

Die Bildungskonstanten der Wasserstoff—Fluor-Komplexe in konzentrierten Salzlösungen

(Messungen mit der Lanthanfluorid-Membranelektrode)

Von

K. Kleboth

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Februar 1970)

Die Bildungskonstanten von HF und HF_2^- in NaClO_4 -Medien wurden aus Messungen mit einer Chinhydrone- und einer LaF_3 -Membranelektrode bestimmt. Die Bildungskonstanten bei den Ionenstärken 1-, 2-, 3- und 4M werden mit Hilfe eines *Debye—Hückel*-Ansatzes als Funktion der Ionenstärke dargestellt. Durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung werden die thermodynamischen Bildungskonstanten bei 25° C erhalten. Die mit Hilfe der Chinhydronelektrode und der LaF_3 -Membranelektrode erhaltenen Ergebnisse werden verglichen und kritisch gewertet.

Stability Constants of Hydrogen Fluorides in Concentrated Salt Media; Measurements with a LaF_3 -Membrane Electrode

Formation constants of HF and HF_2^- in NaClO_4 media were determined from measurements with a quinhydrone and a LaF_3 -membrane electrode. The formation constants at 1, 2, 3, and 4 M ionic strength are presented as a function of the ionic strength through a *Debye—Hückel* approximation. Extrapolation to infinite dilution gives the thermodynamic stability constants at 25° C. The results obtained from measurements with a quinhydrone and a LaF_3 -membrane electrode are compared and critically evaluated.

Die LaF_3 -Membranelektrode¹ vereinfacht die direkte Messung der Fluoridkonzentration bzw. -aktivität und damit die Untersuchung auch komplizierterer Fluorokomplexgleichgewichte².

¹ M. S. Frant und J. W. Ross, Jr., Science **154**, 1553 (1966).

² E. W. Baumann, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3155 (1969).

Die Abhängigkeit des Potentials der Elektrode von der Fluoridkonzentration wurde mehrfach überprüft^{3, 4}. In sauren Medien implizieren solche Untersuchungen die Bestimmung der Bildungskonstanten von HF und HF₂⁻, die mit F⁻ im Gleichgewicht stehen. Diese Konstanten wurden daher in verschiedenen Ionenmedien bis zu einer Ionenstärke von maximal 1M wiederholt bestimmt^{2, 3, 4, 5}.

Da die Messung von Fluorokomplexgleichgewichten häufig in Ionenmedien mit noch höherer Ionenstärke vorgenommen werden muß, war eine Ausdehnung der Untersuchungen über das Verhalten der LaF₃-Elektrode auf solche Lösungen mit gleichzeitiger Bestimmung der Bildungskonstanten von HF und HF₂⁻ und deren Darstellung als Funktion der Ionenstärke wünschenswert. Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf die bei weitem am häufigsten verwendeten NaClO₄-Medien.

Die thermodynamische Bildungskonstante K_a und die stöchiometrische Bildungskonstante K_c von HF sind durch

$$K_a = K_c \cdot \frac{f_{\text{HF}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{F}^-} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (1a)$$

bzw.

$$\log K_c = \log K_a + \log (f_{\text{F}^-} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}) - \log f_{\text{HF}} - \log f_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1b)$$

miteinander verknüpft. Solange die Konzentration der reagierenden Teilchen gegenüber der Gesamtkonzentration vernachlässigbar klein ist, bleiben in Ionenmedien konstanter Ionenstärken die Aktivitätskoeffizienten konstant⁶. Unter diesen Bedingungen erhält man aus potentiometrischen Messungen die Konzentrationen und daraus die Konstanten K_c .

Sowohl $\log f_{\text{H}_2\text{O}}$ als auch $\log f_{\text{HF}}$ kann man nach *Robinson* und *Stokes*⁷ bzw. *Debye* und *McAuley*⁸ als lineare Funktionen der Neutralsalzkonzentration (= Ionenstärke J bei NaClO₄) darstellen:

$$\log f_{\text{H}_2\text{O}} = -aJ \quad (2)$$

$$\log f_{\text{HF}} = -bJ \quad (3)$$

Wendet man auf das HF—NaClO₄-Gemisch die sogenannte *Harnedsche Regel*⁹ an, so gilt unter Berücksichtigung von $c_{\text{HF}} \ll c_{\text{NaClO}_4}$

$$\log f_{\pm \text{HF}} = \log f_{\pm \text{HF}(\text{rein})} - \alpha J \quad (4)$$

³ R. E. Mesmer, Anal. Chem. **40**, 443 (1968).

⁴ K. Srinivasan und G. A. Rechnitz, Anal. Chem. **40**, 509 (1968).

⁵ N. E. Vanderborgh, Talanta **15**, 1009 (1968).

⁶ G. Biedermann und L. G. Sillén, Arkiv Kemi **5**, 425 (1953).

⁷ R. A. Robinson und R. H. Stokes, Trans. Farad. Soc. **45**, 6121 (1949).

⁸ P. Debye und J. McAuley, Physik. Z. **26**, 22 (1925).

⁹ H. S. Harned, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 326 (1926).

$(f_{\pm \text{HF}} = \sqrt{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{F}^-}}$: mittlerer Aktivitätskoeffizient der Ionen im Ionenmedium der Stärke J ;

$f_{\pm \text{HF (rein)}}$: mittlerer Aktivitätskoeffizient der Ionen in reiner HF der Konzentration J und — hypothetischer — völliger Dissoziation;

α : von der Art des Ionenmediums abhängige Konstante).

$\log f_{\pm \text{HF (rein)}}$ läßt sich über einen weiten Konzentrationsbereich durch

$$\log f_{\pm \text{HF (rein)}} = - \frac{A\sqrt{J}}{1 + \alpha B\sqrt{J}} + CJ \quad (5)$$

ausgezeichnet wiedergeben¹⁰, worin A und B die Konstanten der Debye—Hückel-Gleichung (25° : $A = 0,509$, $B = 0,328$) bedeuten. Zusammenfassend erhält man daher

$$\log K_c = \log K_a - \frac{2A\sqrt{J}}{1 + \alpha B\sqrt{J}} + C'J. \quad (1c)$$

Wegen (5) wird das zweite Glied in (1c) hauptsächlich von der Art der Säure (HF) bestimmt, während das in J lineare dritte Glied nach (4) den spezifischen Einfluß des Ionenmediums widerspiegelt¹¹. Bei kleinen Ionenstärken ($\sqrt{J} \gg J$) wird daher der Verlauf der Funktion $\log K_c - J$ unabhängig von der Art des Ionenmediums sein, während bei großen Ionenstärken die charakteristischen Eigenschaften des Ionenmediums in den Vordergrund treten werden.

Wird die H^+ -Ionenkonzentration durch eine H^+ -empfindliche Elektrode (z. B. Chínhydronelktrode), die F^- -Ionenkonzentration gleichzeitig durch eine LaF_3 -Membranelektrode registriert, so sollte ein Vergleich der aus beiden Messungen unabhängig zu berechnenden K_c -Werte Hinweise auf die Leistungsfähigkeit dieser Elektrode liefern. Die Gültigkeit von (1c) stellt eine zusätzliche Prüfung der erhaltenen Resultate dar.

Experimenteller Teil

1. Meßmethode

NaF-Lösungen mit verschiedenen Gehalten (0,0333, 0,01 und 0,005M) wurden mit HClO_4 titriert und die H^+ - und die F^- -Konzentrationen potentiometrisch gemessen. Während einer Titration wird die Totalkonzentration von Fluor konstant gehalten. Die Ionenstärken wurden mit NaClO_4 auf

¹⁰ Zur Interpretation von α als mittl. Ionendurchmesser vgl. G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

¹¹ (1c) kann formal auch ohne Zuhilfenahme der Harnedschen Regel erhalten werden. Die Interpretation von C' als ein wesentlich vom Ionenmedium bestimmter Parameter geht dann verloren.

1-, 2-, 3- und 4M eingestellt; bei jeder Ionenstärke wurden mindestens drei Titrations durchgeföhrt. Die H⁺- und F⁻-Konzentrationen wurden mit Hilfe der Zellen

Ref/Probefösung, Chinhydron/Pt und

Ref/Probefösung/LaF₃-Elektrode mit

Ref = Ag/(Ag, Na)ClO₄/NaClO₄ gemessen.

Da bei konstanter, praktisch nur von der NaClO₄-Konzentration bestimmter Ionenstärke die Aktivitätskoeffizienten konstant bleiben, ist die EMK der Zellen gegeben durch

$$E_H = E_H^0 + 59,16 \log c_{H_3O^+} - 59,16 \log (1 + (j + \delta) c_{H_3O^+}) \quad (6 a)$$

$$E_F = E_F^0 - 59,16 \log c_{F^-} - 59,16 \log (1 + j c_{H_3O^+}) \quad (6 b)$$

($E = EMK$ in mV, j und δ Korrekturglieder für das Diffusionspotential und die Basizität des Chinons¹²) ($j + \delta$) wurde für jede Ionenstärke durch Titration einer neutralen NaClO₄-Lösung mit HClO₄ bestimmt, δ wurde zu 0,30 angenommen¹².

J	1	2	3	4
($j + \delta$)	0,52	0,74	1,38	3,08

E_F^0 wurde zu Beginn jedes Versuchs durch Messung von E_F als Funktion von c_{F^-} bestimmt, E_H^0 wurde nach Beendigung der eigentlichen Titration durch weiteren Säurezusatz aus der Abhängigkeit $E_H - c_{H_3O^+}$ ermittelt.

2. Apparatur

Die Apparatur war ähnlich der von *Forsling, Hietanen* und *Sillén*¹³ beschriebenen; sie wurde in einem Wasserbad bei $25 \pm 0,05^\circ C$ gehalten. Das Probengefäß und alle mit sauren Fluoridlösungen in Beröhung kommenden Teile der Apparatur waren aus Teflon, Polypropylen oder Polyäthylen.

Die Silberelektroden wurden nach der Vorschrift von *Brown*¹⁴ hergestellt.

Blanke Platinbleche wurden für die Chinhydronelktroden verwendet.

Die Fluoridkonzentration wurde mit einer LaF₃-Membranelektrode Modell 94-09 der Firma Orion Research, Inc., gemessen. Das Grundpotential der LaF₃-Elektrode blieb während einer Messung unverändert; über Wochen scheint es sich jedoch geringfügig zu ändern. Die Gültigkeit der *Nernstschen* Gleichung war bei allen untersuchten Ionenstärken gegeben: in jedem Fall lieferte eine Auftragung von E_F gegen $\log c_{F^-}$ eine Gerade mit dem theoretischen Anstieg 59,16.

Alle *EMK*-Messungen wurden mit einem elektronischen Kompensator E 388 der Firma Metrohm durchgeföhrt.

3. Reagentien

NaClO₄ wurde durch Neutralisation von HClO₄ mit Na₂CO₃ dargestellt und sorgfältig gereinigt¹⁵.

¹² G. Biedermann, Acta Chem. Scand. **10**, 1340 (1956).

¹³ N. Forsling, S. Hietanen und L. G. Sillén, Acta Chem. Scand. **6**, 901 (1952).

¹⁴ A. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 646 (1934).

¹⁵ G. Biedermann, Arkiv Kemi **9**, 277 (1956).

Eine AgClO_4 -Lösung wurde durch Eintragen von Ag_2CO_3 in HClO_4 hergestellt.

NaF , Chinhydron, HClO_4 waren p. A. Reagentien von Merck bzw. Loba Chemie, Wien.

Meßergebnisse und Berechnung

Meßergebnisse sind auszugsweise in Abb. 1 festgehalten, wo der gebundene Anteil von Fluor als Funktion von $\log c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ dargestellt ist.

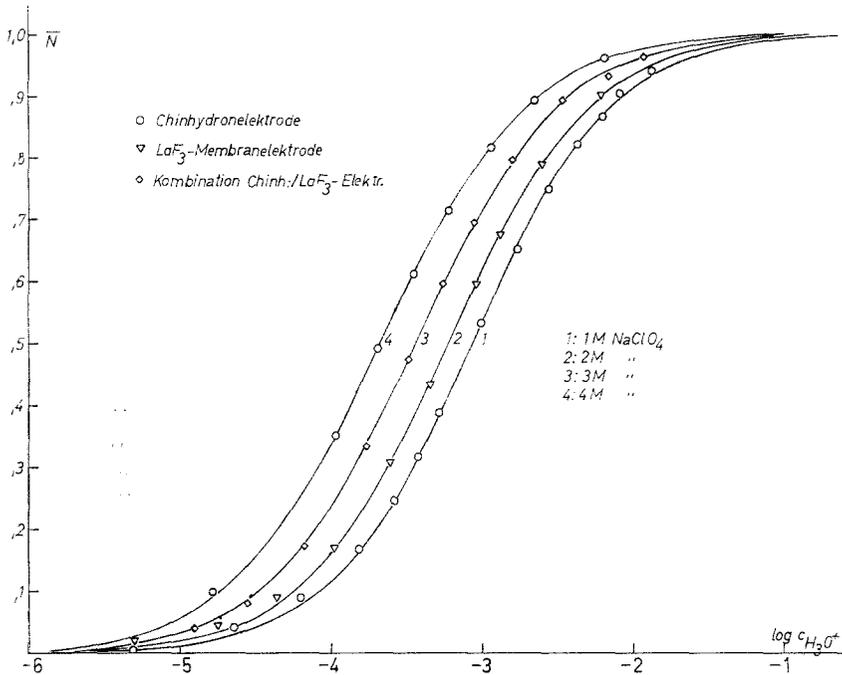


Abb. 1. $\bar{N} = (C_F - c_{\text{F}^-})/C_F$, gebundener Anteil von $C_F = 0,0333$ als Funktion von $\log c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ für vier verschiedene Ionenstärken aus Messungen mit einer Chinhydron- und einer LaF_3 -Membranelektrode; ausgezogene Kurven mit $\log K_1$ und $\log K_2$ aus Tab. 2 berechnet

Die Bildungskonstanten K_1 und K_2 bzw. β_1 und β_2 wurden aus den bekannten Gesamtkonzentrationen und den aus den entsprechenden Potentialen nach (6 a) und (6 b) berechneten Konzentrationen $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ und c_{F^-} errechnet. Mit

$$K_1 = \beta_1 = \frac{c_{\text{HF}}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{F}^-}} \quad (7)$$

und

$$K_1 K_2 = \beta_2 = \frac{c_{\text{HF}_2^-}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{F}^-}^2} \quad (8)$$

erhält man für die Gesamtkonzentration von Fluor C_F und die Gesamtkonzentration an zugesetzter Säure C_H :

$$C_H = c_{H_3O^+} + \beta_1 c_{H_3O^+} c_{F^-} + \beta_2 c_{H_3O^+} c_{F^-}^2 \quad (9)$$

$$C_F = c_{F^-} + \beta_1 c_{H_3O^+} c_{F^-} + 2\beta_2 c_{H_3O^+} c_{F^-}^2 \quad (10)$$

Um das Verhalten der LaF_3 -Membranelektrode mit dem der Chinhydronelektrode vergleichen zu können, wurden β_1 und β_2 nach drei verschiedenen Ansätzen berechnet:

a) Aus den Messungen mit der Chinhydronelektrode allein. Berechnung von c_{F^-} aus (9) und Einsetzen in (10) liefert β_1 und β_2 als Funktionen von C_H , C_F und $c_{H_3O^+}$.

b) Aus den Messungen mit der Fluoridelektrode allein. $c_{H_3O^+}$ wurde nach (9) berechnet und in (10) eingesetzt. β_1 und β_2 sind Funktionen von C_H , C_F und c_{F^-} .

c) Aus den Messungen mit der Chinhydronelektrode und der LaF_3 -Elektrode durch Einsetzen von $c_{H_3O^+}$ und c_{F^-} in (10).

Die Berechnung von β_1 und β_2 erfolgte auf einer elektronischen Rechenanlage ZUSE Z 23 V. Zu jeder Ionenstärke wurden durch Aufsuchen des Minimums von $\Sigma(C_{F[ber]}/C_{F[gef]}-1)^2$ jene Konstanten β_1 und β_2 bestimmt, für welche die nach (10) errechnete Gesamtkonzentration von Fluor $C_{F[ber]}$ am besten mit den experimentell gefundenen $C_{F[gef]}$ übereinstimmte.

In Tab. 1 sind die nach a), b) und c) berechneten Werte von β_1 und β_2 für die Ionenstärken 1-, 2-, 3- und 4M zusammengestellt.

Tabelle 1. Bildungskonstanten β_1 und β_2 von HF und HF_2^- in $NaClO_4$ -Medien aus Messungen mit der Chinhydronelektrode und der LaF_3 -Membranelektrode

Ionenstärke (M)	Methode	β_1	β_2
1,00	a)	$9,67 \pm 0,18 \cdot 10^2$	$5,5 \pm 0,6 \cdot 10^3$
	b)	$9,80 \pm 0,08 \cdot 10^2$	$5,0 \pm 0,4 \cdot 10^3$
	c)	$9,82 \pm 0,15 \cdot 10^2$	$4,0 \pm 0,8 \cdot 10^3$
2,00	a)	$1,39 \pm 0,05 \cdot 10^3$	$9,2 \pm 1,7 \cdot 10^3$
	b)	$1,32 \pm 0,02 \cdot 10^3$	$9,7 \pm 0,5 \cdot 10^3$
	c)	$1,32 \pm 0,05 \cdot 10^3$	$9,3 \pm 0,8 \cdot 10^3$
3,00	a)	$2,15 \pm 0,04 \cdot 10^3$	$1,86 \pm 0,04 \cdot 10^4$
	b)	$2,12 \pm 0,02 \cdot 10^3$	$1,81 \pm 0,04 \cdot 10^4$
	c)	$2,12 \pm 0,04 \cdot 10^3$	$1,88 \pm 0,04 \cdot 10^4$
4,00	a)	$3,43 \pm 0,08 \cdot 10^3$	$5,6 \pm 0,9 \cdot 10^4$
	b)	$3,45 \pm 0,02 \cdot 10^3$	$3,9 \pm 0,2 \cdot 10^4$
	c)	$3,44 \pm 0,06 \cdot 10^3$	$3,6 \pm 0,5 \cdot 10^4$

Diskussion

Die nach verschiedenen Methoden für β_1 und β_2 erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein (Tab. 1). Systematische Abweichungen sind jedenfalls nicht erkennbar, weshalb jede der drei Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten bzw. -konzentrationen prinzipiell geeignet ist. Methode a) liefert nach Tab. 1 Bildungskonstanten mit etwas größerer Standardabweichung als b). Dies hängt mit der Unsicherheit in der Bestimmung von C_H und $c_{H_3O^+}$ bei kleinen Aciditäten zusammen und damit, daß bei der Berechnung von c_{F^-} nach (9) die Differenz $C_H - c_{H_3O^+}$ auftritt, die bei kleinen C_H und $c_{H_3O^+}$ mit großen Fehlern belastet ist. Für Arbeiten bei kleinen Konzentrationen wird man daher die LaF_3 -Elektrode der Chinhydronelektrode vorziehen. Zur Messung komplizierterer Fluorokomplexgleichgewichte ist jedoch die Kombination von H^+ - und F^- -empfindlichen Elektroden besonders zu empfehlen.

Zur endgültigen Berechnung der Bildungskonstanten wurden den Meßwerten bei kleinen c_{F^-} und $c_{H_3O^+}$ wegen der größeren Fehlermöglichkeiten kleinere statistische Gewichte zugeordnet. Die so erhaltenen „endgültigen“ Werte für $\log K_1$ und $\log K_2$ sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Bildungskonstanten von HF (K_1) und HF_2^- (K_2) in $NaClO_4$ -Medien

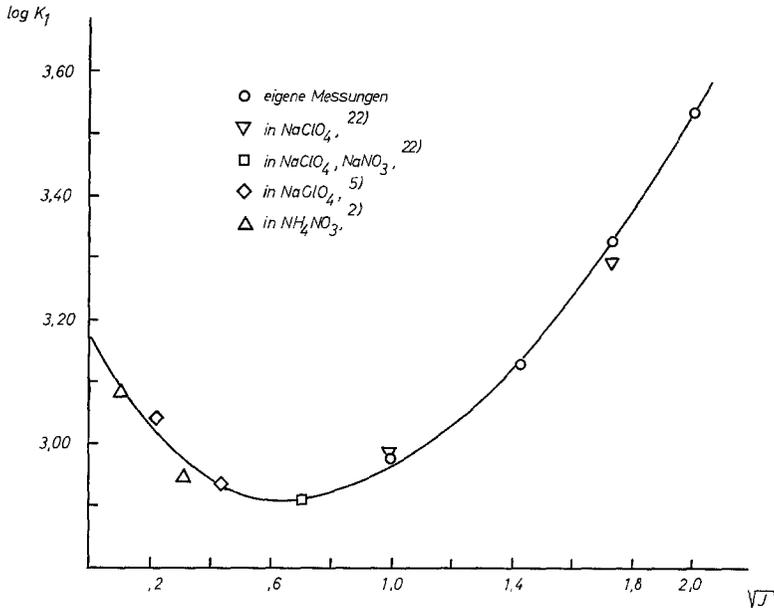
Ionenstärke	$\log K_1$	$\log K_2$
1,00	$2,98 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,04$
2,00	$3,13 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,04$
3,00	$3,33 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,04$
4,00	$3,54 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,04$

Aus den für verschiedene molare Ionenstärken erhaltenen $\log K_1$ -Werten können die Koeffizienten a und C' sowie $\log K_{a(1)}$ bestimmt werden. Abb. 2 zeigt den mit $a = 4,11$, $C' = 0,23$ und $\log K_{a(1)} = 3,17$ berechneten Verlauf der Funktion $\log K_{c(1)} - \sqrt{J}$. Nicht nur die in Tab. 2 aufgeführten Werte für $\log K_1$, sondern auch die von anderen Autoren bei kleineren Ionenstärken und in anderen Ionenmedien bestimmten Bildungskonstanten von HF werden gut repräsentiert^{16, 17, 18}. Die durch Extrapolation auf die Ionenstärke $J = 0$ sich ergebende thermodynamische Bildungskonstante $K_{a(1)} = 1490$ ($\log K_{a(1)} = 3,17$) stimmt mit Literaturwerten ausgezeichnet überein (Tab. 3).

¹⁶ C. Brosset, Svensk kem. tidskr. **54**, 155 (1942).

¹⁷ C. Brosset und U. Wahlberg, Svensk kem. tidskr. **55**, 335 (1943).

¹⁸ L. Ciavatta, Arkiv kemi **21**, 129 (1963).

Abb. 2. $\log K_{c(1)}$ als Funktion von \sqrt{J} in NaClO_4 -MedienTabelle 3
Thermodynamische Bildungskonstanten von HF und HF_2^-

	$\log K_{a(1)}$	$\log K_{a(2)}$
eigene Messungen	$3,17 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,03$
Lit. 2	3,16	0,70
Lit. 5	3,18	—
Lit. 19	3,17	0,59

Der Wert für den „mittleren Ionendurchmesser“ a von $4,11 \text{ \AA}$ ordnet sich gut in die für die Halogenwasserstoffsäuren bekannten Werte²⁰ ($a_{\text{HCl}} = 4,47$, $a_{\text{HBr}} = 5,18$, $a_{\text{HI}} = 5,69$) ein, was die prinzipielle Richtigkeit von (1 c) bestätigt. $C' = 0,23$ gilt, wie eingangs erwähnt, natürlich nur für NaClO_4 -Medien (Messungen in $4M$ - LiClO_4 z. B. ergaben für $\log K_1 = 2,37$ ²¹, entsprechend $C' = -0,06$).

Versucht man, für $\log K_2$ eine (1 c) analoge Gleichung aufzustellen, so erhält man anstelle von (1 b)

¹⁹ H. H. Broene und T. DeVries, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1644 (1947).

²⁰ R. H. Stokes und R. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1870 (1948).

²¹ K. Kleboth und L. G. Sillén, unveröffentlicht.

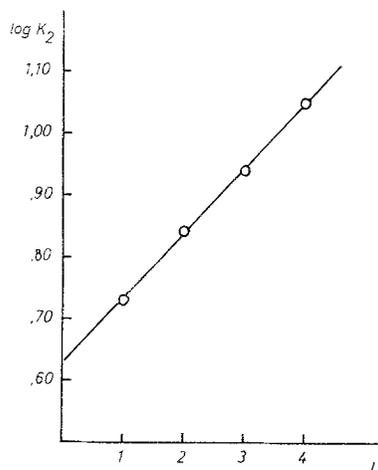


Abb. 3. $\log K_{c(2)}$ als Funktion der Ionenstärke J in NaClO_4 -Medien

$$\log K_{c(2)} = \log K_{a(2)} + \log f_{\text{HF}} + \log \frac{f_{\text{F}^-}}{f_{\text{HF}_2^-}} \quad (11)$$

Da die Aktivitätskoeffizienten der einwertigen Anionen mit Sicherheit etwa gleich groß sind, reduziert sich (11) unter Berücksichtigung von (3) zu

$$\log K_{c(2)} = \log K_{a(2)} - bJ \quad (11 \text{ a})$$

Die lineare Beziehung (11 a) ist überraschend gut erfüllt (Abb. 3), was die eingangs gemachten Voraussetzungen wiederum bestätigt. Durch Extrapolation auf $J = 0$ erhält man $\log K_{a(2)} = 0,63$, ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren (Tab. 3).

Herrn Prof. *L. G. Sillén*, Department of Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, danke ich für die Einführung in die Arbeitstechnik und wertvolle Diskussionen.

²² Zitiert aus *L. G. Sillén* und *A. E. Martell*, Stability Constants, The Chemical Society, London 1964, Special Publ. Nr. 17.