

CHROM. 8210

IONENÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEITEN GEMISCHTER CYANTHIOCYANATOCHROMATE(III) IN WASSER UND ACETONITRIL

E. BLASIUS und H. AUGUSTIN

Fachrichtung Anorganische Analytik und Radiochemie der Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen am 27. Januar 1975)

SUMMARY

Ionic mobilities of a mixture of cyanothiocyanatochromates(III) in water and acetonitrile

The ionic mobilities of a mixture of cyanothiocyanatochromates(III) in water and acetonitrile are reported. Differences of about 3-6% are observed in acetonitrile at 25°. The temperature coefficients of the two hexapseudohalogenochromates(III) in water, determined at 3 and 2°, are 2.2 and 2.6 %/°C respectively. They both form ion pairs of the same stability with the potassium ion in water. In acetonitrile, however, the potassium salts containing more cyanide show a greater tendency to associate.

EINLEITUNG

Das System der gemischten Cyanthiocyanatochromate(III), $[\text{Cr}(\text{CN})_x(\text{NCS})_{6-x}]^{3-}$, $x = 0$ bis 6, einschliesslich der Stereoisomeren, ist bereits eingehend untersucht worden¹⁻⁴: Die Umkehr der Ionenbeweglichkeiten der Komplexionen bei der Hochspannung-ionophorese in Acetonitril gegenüber der in Wasser^{2,5} sollte auf unterschiedliche Bildung von Ionenassoziaten zurückzuführen sein. Aus den Spektren⁴ und der bisher untersuchten Hydrolysekinetik⁶ lassen sich jedoch keine Aussagen über Ionenpaarbildung machen. Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit bei geringen Konzentrationen sind dagegen Ionenassoziate zumindest qualitativ nachzuweisen^{7,8}.

Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der Ionenäquivalentleitfähigkeit in Wasser und Acetonitril durch Messung der Abhängigkeit $\lambda_c = f(\sqrt{c})$ an einigen präparativ leicht zugänglichen Komplexionen obiger Reihe. In Wasser wird bei zwei verschiedenen, nahe beieinander liegenden Temperaturen gemessen, um den Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten zu erhalten. Dieser ist im Hinblick auf die Ionophorese im Temperaturgradienten^{5,9} von Wichtigkeit.

HANDELSÜBLICHE CHEMIKALIEN UND GERÄTE

Darstellung und Reinigung der Komplexe sind bereits beschrieben³. Von

Merck (Darmstadt, B.R.D.) wurde KCl suprapur bezogen; die übrigen Chemikalien wurden als p.a. Präparate geliefert. Acetonitril p.a. war von Schuchardt (München, B.R.D.).

Gefriertrocknung¹⁰ fand statt mit einem Pumpstand (Leybold-Heraeus, Köln-Bayental, B.R.D.), bestehend aus Gasballastpumpe Trivac D 1 und Öldiffusionspumpe Leybodiff 301.

Die Kontrolle der spezifischen Leitfähigkeit des verwendeten Leitfähigkeitswassers bzw. des Destillats bei der Acetonitrilreinigung wurde durchgeführt mit einem Leitfähigkeitsmesser LBR (WTW Wissenschaftliche Technische Werkstätten, Weilheim, B.R.D.) und die Messung der Äquivalentleitfähigkeit in Wasser und Acetonitril mit einer Leitfähigkeitsmessbrücke LR 4 mit der Wechselstromfrequenz 50 Hz (Laborbedarf, Saarbrücken, B.R.D.)¹¹.

LEITFÄHIGKEITSMESSAPPARATUR

Eine eigens für Leitfähigkeitsmessungen in hoher Verdünnung entwickelte Messzelle hat den Aufbau nach Fig. 1.

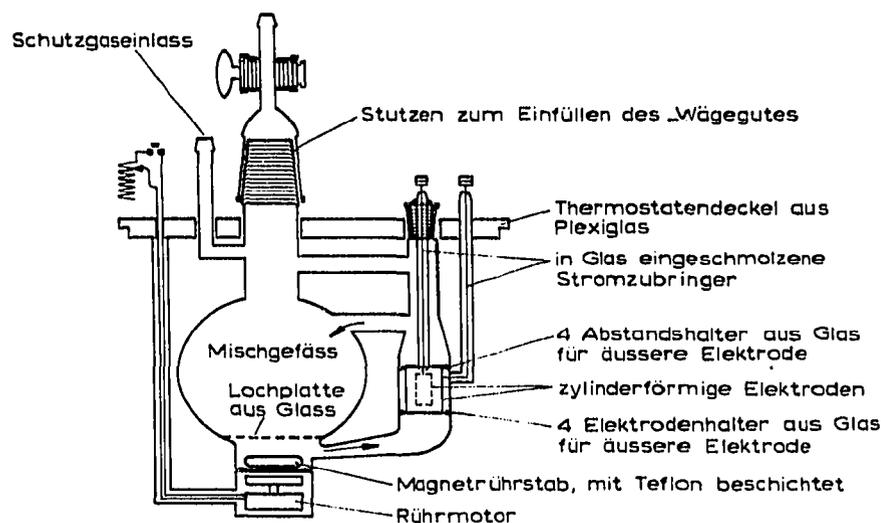


Fig. 1. Leitfähigkeitsmesszelle.

Als Elektroden dienen zwei Zylinder^{12,13} aus Platiniridiumlegierung mit 10% Iridium. Diese Elektrodenform schaltet erstens den bei hohen Widerständen auftretenden Parkereffekt weitgehend aus und erübrigt zweitens, wenn der äussere Zylinder bei geeigneten Messbrücken auf Massepotential gelegt wird, eine umständliche Abschirmung des Elektrodengefässes. Die Elektroden sind mit einer Lösung von 2% PtCl_4 in 2 M HCl leicht zu platinieren, auf den einander zugewandten Seiten mittelgrau, auf den Rückseiten hellgrau. Sie befinden sich in dem Schenkel des Mischgefässes. Die äussere Elektrode sitzt auf vier Glashaltern, die innere ist an einen

Kernschliff (Normschliff, 14.5 mm Durchmesser) angeschmolzen. Schliff und Hülse sind mit einer eingebrannten Markierung versehen, so dass die Stellung der inneren gegenüber der äusseren Elektrode kontrollierbar ist. Die Konstanz der Zellenkonstanten wird ausserdem durch vier Abstandshalter aus Glas garantiert, die für gleichbleibende Stellung der äusseren Elektrode sorgen.

Zur Durchmischung des Zelleninhaltes dient der auf dem Boden des Mischgefässes befindliche PTFE-überzogene Magnetrührstab. Der Motor (RE-36, Mabuchi Motors, Tokio, Japan) wird von einem Niederspannungsgenerator (Nr. 07475.1, Phywe, Göttingen, B.R.D.) gespeist. Eine Lochplatte aus Glas bewirkt, dass die durch die Öffnung (Normschliff, 29.0 mm Durchmesser) eingebrachten Wägegefässe aus Quarz nicht den gleichmässigen Lauf des Rührstabes stören. Die Spannung des Niederspannungsgenerators wird mit einer Kohlräuschtrommel (Ruhstrat, Göttingen, B.R.D.) von 2–6 V geregelt. Das Füllvolumen beträgt 420–490 ml Lösung, die unter Schutzgas gehalten werden kann.

Die ganze Anordnung hängt fest im Deckel des Thermostaten. Bei der Mess-temperatur von 25° kann bei Raumtemperaturen < 25° an solchen Stellen der Messzelle Lösungsmittel kondensieren, die nicht von der Thermostatenflüssigkeit (Wasser) umspült sind. Dies verhindert ein Heizdraht aus Nickel, der mit 5 V Gleichstrom gespeist wird.

Bei allen Messungen wird unter Schutzgas gearbeitet. Hierzu wird Reinststickstoff aus der Bombe über Schwefelsäure, Calciumchlorid und Blaugel geleitet und bei Messtemperatur in einer Waschflasche im Thermostaten mit dem entsprechenden Lösungsmittel gesättigt.

Zum Konstanthalten der Messtemperatur wird ein selbstgebauter Thermostat (eine Weiterentwicklung eines bereits beschriebenen Gerätes¹⁴) eingesetzt. Amtlich geeichte Kalorimeterthermometer für die Bereiche 0–10° und 20–30°-Einteilung (Brand, Wertheim, B.R.D.) dienen zur Kontrolle während der Messung. Die periodischen Schwankungen um den Temperatursollwert betragen bei 25° nur $\pm 0.005^\circ$. Der Mittelwert schwankt um $\pm 0.0005^\circ$. Beide Angaben beziehen sich auf eine Raumtemperaturschwankung von $\pm 1^\circ$.

Messungen in Wasser

Man füllt die Messzelle mit heisser Chromschwefelsäure, lässt mehrere Stunden stehen, spült mehrfach mit bidestilliertem Wasser (Bidestillierapparat, Heraeus, Hanau, B.R.D.), dann mehrfach mit p.a.-Methanol nach und trocknet im Stickstoffstrom. Die vorgesehene Menge Leitfähigkeitswasser wird 20–24 h vor Beginn der Messreihe mit einer Wägebürette (mit PTFE-Küken, 550–600 ml Inhalt) unter Stickstoff eingefüllt.

Messungen in Acetonitril

Die Messzelle wäscht man mehrfach mit hochgereinigtem Acetonitril, lässt sie 24 h mit Acetonitril gefüllt stehen, trocknet im Stickstoffstrom und füllt 20–24 h vor Beginn der Messreihe mit der Wägebürette unter Stickstoff mit Acetonitril.

Zellenkonstante

Die Zellenkonstante A ist in dem verwendeten Konzentrationsbereich von der

Konzentration unabhängig und wird mit wässrigen KCl-Lösungen zu $0.03941 \pm 0.00015 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt:

$$A = \frac{A_c \cdot c \cdot 10^{-3}}{L} \quad (1)$$

wobei

A = Zellenkonstante, cm^{-1}

c = Konzentration, Mol/l

$L = L_{\text{exp}} - L_{\text{H}_2\text{O}} =$ Leitwert der KCl-Lösungen der Konzentration c unter Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit des verwendeten Leitfähigkeitswassers, Ω^{-1}

und

$$A_c = 149.93 - 94.65 \cdot c^{1/2} + 58.74 \cdot c \cdot \log c + 198.4 \cdot c, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \quad (2)$$

bei 25° (Lit. 15).

Es werden zwei Reihen von Messungen durchgeführt: Bei Messreihe a werden die KCl-Mengen in Quarzschiffchen eingewogen und über den Einfüllstutzen der Messzelle mit einer Pinzette unter Schutzgas eingeschleust. Bei Messreihe b werden die KCl-Mengen aus einer vorthermostatisierten Stammlösung von $0.220 \text{ Mol}/1000 \text{ g}$ Lösung unter Schutzgas in die Messzelle pipettiert. Der Pipetteninhalt wird durch mehrmaliges Auswägen mit reinem Wasser zu $1.010 \pm 0.003 \text{ ml}$ bestimmt. Zur Herstellung der Stammlösung wird ein 100 ml -Messkolben wie die Messzelle gereinigt und mit Leitfähigkeitswasser gefüllt mindestens 20 h stehengelassen. Nach Einbringen der abgewogenen Menge an KCl in den vorher entleerten Kolben wird unter Stickstoff das Leitfähigkeitswasser eingefüllt.

Die Konzentration der jeweiligen Messlösung ergibt sich zu¹⁶:

$$c = w \cdot \rho_0 + w^2 \cdot \gamma \cdot \rho_0 \quad (3)$$

wobei

$\rho_0 = 0.997074 =$ Dichte des reinen Lösungsmittels

$\gamma = 0.074 =$ Proportionalitätsfaktor

und

$$w = \frac{a/74.555}{G + a} \cdot 10^{-3} \text{ bei Messreihe a} \quad (4)$$

und

$$w = m \cdot \frac{x}{G + x} \text{ bei Messreihe b (Lit. 17)} \quad (5)$$

wobei

$a =$ Masse an KCl, g

$m =$ Konzentration der Stammlösung, Mol/kg Lösung

$G =$ Masse an Lösungsmittel, g

$x =$ Masse an Stammlösung, g

Das Wasser stammt aus einer nach dem Mischbettverfahren arbeitenden Ionenaustauschersäule. Mit einer Wägebürette von $550\text{--}600 \text{ ml}$ Inhalt wird es $20\text{--}24 \text{ h}$

vor Messbeginn unter Schutzgas in die Zelle gegeben. KCl (suprapur) trocknet man 24 h bei 500° in einem Quarzreagenzglas unter Stickstoff.

Die Messwerte mit den daraus berechneten Zellenkonstanten sind in Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I

LEITFÄHIGKEITSDATEN WÄSSRIGER KCl-LÖSUNGEN BEI 25° ZUR BESTIMMUNG DER ZELLENKONSTANTEN A

$L_{H_2O} = 5580 \cdot 10^8$ (a) und $7460 \cdot 10^8$ [Ω^{-1}] (b).

Messreihe	$c \cdot 10^4$ (Mol/l)	Λ_c ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$)	$L \cdot 10^6$ (Ω^{-1})	A (cm^{-1})
a	4.741	147.87	1 773.5	0.03953
a	6.381	147.55	2 395.0	0.03931
b	10.197	146.87	3 792.3	0.03949
a	13.341	146.50	4 949.2	0.03952
b	20.344	145.62	7 545.1	0.03926
b	30.440	144.68	11 186.1	0.03937

Mittelwert $A = 0.03941 \pm 0.00015$ (cm^{-1})

IONENÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEITEN

Die schrittweise Konzentrationserhöhung in der Messzelle erfolgt bei allen Messungen durch Einpipettieren einer Stammlösung. Für die Konzentrationsberechnung der jeweiligen Messlösung über Gleichung 3 und 5 wird die Dichte des reinen Lösungsmittels eingesetzt, den Ausdruck $w^2 \cdot \gamma \cdot \rho_0$ in Gleichung 3 berücksichtigt man nicht¹⁸.

Die Messbedingungen sind in Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

MESSBEDINGUNGEN ZUR BESTIMMUNG DER IONENÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEITEN IN WASSER UND ACETONITRIL

	$K_3[Cr(CN)_6]$, $KSCN$, $K_3[Cr(NCS)_6]$ in Wasser bei 3 und 2°	$KSCN$, $K_3[Cr(CN)_x(NCS)_{6-x}]$, $x = 0-4$, in Acetonitril bei 25°
Dichte des Lösungsmittels	0,999964 und 0,999940 ¹⁹	0,776578 ²⁰
Leitwert des Lösungsmittels, $L \cdot 10^8$ (Ω^{-1})	2201–3186	640–1301
Anfangsvolumen in der Messzelle (ml)	458–492	430–490
Konzentration der Stammlösung (mequiv./l)	69.17–80.35	66.76–135.6

Reine Lösungsmittel

Bei Wasser entfällt eine spezielle Lösungsmittelreinigung. Das verwendete Leitfähigkeitswasser wird aus Quarzglas bidestilliert, unter Stickstoff abgekühlt und im Erlenmeyerkolben aus Quarzglas aufbewahrt. Das käufliche Acetonitril kocht man über P_4O_{10} in einem 2 l-Kolben 10 h am Rückfluss unter Einleiten von Stickstoff. Anschliessend wird mit Stickstoff in einen zweiten Kolben gedrückt, dann noch 5 h

am Rückfluss unter Stickstoff über CaH_2 gekocht und über eine 30 cm lange Vigreuxkolonne unter Stickstoff destilliert. Eine im Destillatablauf angebrachte Leitfähigkeitsmesszelle zeigt den Leitwert des Destillats an. Der an einer ausgezogenen Glasspitze abreissende Destillattropfen gerät direkt zwischen die beiden Elektroden. Die Zellenkonstante wird durch abtropfende, wässrige $10^{-3} M$ KCl-Lösung der Äquivalentleitfähigkeit 146.95 (bei 25°) bestimmt²¹. Der Mittelwert aus fünf Messungen ergibt sich zu $A = 0.14$ (cm^{-1}). Die Fraktionen mit der spezifischen Leitfähigkeit von $\leq 8 \cdot 10^{-9}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) werden in 1 l- bzw. 2 l-Kolben gesammelt und unter Stickstoff aufbewahrt.

Stammlösungen

Die Messkolben (für KSCN 100 ml, für die Komplexsalze 10 ml) werden wie die Messzelle gereinigt. Auch hier lässt man sie 20–24 h mit Lösungsmittel gefüllt stehen. Nach Entleeren gibt man die trockenen Salze ein. KSCN wird 24 h bei 110° im Stickstoffstrom, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ im Exsikkator getrocknet und in den Messkolben eingewogen. Dann wird mit Stickstoff gespült. Die bei der Säulenchromatographie anfallenden Acetonitrillösungen der Komplexsalze³ werden gefriergetrocknet. Die Hochvakuumanlage flutet man vor dem Öffnen mit Stickstoff, überführt die trockenen Komplexsalze sehr rasch in die Messkolben und spült wieder mit Stickstoff. Nach 30 min Spülen drückt man das saubere Lösungsmittel aus dem jeweiligen Vorratsgefäß in die Messkolben.

Pipettieren

Nach Einfüllen des Lösungsmittels in die Messzelle dauert es etwa 20–24 h bis der Leitwert bis auf 0.1% konstant wird. Dann entnimmt man mit einer vorthermostatisierten Pipette aus der thermostatisierten Stammlösung 1 ml und drückt diese Lösung mit Schutzgas in die Messzelle. Durch zehnmaliges Wägen mit reinem Lösungsmittel bei Messtemperatur wird der Pipetteninhalt bestimmt. Der Mittelwert, auf Volumen umgerechnet, ergibt sich bei beiden Lösungsmitteln zu 1.010 ml mit einer maximalen Standardabweichung von ± 0.002 ml.

Konzentrationen der Stammlösungen

Die Konzentration der KSCN-Stammlösung ergibt sich aus der Einwaage an trockenem Salz. Bei den Stammlösungen der Komplexe entnimmt man zweimal die gleiche Menge von 1 ml. Soweit vorhanden, dampft man Acetonitril ab und füllt mit Wasser auf 50 ml auf; sodann entnimmt man je vier Proben zu 10 ml. Jede dieser acht Proben oxidiert man und bestimmt den Chromgehalt photometrisch³. Die Standardabweichung des Mittelwertes und der Variationskoeffizient werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet²². Dieser liegt in allen Fällen zwischen 0.2 und 0.4 Rel.-%.

Messreihen

Für jede Substanz werden zwei Reihen von Messungen (a und b) vorgenommen. Die Messwerte korrigiert man um die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels.

Aus den korrigierten Leitwerten L werden mit der Zellenkonstante A und der Konzentration c über Gleichung 1 die Äquivalentleitfähigkeiten Λ_c berechnet.

Auswertung

Die Wertepaare Λ_c und $c^{1/2}$ innerhalb einer Messreihe werden nach dem Onsagerschen Grenzgesetz ausgewertet:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - S \cdot c^{1/2} \quad (6)$$

Der Achsenabschnitt Λ_0 , die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, und die Steigung S der Bestgeraden mit den entsprechenden Standardabweichungen werden durch lineare Ausgleichsrechnung²³ bestimmt.

Messungen in Wasser bei 3 und 2°

Der Temperaturkoeffizient der Ionenäquivalentleitfähigkeit von $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ in Wasser liegt in der gleichen Größenordnung wie der von SCN^- . Die Messwerte Λ_c und $c^{1/2}$ sind mit den berechneten Bestgeraden in Fig. 2 eingetragen.

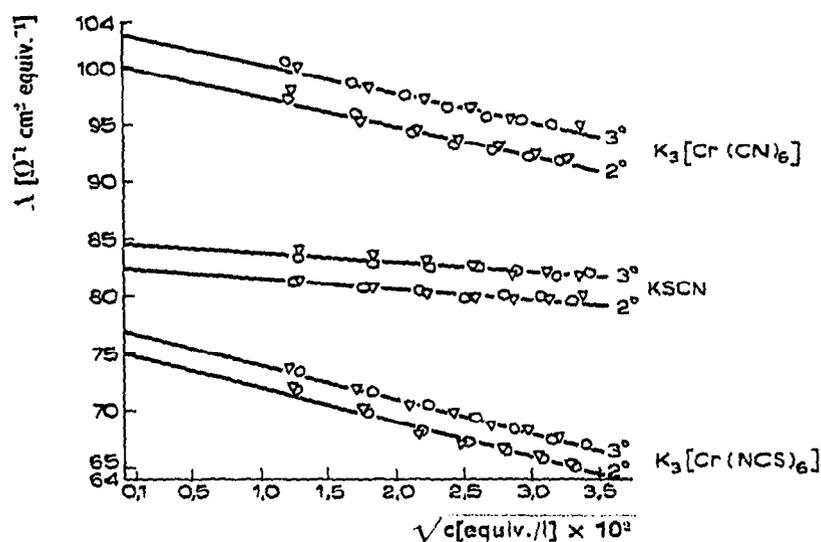


Fig. 2. Äquivalentleitfähigkeiten in Wasser. Δ und \circ , Messwerte aus zwei verschiedenen Messreihen.

Die beiden ersten Wertepaare der Komplexe werden bei der Berechnung der Bestgeraden nicht berücksichtigt. Die Standardabweichung s_K von Λ_0 ist dann immer $s_K \leq 0.6$.

Die Ionenäquivalentleitfähigkeiten der Anionen erhält man durch Subtraktion der Ionenäquivalentleitfähigkeit des K^+ -Ions von der gemessenen Äquivalentleitfähigkeit. Der Wert für 3 und 2° ist in der Literatur jedoch nicht erwähnt, somit muss aus den bekannten Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei 0, 18 und 25° (Lit. 24) quadratisch interpoliert werden. Die interpolierten Werte sind 44.3 bzw. 43.0 bei 3 bzw. 2°. Die daraus resultierenden Ionenäquivalentleitfähigkeiten sind zusammen mit den Äquivalentleitfähigkeiten und dem Temperaturkoeffizienten α in Tabelle III eingetragen.

TABELLE III

ÄQUIVALENT- UND IONENÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEITEN [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv.}^{-1}$] IN WASSER

Elektrolyt	t [$^{\circ}\text{C}$]	Λ_0	Λ_0^{Anton}	$\alpha = \frac{\Lambda \Lambda_0^{\text{Anton}}}{\Lambda_0^{\text{Anton}} \Lambda t}$
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	3	102.9	58.6	0.0263
	2	100.1	57.1	
KSCN	3	84.6	40.3	0.0202
	2	82.5	39.5	
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	3	76.9	32.6	0.0219
	2	74.9	31.9	

Messungen in Acetonitril bei 25°

Der relative Unterschied in den Ionenäquivalentleitfähigkeiten beträgt 3.3–6.5%. Die Messwerte Λ_c und $c^{1/2}$ sind mit den berechneten Bestgeraden in Fig. 3 eingetragen.

Die ersten Wertepaare der Kurven 4–6 und die letzten Werte der Kurven 2, 3 und 6 werden bei der Berechnung der jeweiligen Bestgerade nicht berücksichtigt. Damit ist die Standardabweichung von Λ_0 immer $s_K \leq 1.4$.

Die berechneten Λ_0 -Werte (Achsenabschnitt der Bestgeraden) sind in Tabelle IV eingetragen.

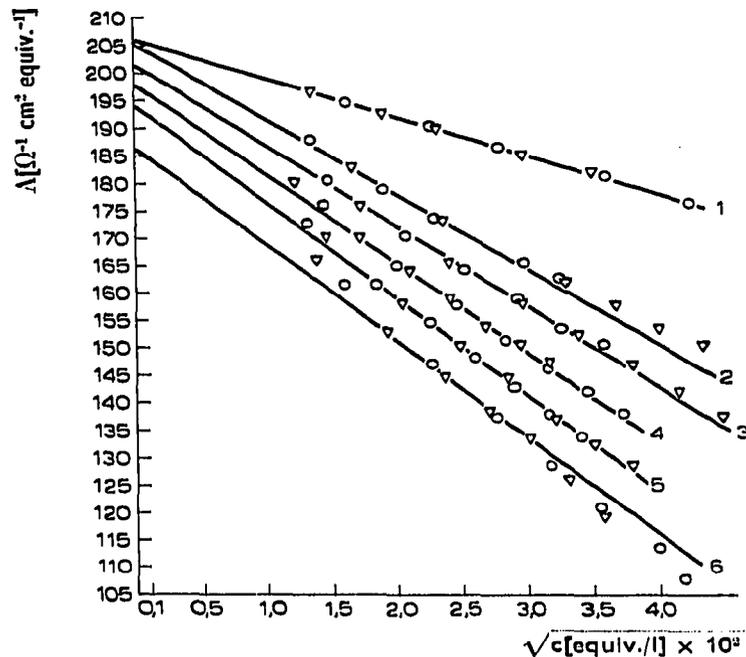


Fig. 3. Äquivalentleitfähigkeiten in Acetonitril bei 25°. Δ und \circ , Messwerte aus zwei verschiedenen Messreihen. 1 = KSCN; 2 = $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$; 3 = $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})(\text{NCS})_5]$; 4 = *trans*- $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{NCS})_4]$; 5 = *trans*- $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{NCS})_3]$; 6 = *trans*- $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{NCS})_2]$.

TABELLE IV

ÄQUIVALENT- UND IONENÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv.}^{-1}$] IN ACETONITRIL BEI 25°

Elektrolyt	Λ_0	Λ_0^{Anion}	Relativer Unterschied (%)
KSCN	206.0	122.6	—
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	205.4	122.0	0
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})(\text{NCS})_5]$	201.5	118.1	3.30
<i>trans</i> - $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{NCS})_4]$	198.1	114.7	2.96
<i>trans</i> - $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{NCS})_3]$	194.2	110.8	3.52
<i>trans</i> - $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{NCS})_2]$	187.4	104.0	6.54

Zur Ermittlung der Ionenäquivalentleitfähigkeit des Anions wird die Ionenäquivalentleitfähigkeit des K^+ -Ions, $\Lambda_0^{\text{K}^+} = 83.4$ (Lit. 8) von der gemessenen Äquivalentleitfähigkeit subtrahiert.

Die Werte in der letzten Spalte ergeben sich aus der Differenz der Ionenäquivalentleitfähigkeiten zweier benachbarter Komplexionen mal 100 dividiert durch die Ionenäquivalentleitfähigkeit des cyanidreicheren Komplexions.

DISKUSSION

Die angegebenen Ionenäquivalentleitfähigkeiten der Komplexanionen in Acetonitril gehen auf die Messung der Äquivalentleitfähigkeiten der Kaliumsalze zurück. Diese sind in reiner Form am besten säulenchromatographisch zu isolieren. Die Säulentrennungen werden aus Gründen der Kostenersparnis nicht mit hochgereinigtem Acetonitril unter Stickstoff, sondern mit käuflichem p.a.-Acetonitril durchgeführt. Zur Elution der cyanidreicheren Komplexe von der Säule wird bidestilliertes Wasser zugesetzt. Verunreinigungen stammen also nur aus dem verwendeten Acetonitril. Sie werden durch Gefriertrocknung zusammen mit dem Lösungsmittel verflüchtigt.

Die Einwaage fester Substanzen zur schrittweisen Konzentrationserhöhung in der Messzelle ist genauer als das Pipettieren von 1 ml-Proben. Hierzu eignen sich jedoch nicht die hygroskopischen K^+ -Salze.

Die benutzte Messbrücke arbeitet nur mit 50 Hz, weshalb die Elektroden leicht platinisiert sind. Während der immer in die Messung eingehende Elektrodenwiderstand dadurch gering ist, können in sehr verdünnten Lösungen Konzentrationsänderungen an den Elektrodenoberflächen auftreten. Bei den meisten Komplexanionen liegen die Leitfähigkeiten bei den geringsten Konzentrationen zu hoch, das heisst, Ionen werden am Platinrohr adsorbiert. Diese Werte werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Ein Literaturwert²⁵ für die Äquivalentleitfähigkeit von KSCN in Acetonitril bei 25° ist 209.1. Gemessen wird hier 206.0. Werte in Wasser als Lösungsmittel sind in der Literatur für 3 und 2° nicht zu finden.

Der Variationskoeffizient bei der Konzentrationsbestimmung beträgt zwischen 0.2 und 0.4 Rel.-%, der von der Zellenkonstanten 0.4 Rel.-%. Somit kommt eine Auswertung der vollständigen Leitfähigkeitsgleichung mittels graphischer oder numerischer Iterationsverfahren nicht in Frage. Daher wird für den linearen Teil der Messpunkte die Gültigkeit des Onsagergrenzgesetzes vorausgesetzt und die Bestgerade

durch lineare Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Folgende qualitative Aussagen sind möglich.

Wasser als Lösungsmittel

In Wasser ist die Steigung der berechneten Bestgeraden beider Grenzkomplexe praktisch gleich. Daher besteht bei beiden in gleicher Grössenordnung nur eine ganz leichte Tendenz zur Ionenpaarbildung⁸.

Acetonitril als Lösungsmittel

Die Steigung der berechneten Bestgeraden wächst mit zunehmendem Cyanidgehalt der Komplexe. Die Kurve $\lambda_c = f(c^{1/2})$ ist im Bereich höherer Konzentrationen bei $K_3[Cr(NCS)_6]$ leicht nach oben gekrümmt. Diese Tatsachen bedeuten⁸, dass mit steigendem Cyanidgehalt der Komplexe die Tendenz zur Ionenpaarbildung steigt, wogegen $K_3[Cr(NCS)_6]$ praktisch völlig in K^+ und das Komplexanion dissoziiert ist.

Die grössere Ionenäquivalentleitfähigkeit des $[Cr(CN)_6]^{3-}$ gegenüber $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ in Wasser und damit die grössere Ionenbeweglichkeit auf einem nicht-adsorbierenden Träger, z.B. Papier, stimmt mit der Theorie überein. $[Cr(CN)_6]^{3-}$ mit dem kleineren Molekulargewicht wandert am schnellsten. Hinzu kommt, dass $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ hydratisiert ist. Beim Kristallisieren aus wässriger Lösung erhält man $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4 H_2O$. Dagegen wird der entsprechende Hexacyanokomplex ohne Kristallwasser ausgeschieden.

Bei der Ionophorese in Acetonitril sind die cyanidreicheren Komplexanionen langsamer als die thiocyanatreichen, in Wasser sind sie schneller⁵. Dies lässt sich auf die in Acetonitril geringere Primärdissoziation der cyanidreicheren Kaliumcyanothiocyanatochromate(III) zurückführen. Entsprechendes gilt beispielsweise auch für das Paar $K_2[OsCl_6] - K_2[OsBr_6]$ in Wasser bzw. flüssigem Ammoniak²⁶.

DANK

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 52 "Analytik" durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Messung der Ionenäquivalentleitfähigkeiten von gemischten Cyanothiocyanatochromaten(III) in Wasser und Acetonitril berichtet. Die Unterschiede betragen in Acetonitril bei 25° rund 3–6%. Der Temperaturkoeffizient der beiden Hexapseudohalogenochromate(III) in Wasser, gemessen bei 3 und 2°, ist 2.2 bzw. 2.6 %/°C. Die Assoziationstendenz der Kaliumsalze beider Komplexe ist in Wasser praktisch von gleicher Grössenordnung. Dagegen wird eine stärkere Assoziationstendenz der cyanidreicheren Kaliumsalze in Acetonitril festgestellt.

LITERATUR

- 1 E. Blasius, H. Augustin und U. Wenzel, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 520.
- 2 E. Blasius, H. Augustin und U. Wenzel, *J. Chromatogr.*, 50 (1970) 319.
- 3 E. Blasius und H. Augustin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

- 4 E. Blasius und H. Augustin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 5 E. Blasius, H. Augustin und G. Klemm, *J. Chromatogr.*, 108 (1975) 53.
- 6 E. Blasius, H. Augustin und T. Ehrhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 7 J. Barthel, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 253.
- 8 A. Harkness und H. M. Daggett, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 1215.
- 9 E. Blasius und H. Augustin, *J. Chromatogr.*, 73 (1972) 298.
- 10 J. P. Nadler, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1973.
- 11 W. Walisch und J. Barthel, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 34 (1962) 38.
- 12 J. C. Nichol und R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 696.
- 13 H. Schindlbauer und A. Höning, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 68 (1964) 597.
- 14 F. Becker und W. Walisch, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 34 (1962) 369.
- 15 J. E. Lind, J. J. Zwolenik und R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1557.
- 16 Y. Chin und R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3123.
- 17 J. Barthel und G. Schwitzgebel, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 54 (1967) 173.
- 18 J. Barthel und G. Schwitzgebel, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 54 (1967) 181.
- 19 D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Bd. I, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1967.
- 20 J. Barthel und H. Gores, Privatmitteilung.
- 21 G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1966.
- 22 E. Kreyszig, *Statistische Methoden und ihre Anwendung*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1967.
- 23 K. Eckschlager, *Fehler bei chemischen Analysen*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig, 1965.
- 24 A. F. Trotmann-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Braunschweig, 1973.
- 25 M. L. Klaar, *Dissertation*, Technische Universität, Berlin, 1959.
- 26 W. Preetz, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 11 (1969) 375.