

## 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  $\text{HF}_2^-$  in  $\text{NaClO}_4$ -Medien wurden aus Messungen mit einer Chinhydrone- und einer  $\text{LaF}_3$ -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  $\text{LaF}_3$ -Membranelektrode erhaltenen Ergebnisse werden verglichen und kritisch gewertet.

*Stability Constants of Hydrogen Fluorides in Concentrated Salt Media; Measurements with a  $\text{LaF}_3$ -Membrane Electrode*

Formation constants of HF and  $\text{HF}_2^-$  in  $\text{NaClO}_4$  media were determined from measurements with a quinhydrone and a  $\text{LaF}_3$ -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  $\text{LaF}_3$ -membrane electrode are compared and critically evaluated.

Die  $\text{LaF}_3$ -Membranelektrode<sup>1</sup> vereinfacht die direkte Messung der Fluoridkonzentration bzw. -aktivität und damit die Untersuchung auch komplizierterer Fluorokomplexgleichgewichte<sup>2</sup>.

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

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

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

Da die Messung von Fluorokomplexgleichgewichten häufig in Ionenmedien mit noch höherer Ionenstärke vorgenommen werden muß, war eine Ausdehnung der Untersuchungen über das Verhalten der LaF<sub>3</sub>-Elektrode auf solche Lösungen mit gleichzeitiger Bestimmung der Bildungskonstanten von HF und HF<sub>2</sub><sup>-</sup> und deren Darstellung als Funktion der Ionenstärke wünschenswert. Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf die bei weitem am häufigsten verwendeten NaClO<sub>4</sub>-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 konstant<sup>6</sup>. 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*<sup>7</sup> bzw. *Debye* und *McAuley*<sup>8</sup> als lineare Funktionen der Neutralsalzkonzentration (= Ionenstärke  $J$  bei NaClO<sub>4</sub>) darstellen:

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

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

Wendet man auf das HF—NaClO<sub>4</sub>-Gemisch die sogenannte *Harnedsche Regel*<sup>9</sup> an, so gilt unter Berücksichtigung von  $c_{\text{HF}} \ll c_{\text{NaClO}_4}$

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

<sup>3</sup> R. E. Mesmer, *Anal. Chem.* **40**, 443 (1968).

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

<sup>5</sup> N. E. Vanderborgh, *Talanta* **15**, 1009 (1968).

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

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

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

<sup>9</sup> 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;

$\alpha$ : 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 wiedergeben<sup>10</sup>, worin  $A$  und  $B$  die Konstanten der Debye—Hückel-Gleichung ( $25^\circ$ :  $A = 0,509$ ,  $B = 0,328$ ) 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 widerspiegelt<sup>11</sup>. 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  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration durch eine  $\text{H}^+$ -empfindliche Elektrode (z. B. Chínhydronelktrode), die  $\text{F}^-$ -Ionenkonzentration gleichzeitig durch eine  $\text{LaF}_3$ -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  $\text{HClO}_4$  titriert und die  $\text{H}^+$ - und die  $\text{F}^-$ -Konzentrationen potentiometrisch gemessen. Während einer Titration wird die Totalkonzentration von Fluor konstant gehalten. Die Ionenstärken wurden mit  $\text{NaClO}_4$  auf

<sup>10</sup> Zur Interpretation von  $\alpha$  als mittl. Ionendurchmesser vgl. *G. Kortüm*, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

<sup>11</sup> (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<sup>+</sup>- und F<sup>-</sup>-Konzentrationen wurden mit Hilfe der Zellen

Ref/Probefösung, Chinhydron/Pt und

Ref/Probefösung/LaF<sub>3</sub>-Elektrode mit

Ref = Ag/(Ag, Na)ClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> gemessen.

Da bei konstanter, praktisch nur von der NaClO<sub>4</sub>-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  $\delta$  Korrekturglieder für das Diffusionspotential und die Basizität des Chinons<sup>12</sup>) ( $j + \delta$ ) wurde für jede Ionenstärke durch Titration einer neutralen NaClO<sub>4</sub>-Lösung mit HClO<sub>4</sub> bestimmt,  $\delta$  wurde zu 0,30 angenommen<sup>12</sup>.

$J$	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*<sup>13</sup> 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*<sup>14</sup> hergestellt.

Blanke Platinbleche wurden für die Chinhydronlektroden verwendet.

Die Fluoridkonzentration wurde mit einer LaF<sub>3</sub>-Membranelektrode Modell 94-09 der Firma Orion Research, Inc., gemessen. Das Grundpotential der LaF<sub>3</sub>-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

NaClO<sub>4</sub> wurde durch Neutralisation von HClO<sub>4</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dargestellt und sorgfältig gereinigt<sup>15</sup>.

<sup>12</sup> G. Biedermann, Acta Chem. Scand. **10**, 1340 (1956).

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

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

<sup>15</sup> G. Biedermann, Arkiv Kemi **9**, 277 (1956).

Eine  $\text{AgClO}_4$ -Lösung wurde durch Eintragen von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in  $\text{HClO}_4$  hergestellt.

$\text{NaF}$ , Chinhydron,  $\text{HClO}_4$  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.

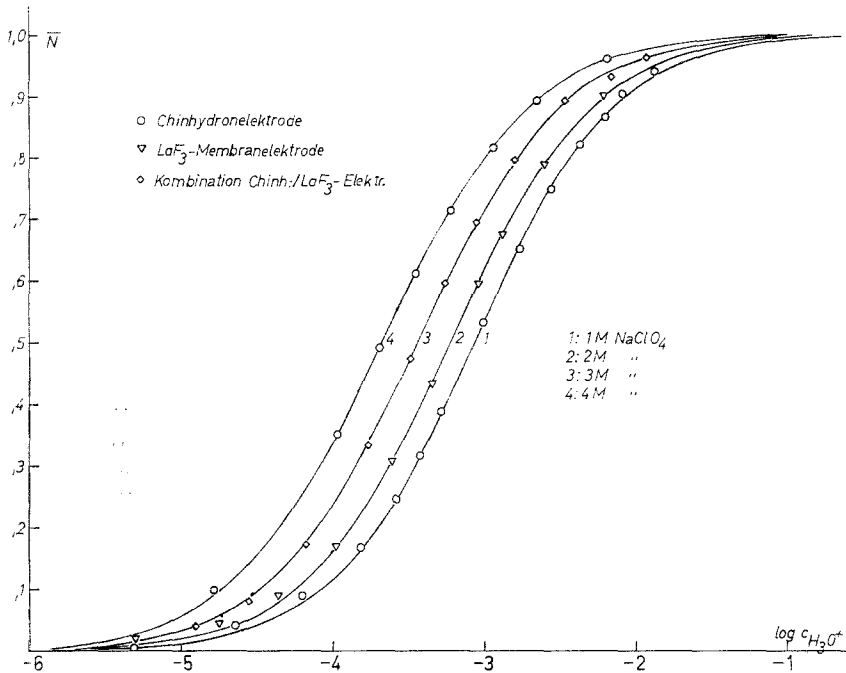


Abb. 1.  $\bar{N} = (C_{\text{F}} - c_{\text{F}^-})/C_{\text{F}}$ , gebundener Anteil von  $C_{\text{F}} = 0,0333$  als Funktion von  $\log c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  für vier verschiedene Ionenstärken aus Messungen mit einer Chinhydrone- und einer  $\text{LaF}_3$ -Membranelektrode; ausgezogene Kurven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

Die Bildungskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  bzw.  $\beta_1$  und  $\beta_2$  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  $c_{\text{F}^-}$  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  $\beta_1$  und  $\beta_2$  nach drei verschiedenen Ansätzen berechnet:

a) Aus den Messungen mit der Chinhydronelektrode allein. Berechnung von  $c_{F^-}$  aus (9) und Einsetzen in (10) liefert  $\beta_1$  und  $\beta_2$  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.  $\beta_1$  und  $\beta_2$  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  $\beta_1$  und  $\beta_2$  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  $\beta_1$  und  $\beta_2$  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  $\beta_1$  und  $\beta_2$  für die Ionenstärken 1-, 2-, 3- und 4M zusammengestellt.

Tabelle 1. Bildungskonstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  von HF und  $HF_2^-$  in  $NaClO_4$ -Medien aus Messungen mit der Chinhydronelektrode und der  $LaF_3$ -Membranelektrode

Ionenstärke (M)	Methode	$\beta_1$	$\beta_2$
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  $\beta_1$  und  $\beta_2$  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

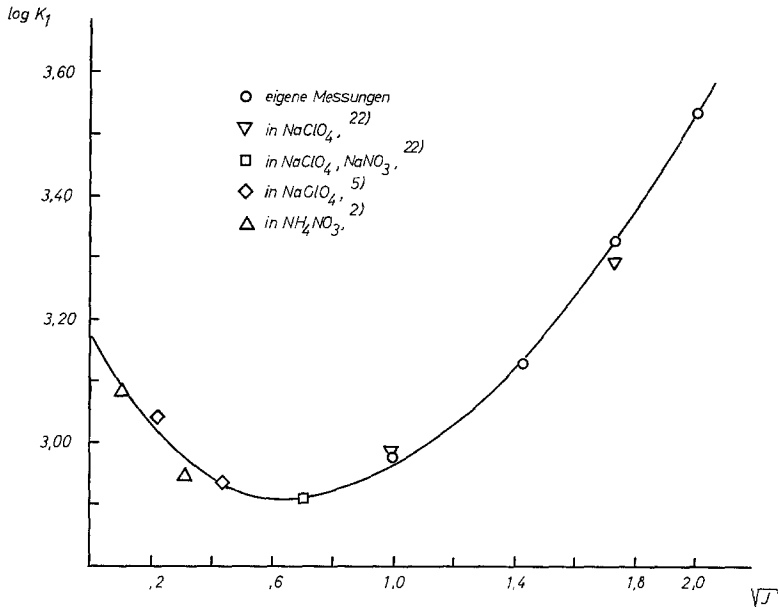
Ionenstärke	$\log K_1$	$\log K_2$
1,00	$2,98 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,04$
2,00	$3,13 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,04$
3,00	$3,33 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,04$
4,00	$3,54 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,04$

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<sup>16, 17, 18</sup>. 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).

<sup>16</sup> C. Brosset, Svensk kem. tidskr. **54**, 155 (1942).

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

<sup>18</sup> L. Ciavatta, Arkiv kemi **21**, 129 (1963).

Abb. 2.  $\log K_{c(1)}$  als Funktion von  $\sqrt{J}$  in  $\text{NaClO}_4$ -MedienTabelle 3  
Thermodynamische Bildungskonstanten von  $\text{HF}$  und  $\text{HF}_2^-$ 

	$\log K_{a(1)}$	$\log K_{a(2)}$
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 Werte<sup>20</sup> ( $a_{\text{HCl}} = 4,47$ ,  $a_{\text{HBr}} = 5,18$ ,  $a_{\text{HI}} = 5,69$ ) ein, was die prinzipielle Richtigkeit von (1 c) bestätigt.  $C' = 0,23$  gilt, wie eingangs erwähnt, natürlich nur für  $\text{NaClO}_4$ -Medien (Messungen in  $4M$ - $\text{LiClO}_4$  z. B. ergaben für  $\log K_1 = 2,37$ <sup>21</sup>, entsprechend  $C' = -0,06$ ).

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

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

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

<sup>21</sup> K. Kleboth und L. G. Sillén, unveröffentlicht.



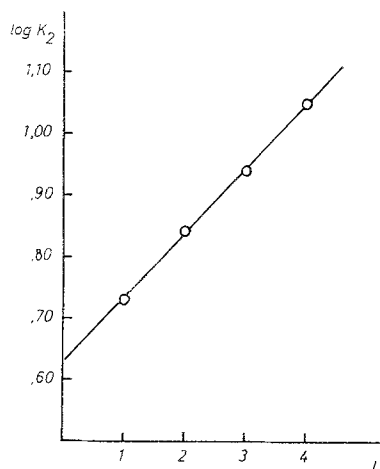


Abb. 3.  $\log K_{c(2)}$  als Funktion der Ionenstärke  $J$  in  $\text{NaClO}_4$ -Medien

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

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.

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