

Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System $\text{Cd}^{2+} - \text{F}^- - \text{H}_2\text{O}^*$

P. Beutler, K. Christen und H. Gamsjäger**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

Summary

The complex formation in the systems $\text{Cd}^{2+} - \text{F}^- - \text{H}_2\text{O}$ has been investigated by means of a fluoride ion-sensitive membrane electrode. The experimental data can be explained by assuming the equilibrium



with

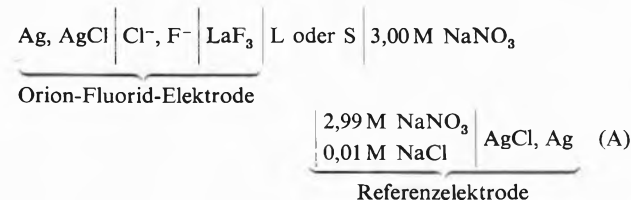
$$\log K_1 = 0,46 \pm 0,03 \quad [25^\circ\text{C}, 3 \text{ M (Na)NO}_3]$$

No evidence of polynuclear cadmium fluoride complexes was found.

Zur potentiometrischen Untersuchung der Zusammensetzung und Stabilität von Fluorokomplexen benötigt man Elektroden, die auf Fluoridionen reversibel ansprechen. Vor einigen Jahren entwickelten Frant und Ross [1] eine fluoridspezifische Membranelektrode, die es möglich macht, bei Temperaturen von -5 bis 100°C in einem pH-Bereich zwischen 1 und 8,5 Fluoridkonzentrationen bis zu 10^{-6}M zu bestimmen [2]. In einer früheren Untersuchung [3] wurde gezeigt, dass die mit der Fluorid-Membran-Elektrode (Orion research model 94-04) erzielbare Genauigkeit ausreicht, um die relativ schwachen Komplexe im System $\text{Mg}^{2+} - \text{F}^- - \text{H}_2\text{O}$ quantitativ zu erfassen.

Das System $\text{Cd}^{2+} - \text{F}^- - \text{H}_2\text{O}$ bildet ebenfalls nur schwache Fluorokomplexe. Über die vorherrschenden Spezies findet man einander widersprechende Angaben. So wurde in einer klassischen Arbeit [4] festgestellt, dass neben dem mononuklearen 1:1-Komplex auch ein dinuklearer Komplex Cd_2F^{3+} gebildet wird. Dies wäre eine interessante Analogie zu den Cd(II)-hydroxokomplexen, bei denen polynukleare Spezies $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ und $\text{Cd}_4(\text{OH})_4^{4+}$ gefunden wurden [5]. Bond und O'Donnell [6] konnten bei $[\text{Cd}^{2+}] \leq 10^{-2}\text{M}$ und $I = 0,5\text{M}$ NaNO_3 nur den Monofluorokomplex nachweisen.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir das System $\text{Cd}^{2+} - \text{F}^- - \text{H}_2\text{O}$ bei möglichst hohen Cd^{2+} -Konzentrationen. Dazu wurde die EMK der Kette



bei 25°C mit einem Digitalvoltmeter (IL 305 der Firma Instrumentation Laboratory) gemessen. Die Lösungen L bzw. S hatten folgende Zusammensetzung:

$$\text{L: } [\text{F}^-] = a\text{M}, [\text{NO}_3^-] = (3,00-a)\text{M}, [\text{Na}^+] = 3,00\text{M}$$

$$\text{S: } [\text{F}^-]_{\text{tot}} = \text{AM}, [\text{NO}_3^-] = (3,00-\text{A})\text{M}$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{tot}} = \text{BM}, [\text{Na}^+] = (3,00-2\text{B})\text{M}$$

Die praktisch konstante Nitrat-Konzentration gewährleistet eine angenäherte Konstanz der Aktivitätskoeffizienten, und die Nernstsche Gleichung für Kette (A) erhält die einfache Form (mV, 25°C):

$$E = E_0 - 59,16 \log [\text{F}^-] + E_j. \quad (1)$$

In einer ersten Versuchsreihe wurden Lösungen L untersucht. Die Potentiale stellten sich rasch ein, und nach 15 Minuten wurde ein konstanter E_0 -Wert beobachtet. Der berechnete E_0 -Wert war im untersuchten Bereich ($10^{-1}\text{M} < a < 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) von der F^- -Konzentration unabhängig. Daraus schliessen wir, dass das Diffusionspotential E_j zwischen L und der Salzbrücke vernachlässigbar ist. In der zweiten Versuchsreihe wurden Lösungen S gemessen; mit bekanntem E_0 lässt sich aus den gemessenen E -Werten die Konzentration a der freien F^- -Ionen ermitteln.

Aus den experimentellen Parametern (A , a und B) erhält man die Bildungsgrösse Z .

$$Z = \frac{A - a}{B} = \frac{\sum \sum q [\text{Cd}_p \text{F}_q^{(2p-q)+}]}{[\text{Cd}^{2+}] + \sum \sum p [\text{Cd}_p \text{F}_q^{(2p-q)+}]} \quad (2)$$

Wegen der schwachen Komplexbildung ist der Messbereich mit $Z \leq 4 \cdot 10^{-2}$ beschränkt. In Abb. 1 ist Z als Funktion von $\log [\text{F}^-]$ dargestellt. Wie man sieht, ist Z unabhängig von B , dies beweist die Abwesenheit von polynuklearen Cd(II)-Fluoro-Komplexen. Sämtliche experimentellen Daten sind innerhalb der Fehlergrenzen

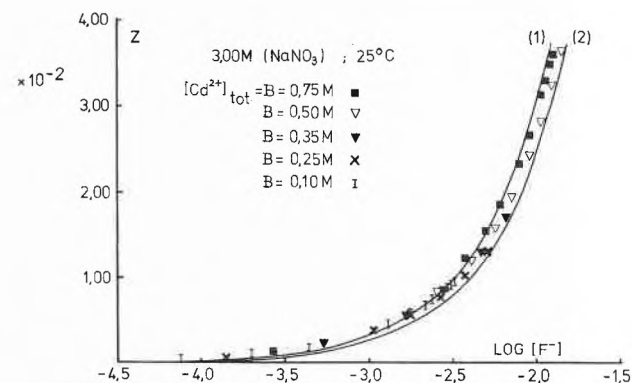


Abb. 1: Z , mittlere Anzahl von Fluorid-Liganden, gebunden an Cd^{2+} als Zentralion, in Abhängigkeit von $\log [\text{F}^-]$. Kurve (1) wurde mit $\log K_1 = \log [\text{CdF}^+] [\text{Cd}^{2+}]^{-1} [\text{F}^-]^{-1} = 0,49$ und Kurve (2) mit $\log K_1 = 0,43$ berechnet

* Eingegangen am 28. November 1975

** Prof. H. Gamsjäger, Institut für physikalische Chemie, Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben

zen konsistent mit der Annahme, dass nur der 1:1-Komplex, CdF^+ , gebildet wird. Gl. (2) vereinfacht sich dann zu

$$Z = \frac{[\text{CdF}^+]}{[\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdF}^+]} = \frac{K_1 [\text{F}^-]}{1 + K_1 [\text{F}^-]}, \quad (3)$$

wo

$$K_1 = [\text{CdF}^+] [\text{Cd}^{2+}]^{-1} [\text{F}^-]^{-1}.$$

Zur Ermittlung der Stabilitätskonstante K_1 wurde die Modellfunktion $a \cdot (1+a)^{-1}$ gegen $\log a = \log K_1 [\text{F}^-]$ aufgetragen und mit den gemessenen Werten Z , $\log [\text{F}^-]$ zur Deckung gebracht [7]. Zusätzlich wurde eine Regressionsanalyse durchgeführt.

Man erhält

$$\begin{aligned} \log K_1 &= [\text{CdF}^+] [\text{Cd}^{2+}]^{-1} [\text{F}^-]^{-1} \\ &= 0,46 \pm 0,03 \quad [25^\circ\text{C}, 3 \text{ M (Na)NO}_3]. \end{aligned}$$

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für die finanzielle Unterstützung gedankt (Projekt Nr. 2.770.72).

Literaturverzeichnis

- 1 M.S. Frant und J.W. Ross: *Science* 154 (1966) 1553.
- 2 J.J. Lingane: *Anal. Chem.* 39 (1967) 881.
- 3 H. Gamsjäger, P. Schindler und B. Kleinert: *Chimia* 23 (1969) 229.
- 4 I. Leden: *Svensk Kem. Tid.* 58 (1946) 129;
L.G. Sillén, P.W. Lange und C.O. Gabrielson: *Problems in Physical Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952, S. 184 und 340.
- 5 C.F. Baes jr. und R.E. Mesmer: *The Hydrolysis of Cations*, ORNL-NSF-EATC-3, Part III, 1974, S. 29–35.
- 6 A.M. Bond und T.A. O'Donnell: *J. Electroanal. Chem.* 26 (1970), 137.
- 7 L.G. Sillén: *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 186.