang zu den endlichen Änderungen  $\Delta\Lambda_0$ ,  $\Delta a$  und  $\Delta K_A$ )

$$\Delta\Lambda = \Lambda_{\text{exp.}} - \Lambda_{\text{ber.}} = \Delta\Lambda_0 + c\alpha(\partial I/\partial a)\Delta a - \Lambda f_{\pm}^2 c\alpha \Delta K_A. \quad (6)$$

TABELLE II

Gemessene Molleitfähigkeiten  $\Lambda$  des Kaliumjodids im reinen Aceton und in Gemischen von Aceton mit Dimethylsulfoxid ( $x$  Gew.% DMSO)

		$x$										
		0	1,098		1,762		2,409		3,507		5,705	
	$\text{mol l}^{-1}$	$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\text{mol l}^{-1}$	$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\text{mol l}^{-1}$	$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\text{mol l}^{-1}$	$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\text{mol l}^{-1}$	$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\text{mol l}^{-1}$	$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
2,15	181,07	2,14	178,45	2,30	180,52	2,03	172,58	2,37	175,73	2,02	168,45	
4,23	175,62	4,20	171,43	4,52	174,22	4,00	167,38	4,66	169,66	3,97	164,84	
6,24	170,96	6,20	167,74	6,67	169,06	5,90	163,55	6,88	164,94	5,86	161,36	
8,19	167,17	8,14	164,38	8,76	165,55	7,74	160,34	9,02	161,37	7,69	158,42	
10,07	164,04	10,02	161,40	10,77	162,49	9,53	157,45	11,10	158,33	9,46	155,91	
11,90	161,19	11,84	158,88	12,73	159,62	11,26	155,05	13,12	155,65	11,18	153,69	
13,68	158,65	13,60	156,65	14,63	157,18	12,94	152,87	15,07	153,42	12,85	151,68	
15,40	156,50	15,31	154,65	16,97	155,05	14,56	151,06	16,97	151,48	14,46	150,03	
17,07	154,57	16,97	152,81	18,25	153,23	16,14	149,30	18,81	149,56	16,03	148,44	
20,27	151,18	18,59	151,09	19,99	151,46	17,58	147,73	20,60	147,88	17,55	147,05	
21,80	149,73	20,15	149,62	21,67	149,92	19,17	146,34	22,34	146,37	19,03	145,74	
23,29	148,36	21,68	148,17	23,31	148,46	20,62	145,02	24,03	144,99	20,47	144,53	
26,14	146,01	23,16	146,91	24,90	147,21	22,02	143,83	25,67	143,75	21,87	143,40	
27,52	145,07	24,60	145,71	26,45	146,00	23,39	142,77	27,26	142,63	23,23	142,38	
28,85	144,25	26,00	144,59	27,96	145,02	24,73	141,69	28,82	141,52	25,55	141,43	
30,15	143,43	27,36	143,63	29,43	143,75	26,03	140,70	30,33	140,51	25,84	140,57	
31,42	142,64	28,69	142,70	30,85	142,80	27,29	139,84	31,80	139,60	27,10	139,75	
32,66	141,86	29,98	141,83	32,25	141,83	28,52	139,09	33,23	138,81	28,32	138,98	
33,86	141,15	31,24	141,00	33,60	140,97	29,72	138,36	34,63	137,98	29,51	138,25	
35,04	140,43	32,47	140,20	34,92	140,15	30,89	137,64	35,99	137,23	30,67	137,56	
36,18	139,77	33,67	139,45	36,21	139,37	32,03	136,96	37,32	136,52	31,80	136,90	
		34,84	138,73	37,47	138,61	33,14	136,33	38,62	135,81	32,91	136,26	
		35,90	138,07	38,70	137,90			39,88	135,18	33,98	135,69	

Die Berechnung wurde mit den mittels der Methode von Fuoss und Kraus gewonnenen  $K_A$ - und  $A_0$ -Werten begonnen. Für  $a$  wurde die annähernde Summe der kristallographischen Halbmesser  $a = 0,35 \text{ nm}$  (siehe <sup>3</sup>) eingesetzt. Der Dissoziationsgrad in der ersten Näherung  $\alpha_1$  wurde aus der Beziehung

$$\alpha_1 = A/(A_0 - S c^{1/2}), \quad (7)$$

in der zweiten Näherung aus der erweiterten Beziehung

$$\alpha_2 = A(A_0 - S c^{1/2} \alpha_1^{1/2} + E c \alpha_1 \ln c \alpha_1 + J c \alpha_1)^{-1} \quad (8)$$

berechnet. Im weiteren wurde in der Berechnung mittels der Iterationsmethode fortgefahren. Der gewonnene Wert des Dissoziationsgrads wurde in die erweiterte Debye-Hückelsche Beziehung für den mittleren Aktivitätskoeffizienten eingesetzt:

$$-\log f_{\pm} = A c^{1/2} \alpha^{1/2} / (1 + B a c^{1/2} \alpha^{1/2}), \quad (9)$$

wo  $A = 1,822 \cdot 10^6 / \epsilon^{3/2} 298^{3/2}$ ,  $B = 0,1715 \cdot 10^8 / \epsilon$  ( $\epsilon$  = Relativpermittivität).

Danach war es bereits möglich, zur Molleitfähigkeitsberechnung aus Gleichung (4) zu schreiten, da in der ersten Näherung bereits sämtliche Größen auf der rechten Seite dieser Gleichung bekannt waren. Der gewonnene  $A_{\text{ber.}}$ -Wert wurde in die Gleichung (6) eingesetzt, in der als unbekannt Parameter die Differenzen  $\Delta A_0$ ,  $\Delta a$  und  $\Delta K_A$  auftreten. Wir bestimmten sie mittels der Methode der kleinsten Quadrate

TABELLE III

Grenzmolleitfähigkeiten  $A_0$ , Assoziationskonstanten  $K_A$ , Parameter der Ionengröße  $a$  und die Waldenschen Produkte  $A_0 \eta$  des Kaliumjodids in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mischlösungsmittels Aceton-Dimethylsulfoxid ( $\eta$  ist der Koeffizient der Lösungsmittelviskosität)

$x$	$A_0, \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$		$K_A, \text{l mol}^{-1}$		$a, \text{nm}$	$A_0 \eta$	
	Fuoss	Fuoss	Fuoss	Fuoss		Fuoss	Fuoss
Gew. %	Fuoss	Onsager	Kraus	Onsager	Onsager	Kraus	Onsager
DMSO	Kraus	Onsager	Kraus	Onsager	Onsager	Kraus	Onsager
0	194,0	196,4	93	80	0,43	0,582	0,589
1,098	189,8	191,3	81	50	0,39	0,577	0,582
1,762	191,7	194,0	82	55	0,38	0,588	0,595
2,409	183,4	184,6	72	39	0,38	0,566	0,570
3,507	186,6	189,0	74	57	0,40	0,585	0,592
5,705	179,0	180,8	52	32	0,38	0,576	0,582

und zählten sie den Eintrittswerten  $K_a$ ,  $A_0$  und  $a$  zu. Mit den so gewonnenen neuen  $K_A$ ,  $A_0$ - und  $a$ -Werten (als Eintrittswerte) wurde die Gesamtberechnung wiederholt, und zwar solange, bis der Unterschied der nacheinander folgenden Werte der zu bestimmenden Parameter  $K_A$ ,  $A_0$  und  $a$  kleiner war als das Zehntausendstel ihrer Werte. Die gewonnenen Endwerte sind in Tabelle III zusammen mit den nach der Methode von Fuoss und Kraus berechneten Werten angeführt. Zur Berechnung der Assoziationskonstanten und Grenzmolleitfähigkeiten wurden die Werte der Molleitfähigkeiten nur bis zur Konzentration  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  genommen. Für höhere Konzentrationen ist das linearisierte, modifizierte Ostwaldsche Verdünnungsgesetz (siehe Gl. (7). Zit.<sup>1</sup>) bereits nicht mehr linear.

Für reines Aceton wurde namentlich beim Wert der Grenzmolleitfähigkeit die Übereinstimmung mit den Literaturangaben erreicht<sup>3</sup>. Die Werte der Assoziationskonstanten und Zwischenionenentfernungen sind etwas niedriger. Den Literaturwerten näher sind die durch die Zweiparameter-Methode von Fuoss und Kraus gewonnenen Ergebnisse.

Mit wachsendem Dimethylsulfoxidgehalt im Gemisch sinken die Assoziationskonstanten und Grenzmolleitfähigkeiten des Kaliumjodids ähnlich wie im Gemisch des Acetons mit Wasser. Die Zwischenionenentfernung im Assoziat  $a$  ändert sich mit Dimethylsulfoxidzugaben nicht und ist gleich 0,39 nm (Tab. III). Dies wird auch durch die Konstanz des Waldenschen Produkts bestätigt, das durch die Beziehung

$$A_0 \cdot \eta = \text{konst} (1/R^+ + 1/R^-) \quad (10)$$

gegeben ist, wo  $\eta$  die Lösungsmittelviskosität und  $R^+$  und  $R^-$  den Kationen- und Anionenhalbmesser bezeichnen.

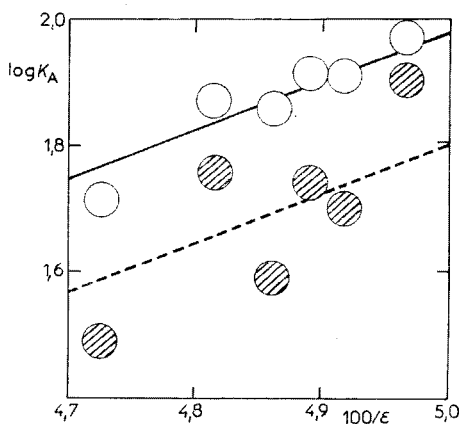


ABB. 1

Abhängigkeit des Logarithmus der Assoziationskonstanten  $K_A$  vom reziproken Wert der Relativpermittivität  $\epsilon$

Die nach Fuoss-Kraus berechneten Assoziationskonstanten (Gl. (7) in<sup>1</sup>)  $\circ$ , nach Fuoss-Onsager (Gl. (4) in dieser Arbeit)  $\bullet$ .

Die Abhängigkeit des Logarithmus der Assoziationskonstanten vom reziproken Wert der Relativpermittivität ist linear, und zwar sowohl für die Werte der mittels der Methode von Fuoss und Kraus gewonnenen Assoziationskonstanten als auch für die Werte aus der Dreiparametergleichung (4) (Abb. 1), auch wenn in diesem Fall die zufälligen Messungsfehler häufiger in Erscheinung treten. Aus dem Richtungskoeffizienten dieser linearen Abhängigkeit  $S$  wurde für die Werte der mittels der Methode von Fuoss und Kraus berechneten Assoziationskonstanten die Zwischenionentfernung  $a$  gewonnen.

$$S = \Delta \log K_A / \Delta 1/\epsilon = e^2 / 2,3ak_B T, \quad (11)$$

wo  $e$  die Elektronenladung und  $k_B$  die Boltzmannsche Konstante bedeuten.

Diese Berechnung setzt voraus, daß der Ausdruck für die Assoziationskonstante den Koeffizienten  $e^b$  enthält, wo  $b = S/\epsilon$ . Der aus dem Richtungskoeffizienten berechnete Parameterwert ist gleich 0,37 nm, der die Summe der kristallographischen Halbmesser beider Ionen (0,35) etwas übersteigt und in den Fehlergrenzen mit dem durch Analyse der Fuoss-Onsagerschen Leitfähigkeitsgleichung (4) gewonnenen Wert übereinstimmt.

#### NACHTRAG

Die für die Berechnung der Koeffizienten  $S$ ,  $E$  und  $J$  der Gleichung (4) verwendeten Beziehungen.

$$S = S_1 A_0 + S_2, \quad \text{wo} \quad S_1 = e^2 \alpha (10,25 \epsilon k_B T c^{1/2})^{-1}$$

$$S_2 = e F \alpha (3 \pi \eta c^{1/2})^{-1}$$

$$E = E_1 A_0 - E_2, \quad \text{wo} \quad E_1 = (\alpha ab)^2 (24c)^{-1}$$

$$E_2 = \alpha ab S_2 (16c^{1/2})^{-1}$$

$$J = J_1 A_0 + J_2, \quad \text{wo} \quad J_1 = (\alpha ab)^2 (12c)^{-1} (h(b) + 0,9074 + \ln(\alpha ac^{-1/2}))$$

$$J_2 = S_1 S_2 + 11 S_2 \alpha a (12c^{1/2})^{-1} -$$

$$- (\alpha ab S_2) (8c^{1/2})^{-1} (1,0170 + \ln(\alpha ac^{-1/2}))$$

$$h(b) = (2b^2 + 2b - 1) b^{-3}$$

$$b = e^2 (a \epsilon k_B T)^{-1}$$

$$\alpha^2 = \pi N e^2 c (125 \epsilon k_B T)^{-1}.$$

$N$  bezeichnet die Avogadro-Zahl, die übrigen Symbole wurden im Text erklärt.

## LITERATUR

1. Fischer O., Vrbová M., Zubalík Z.: diese Zeitschrift 40, 2733 (1975).
2. Janz G. J., Tait M. J.: Can. J. Chem. 45, 1101 (1967).
3. Janz G. J., Tomkins R. P. I.: *Nonaqueous Electrolytes Handbook*, S. 188. Academic Press, New York, London 1972.
4. Dippy J. F. J., Hughes S. R. C.: J. Chem. Soc. 1954, 953.
5. Walden P., Ulich H., Busch G.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 123, 429 (1926).
6. Reynolds M. B., Kraus C. A.: J. Amer. Chem. Soc. 70, 1709 (1948).
7. Savedoff L. G.: J. Amer. Chem. Soc. 88, 664 (1966).
8. Dippy J. F. J., Jenkins H. O., Page J. E.: J. Chem. Soc. 1939, 1386.
9. Evans D. F., Zawoyski C., Kay R. L.: J. Phys. Chem. 69, 3878 (1965).
10. Fuoss R. M., Kraus C. A.: J. Amer. Chem. Soc. 55, 476 (1933).
11. Shedlovsky T.: J. Franklin Inst. 225, 739 (1938); zitiert im Buch von Harned H. S., Owen B. B.: *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, S. 189, 2. Aus. Reinhold, New York 1954.
12. Fuoss R. M., Onsager L.: J. Phys. Chem. 61, 668 (1957).
13. Hughes S. R. C., White S. H.: J. Chem. Soc. A 1966, 1216.
14. Brookes H. C., Hotz M. C. B., Spong A. H.: J. Chem. Soc. (A) 1971, 2410.
15. Kounková L., Komenda J., Haderka S.: Chem. Listy 68, 189 (1974).
16. Kay R. L.: J. Amer. Chem. Soc. 82, 2099 (1960).

Übersetzt von K. Grundfest.