

acts predominantly by a medium effect, whereas the methanol catalysis first of all is a medium effect, on which an electrophilic catalysis of the fluor transfer (and perhaps some base catalysis) is superimposed.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. D. ROSS, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1**, 31 (1963).
- [2] H. SUHR, *Ber. Bunsenges.* **67**, 893 (1963).
- [3] H. SUHR, *Chem. Ber.* **97**, 3277 (1964).
- [4] F. PIETRA & A. FAVA, *Tetrahedron Letters* **223**, 1535 (1963).
- [5] F. PIETRA, *Tetrahedron Letters* **12**, 745; **28**, 2405 (1965).
- [6] N. E. SBARBATI, T. H. SUAREZ & J. A. BRIEUX, *Chem. and Ind.* **1964**, 1755.
- [7] R. E. PARKER, *Adv. Fluorine Chem.* **3**, 63 (1963).
- [8] B. BITTER & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **44**, 812 (1961).
- [9] J. F. BUNNETT & R. E. ZAHLER, *Chem. Rev.* **49**, 273 (1951).
- [10] J. F. BUNNETT & J. J. RANDALL, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6020 (1958).
- [11] J. F. BUNNETT & R. GARST, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3879 (1965).
- [12] J. F. BUNNETT & C. BERNASCONI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, im Druck (1965).
- [13] M. BODENSTEIN, *Z. physik. Chem.* **85**, 329 (1913).
- [14] A. J. KIRBY & W. P. JENCKS, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3217 (1965).
- [15] C. BERNASCONI, Dissertation ETH 1965.
- [16] J. F. BUNNETT & R. J. MORATH, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5051 (1955).
- [17] S. D. ROSS, J. J. BRUNO & R. C. PETERSEN, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3999 (1963).
- [18] R. R. BISHOP, E. A. CAVELL & N. B. CHAPMAN, *J. chem. Soc.* **1952**, 437.
- [19] P. DEBYE, *Polar Molecules*, Kap. 3 (1929).
- [20] R. P. BELL, *The Proton in Chemistry*, New York 1959, S. 45, 87.
- [21] B. CAPON & C. W. REES, *Ann. Reports* **60**, 278 (1964).
- [22] T. H. SUAREZ, Dissertation Univ. Buenos Aires 1961.
- [23] E. LELLMANN & W. GELLER, *Chem. Ber.* **21**, 2281 (1888).
- [24] F. ULLMANN & G. NADAI, *Chem. Ber.* **41**, 1870 (1908).
- [25] A. F. HOLLEMANN, *Rec. Trav. Chim. Belge* **23**, 253 (1904).

17. Die Löslichkeit von Metallsulfiden

II. Silbersulfid [1]

von G. Schwarzenbach und M. Widmer

(30. IX. 65)

Das Silberion mit seinem ausgesprochenen B-Charakter [2] (es ist nach PEARSON [3] eine weiche Säure) hat eine grosse Tendenz, sich mit Schwefel zu koordinieren. Mit Sulfid entsteht der endlose Netzverband des schwerlöslichen $\{Ag_2S\}$. Im Gleichgewicht mit diesem Polynuklearen kommen aber in der Lösung über dem Niederschlag noch niedermolekulare Komplexe vor, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $Ag_n S_n H_j^{(r+j-2 \cdot n)}$ wiederzugeben ist. Der Wasserstoff in dieser Formel berücksichtigt den Umstand, dass nicht nur S^{2-} , sondern auch HS^- als Liganden dienen kann. Für die Totalkonzentration des Silbers in der homogenen Lösung ergibt

sich dann die folgende Summe, die über alle möglichen Werte von r , n und j zu erstrecken ist:

$$[\text{Ag}]_{\text{tot}} = 2 \cdot s = \sum r \cdot [\text{Ag}_r\text{S}_n\text{H}_j] . \quad (1)$$

Mit s ist in (1) die Löslichkeit des Silbersulfides in Formelgewichten Ag_2S pro Liter angegeben.

Während Jahrzehnten hat man nur ein einziges dieser Teilchen berücksichtigt, nämlich das freie Silberion mit $r = 1$, $n = 0$, $j = 0$. Dessen Konzentration $[\text{Ag}]$ ist z. B. mit einer Silberelektrode gemessen [4] oder mit dem (seinen Namen zu Unrecht tragenden) Löslichkeitsprodukt K_{sp} berechnet [5] worden, und das Resultat hat man die Löslichkeit des Silbersulfides genannt.

Als erster hat wohl TREADWELL auf die Thiokomplexe in solchen Suspensionen aufmerksam gemacht. Mit HEPENSTRICK [6] versuchte er, in einer an H_2S gesättigten Suspension von $\{\text{Ag}_2\text{S}\}$ das tatsächlich in der homogenen Lösung sich befindende Silber unter Anwendung einer kolorimetrischen Methode experimentell zu bestimmen, wobei er im pH-Gebiet 1–5 für $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ etwa $2 \cdot 10^{-6}$ Mol./Liter erhielt. Ein viel genaueres Resultat kann man mit radiochemischen Methoden bekommen. ZÜST [7] hat derart in unserem Laboratorium den Silbergehalt von Lösungen über gefällttem Ag_2S ermittelt. Die ionale Stärke wurde dabei mit NaClO_4 auf dem konstanten Wert $\mu = 0,1$ gehalten, die Lösung enthielt überschüssiges Sulfid (als H_2S , HS^- und S^{2-}) in einer Konzentration von 10^{-2}M , und das pH wurde mit Puffersubstanzen auf eine Reihe gewünschter pH-Werte zwischen 1 und 13 eingestellt. Dabei zeigte es sich, dass $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ im pH-Gebiet 1–4 etwa $3 \cdot 10^{-9}$ beträgt, dann aber steil ansteigt, um bei pH 7 über ein Maximum mit etwa $[\text{Ag}]_{\text{tot}} = 10^{-7}$ zu gehen, worauf bei weiterer pH-Erhöhung wieder ein zunächst steiler und dann flacherer Abfall der Silberkonzentration erfolgt. Zur Interpretation wurde angenommen, dass in saurer Lösung unter den Komplexen der Gleichung (1) das Teilchen AgSH dominiert; aus diesem entsteht im Puffergebiet $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^-$ das Anion $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$, und beide Komplexe können dann Protonen verlieren, wobei sich AgS^- und $\text{AgS}_2\text{H}^{3-}$ bilden. Damit konnten die experimentellen Befunde innerhalb der Messgenauigkeit von $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ wiedergegeben werden.

Die Genauigkeit der Bestimmungen war aber noch nicht befriedigend. Die Schwierigkeiten der experimentellen Bestimmung von $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ sind nämlich sehr gross. Eine Lösung von Silbernitrat, die mit radioaktivem Ag indexiert ist, muss mit einem streng fixierten Überschuss von Alkalisulfid ($= [\text{S}]_{\text{tot}}$) gefällt werden. Der Sulfidüberschuss liegt in den sauren Lösungen völlig und in den neutralen Lösungen wenigstens teilweise als H_2S vor; dieses Gas darf während der viele Tage dauernden Äquilibration und der anschliessenden Filtration auch nicht spurenweise verloren gehen, damit $[\text{S}]_{\text{tot}}$ streng fixiert bleibt. Sämtliche Lösungen müssen völlig sauerstofffrei sein; die Mischungen muss während der verschiedenen Operationen stets vor Luftkontakt bewahrt werden. Die schwierigste Operation ist die saubere Abtrennung des Niederschlages von der Lösung, da kleine, durch das Filter hindurchgehende Schwebeteilchen das Resultat völlig fälschen können. Zudem ist bei jedem Ansatz der pH-Wert und die ionale Stärke exakt konstant zu halten.

In der Dissertation WIDMER [8] und im Artikel über die Löslichkeit von Quecksilbersulfid [1] ist beschrieben worden, wie man diese Bedingungen erfüllen kann. Mit dieser verbesserten Methodik ist nun auch die Löslichkeit von Silbersulfid noch-

mals sorgfältig studiert worden. Um eine bessere pH-Konstanz zu erreichen, ist die Kapazität der Puffer heraufgesetzt worden, und um dies tun zu können, ohne die Konstanz der ionalen Stärke zu gefährden, wurde auch diese erhöht und zu $\mu = 1$ gewählt. Für die radiometrischen Messungen diente diesmal ein Szintillationszähler [1] [8].

Das radioaktive Silber $\text{Ag}^{110\text{m}}$, Halbwertszeit 268 Tage, wurde in Form einer Silbernitratlösung vom Radiochemical Center Amersham, England, bezogen. Das Verhältnis von aktiven zu inaktiven Kernen betrug etwa 10^{-5} . Natriumperchlorat war Trägerelktrolyt zur Erreichung der ionalen Stärke $\mu = 1$; zur Konstanthaltung des pH dienten folgende Puffersubstanzen: HClO_4 (pH 0-3), Essigsäure-Acetat (pH 3-6), Imidazol und sein Salz (pH 6-9), Äthanolamin und sein Salz (pH 8-11) und NaOH (pH 11-14).

Bei der Herstellung der zu äquilibrierenden Gemische wurden Standardlösungen von aktivem AgNO_3 , Puffer und NaClO_4 mit der nötigen Menge Wasser zusammengegeben und nach dem Austreiben des O_2 mit einem Strom von reinem N_2 die Lösung von NaHS mit einer Kolbenbürette in völlig geschlossener Apparatur eingepresst. Die Totalkonzentrationen in diesen Ansätzen betrugen: $[\text{AgNO}_3]$ etwa $2 \cdot 10^{-4}$, Puffer etwa 0,05, $[\text{NaHS}]$ etwa 0,02 und $[\text{NaClO}_4]$ etwa 0,9. Im pH-Gebiet unterhalb 1 musste natürlich ein grösserer Teil von NaClO_4 durch HClO_4 und im pH-Gebiet oberhalb 13 durch NaOH ersetzt werden. Zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes wurden die frisch hergestellten braunschwarzen Suspensionen im dicht verschlossenen Fällgefäss bei 20° während 10 Tagen geschüttelt.

Beim Einpressen der NaHS-Lösung fällt praktisch alles Silber als Ag_2S aus, so dass sich die Konzentration von $[\text{S}]_{\text{tot}}$, d. h. des in Lösung bleibenden Sulfides, als Differenz $[\text{NaHS}] - 1/2 [\text{AgNO}_3]$ ergibt. Die Menge des eingegebenen NaHS wurde so gewählt, dass $[\text{S}]_{\text{tot}}$ stets 0,020 betrug. Der pH-Wert der Suspensionen konnte aus der Zusammensetzung berechnet werden und wurde auch nach dem Äquilibrieren mit einer Glaselektrode gemessen. Mit einer blanken Silberlektrode wurde zudem pAg ($= -\log [\text{Ag}^+]$) ermittelt. Dann wurde unter kleinem, konstant blei-

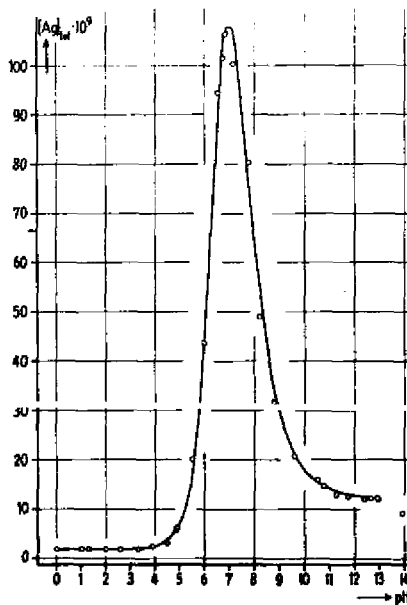


Fig. 1. Radiometrisch ermittelte Totalkonzentration von gelöstem Silber über gefälltem Silbersulfid bei konstant bleibender Konzentration von überschüssigem Sulfid. $[\text{S}]_{\text{tot}} = 0,020$ im NaClO_4 -Medium; $\mu = 1$; 20° .

Tabelle 1. Konzentration des freien Ag-Ions ($pAg = -\log[Ag^+]$), berechnet aus dem Potential der Silberelektrode E_{Ag} , und Totalkonzentration des gelösten Silbers in Ag_2S -Suspensionen verschiedenen pH-Wertes. Die Suspensionen enthalten überschüssiges Sulfid in stets gleicher Konzentration: $[S]_{tot} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = 0,020$. Ionale Stärke: $\mu = 1,00$ ($NaClO_4$). Temperatur: $20^\circ C$.

Ansatz ^{a)}	Puffer	pH	$-E_{Ag}(MV)$	pAg	$[Ag]_{tot} \cdot 10^9$
71	HClO ₄	0,00	222,0	13,68	1,83
72	HClO ₄	0,01	197,0	13,25	1,80
73	HClO ₄	1,00	276,8	14,62	1,90
74	HClO ₄	1,00	275,0	14,59	1,83
75	HClO ₄	1,28	293,5	14,91	1,92
76	HClO ₄	2,00	335,0	15,62	1,97
77	HClO ₄	2,01	339,8	15,70	1,78
78	HClO ₄	2,61	372,3	16,26	1,77
79	Acetat	3,29	409,3	16,90	1,86
80	Acetat	3,89	444,3	17,50	2,33
81	Acetat	4,48	478,3	18,08	3,04
82	Acetat	4,91	508,3	18,60	6,20
83	Acetat	4,91	497,0	18,40	6,19
84	Acetat	4,92	497,3	18,41	5,86
85	Acetat	4,89	504,5	18,53	5,94
86	Acetat	4,91	505,5	18,55	6,24
87	Acetat	5,55	540,3	19,15	20,1
88	Acetat	6,00	544,0	19,21	43,6
89	Imidazol	6,62	591,8	20,03	94,4
90	Imidazol	6,81	600,8	20,19	101
91	Imidazol	6,88	597,3	20,13	106
92	Imidazol	7,21	614,5	20,42	100
93	Imidazol	7,81	635,0	20,78	80,0
94	Imidazol	8,23	655,8	21,13	48,9
95	Äthanolamin	8,79	671,3	21,40	31,6
96	Äthanolamin	9,62	703,5	21,96	20,7
97	Äthanolamin	10,51	719,3	22,23	15,9
98	Äthanolamin	10,74	729,3	22,40	14,6
99	NaOH	11,29	742,0	22,62	12,7
100	NaOH	11,94	761,5	22,95	12,4
101	NaOH	12,40	779,0	23,25	11,9
102	NaOH	12,65	798,3	23,58	12,0
103	NaOH	12,90	794,3	23,52	12,1
104	NaOH	12,94	807,5	23,74	11,9
105	NaOH	13,92	813,5	23,85	8,73

^{a)} Versuchsnummer aus der Dissertation [8].

hendem N.-Überdruck durch eine Glasfritte von etwa $0,25 \text{ cm}^2$, welche sich am Ende eines elektrotauchten Glasrohres befand, filtriert. Von den 400-ml-Ansätzen wurden etwa 300 ml derart filtriert, wofür man gewöhnlich ca. 50 Stunden benötigte. Fraktionen von je 50 ml wurden aufgefangen und die darin enthaltene Totalmenge des Silbers radiometrisch ermittelt. Die ersten Fraktionen ergaben stets etwas zu hohe Werte für $[Ag]_{tot}$ wegen Schwebeteilchen, die vom Filter nicht zurückgehalten wurden. Dann senkte sich der Silbergehalt und wurde für die letzten Fraktionen konstant, was die wahre Gleichgewichtskonzentration anzeigte.

Die Filtratproben von jeweils 50 ml wurden mit inaktivem $AgNO_3$ versetzt, angesäuert, das Silber mit $NaHS$ gefällt, der Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, bei 110° getrocknet und das Pulver in das Bohrloch des Szintillationszähler-Kristalls gebracht. Nach der Auszählung wurde das Ag_2S wieder in HNO_3 gelöst, auf 2 ml Volumen ge-

bracht und dann auch die Aktivität dieser Lösung ermittelt. Die auf diese zwei Arten erhaltene Konzentration von $[Ag]_{tot}$ musste innerhalb von 1% übereinstimmen.

Die Tabelle 1 unterrichtet über die Resultate, welche in den Fig. 1 bis 3 auch graphisch dargestellt sind.

1. Löslichkeitsprodukt und pAg. – Das Potential der Silberelektrode stellt sich in den Ag_2S -Suspensionen recht rasch ein und ist bis auf wenige MV reproduzierbar. Seine pH-Abhängigkeit zeigt, dass das Metall tatsächlich auf die Konzentration der freien Silberionen richtig anspricht, obschon diese äusserst klein ist ($pAg = 23,85$ entspricht etwa einem einzigen, freien Silberion pro Liter). Die Elektrode kann natürlich nur deshalb funktionieren, weil viel grössere Mengen von Silber in Form von Thiokomplexen in der Lösung vorhanden sind, wie es die Grösse $[Ag]_{tot}$ anzeigt. Das Potential entspricht dabei der freien Enthalpie der Überführung von Ag^+ aus dem Metallverband in die Lösung. Es gilt also Gleichung (2), welche für die Berechnung von pAg der Tabelle 1 benutzt wurde. Das Potential der Silberelektrode E_{Ag} ist über eine Salzbrücke mit Ammoniumnitrat gegenüber einer gesättigten Calomelektrode gemessen worden, und E_0 wurde mit Hilfe einiger Lösungen mit bekannten Konzentrationen von Ag^+ im gewählten Lösungsmittel von $\mu = 1$ ($NaClO_4$) zu 0,5735 Volt ermittelt.

$$E_{Ag} = E_0 + 0,05816 \cdot \log [Ag]; \quad E_0 = 0,5735 \text{ V.} \quad (2)$$

Wie es das Gesetz (3) vom Löslichkeitsprodukt verlangt, muss die Konzentration von Ag^+ mit steigendem pH absinken, weil diejenige von S^{2-} wächst. Mit Hilfe der Dissoziationskonstanten (4) und (5) des Schwefelwasserstoffs kann man diese Abhängigkeit des pAg-Wertes vom pH erhalten, indem man die Grösse $[S]$ in (3) mit Hilfe von $[S]_{tot}$ und α_0 (Gleichung (6)) ausdrückt, logarithmiert und die Glieder ordnet, wobei (7) erhalten wird (die Zahlen gelten für $\mu = 1,0$ ($NaClO_4$), 20°):

$$[Ag]^2 \cdot [S] = K_{sp} \quad (3)$$

$$pK_1 = \log \frac{[HS]}{[H] \cdot [S]} = 14,0 \quad (4)$$

$$pK_2 = \log \frac{[H_2S]}{[H] \cdot [HS]} = 6,68 \quad (5)$$

$$[S]_{tot} = [H_2S] + [HS] + [S] = \alpha_0 [S] \quad (6)$$

$$pAg = 1/2 (\log [S]_{tot} - \log K_{sp} - \log \alpha_0) \quad (7)$$

Im Verteilungskoeffizienten α_0 der Gleichung (8) berücksichtigt das erste Glied die Konzentration von H_2S und das zweite diejenige von HS^- im Vergleich zu der Konzentration von S^{2-} :

$$\alpha_0 = 10^{pK_1 + pK_2 - 2pH} + 10^{pK_1 - pH} + 1 \quad (8)$$

Unterhalb pH 5, wo $[S]_{tot}$ als H_2S vorkommt, ist nur das erste Glied von (8) zu berücksichtigen, so dass man die lineare Beziehung (7') erhält:

$$pH < 5: \quad pAg = 1/2 (\log [S]_{tot} - \log K_{sp} - pK_1 - pK_2) + pH \quad (7')$$

In diesem pH-Gebiet entsteht beim Auftragen von pAg gegen pH also eine Gerade der Neigung $dpAg/dpH = 1$, wie es auch die experimentellen Werte zeigen (Fig. 2).

Im pH-Gebiet zwischen 9 und 12 kommt das überschüssig anwesende Sulfid fast ausschliesslich in Form von HS^- vor, so dass nur das zweite Glied von (8) zu berücksichtigen ist. Man erhält dann Gleichung (7''), die einem zweiten linearen Stück der Kurve der Fig. 2 entspricht, wobei die Neigung diesmal $dpAg/dpH = 1/2$ beträgt.

$$9 < \text{pH} < 12: \quad pAg = 1/2 (\log[S]_{\text{tot}} - \log K_{sp} - pK_1 + \text{pH}) . \quad (7'')$$

Die Aciditätskonstanten des Schwefelwasserstoffs mussten für das in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel mit NaClO_4 als Inertelektrolyt speziell bestimmt werden, was in derselben Weise geschehen ist wie die Bestimmung der pK -Werte in 1M KCl [9]. Die Resultate sind in den Gleichungen (4) und (5) angegeben. Nun kann man mit Gleichung (8) für jeden pH-Wert den Verteilungskoeffizienten α_0 finden und dann aus dem mit der Silberelektrode gefundenen pAg mit Hilfe von (7) das Löslichkeitsprodukt K_{sp} ermitteln. Die Mittelung der Einzelresultate geschah, indem durch die Messpunkte in den pH-Gebieten 0 bis 5 und 9 bis 12 die besten Geraden der richtigen

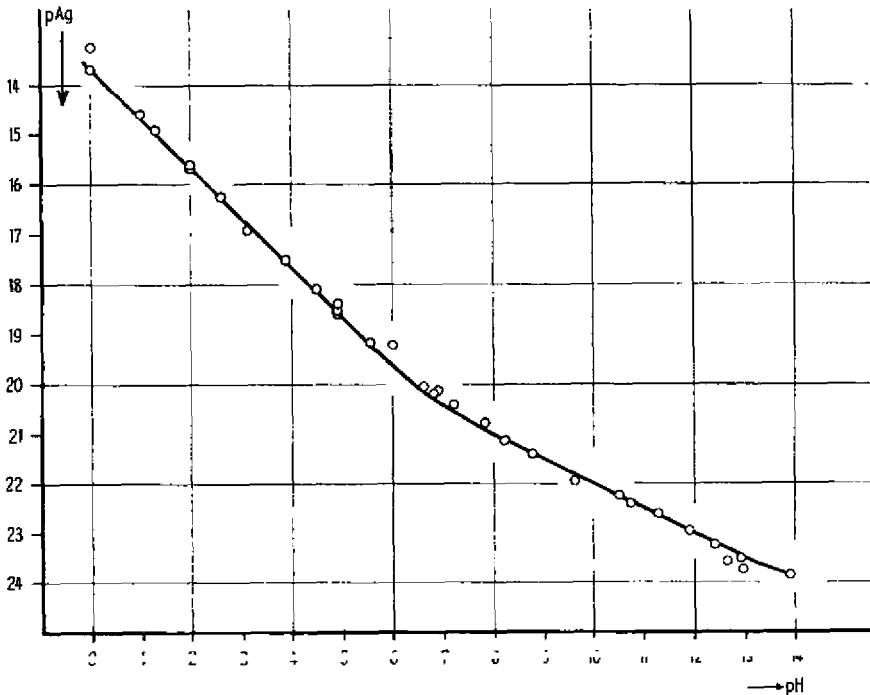


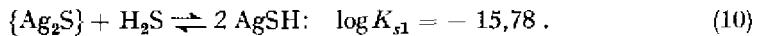
Fig. 2. Potentiometrisch bestimmter Wert pAg ($= -\log[Ag]$) im Gleichgewicht mit gefälltem Silbersulfid bei konstant bleibender Konzentration von überschüssigem Sulfid. $[S]_{\text{tot}} = 0,02$ im NaClO_4 -Medium, $\mu = 1$, 20° .

Neigung gelegt wurden, welche sich im Abszissenpunkt $\text{pH} = pK_2$ schneiden müssen. Damit erhält man den besten Mittelwert für die Differenz $(\log[S]_{\text{tot}} - \log K_{sp})$, und da $[S]_{\text{tot}} (= 0,020)$ gegeben ist, wird das Löslichkeitsprodukt bekannt (gültig für $\mu = 1,0$ (NaClO_4), 20°):

$$\log K_{sp} = -49,7 . \quad (9)$$

2. Die Total-Löslichkeit $[Ag]_{tot}$. - Die Totalkonzentration des Silbers $[Ag]_{tot}$ ist je nach dem pH um den Faktor 10^5 bis 10^{16} grösser als die Konzentration des freien Silberions $[Ag]$ (Tabelle 1). Dieses trägt also auch in den stark sauren Lösungen praktisch nichts zur Summe der Gleichung (1) bei.

2.1. *Das pH-Gebiet unterhalb 4.* Während $[Ag]$ im sauren Gebiet mit jedem Anstieg des pH-Wertes um eine Einheit 10mal kleiner wird (Fig. 2), bleibt die Totalkonzentration bis pH 4 praktisch konstant mit $[Ag]_{tot} = 1,84 \cdot 10^{-9}$ Grammatomen/Liter (Fig. 1). Diese Unabhängigkeit vom pH zeigt, dass die Löslichkeit hier durch einen Komplex bewirkt wird, bei dessen Bildung aus dem Niederschlag weder Wasserstoffionen entstehen noch solche verbraucht werden. Dies ist bei allen Komplexen $Ag_rS_nH_j$ der Fall, welche der Bedingung $r + j = 2n$ genügen¹⁾, die also alle ungeladen sind: $r + j - 2n = 0$. Von diesen Komplexen kommt aus chemischen Gründen nur das Teilchen $AgSH$ in Frage, so dass das Gleichgewicht mit dem Niederschlag folgendermassen zu formulieren ist (Zahlenwerte gültig für $\mu = 1,0$ ($NaClO_4$), 20°):



Den angegebenen Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion erhält man durch Einsetzen von $[Ag]_{tot} = [AgSH] = 1,84 \cdot 10^{-9}$ und $[S]_{tot} = [H_2S] = 0,020$ in das Massenwirkungsgesetz.

2.2. *Das pH-Gebiet zwischen 5 und 9.* Die Konzentration des Teilchens $AgSH$ muss abnehmen, wenn H_2S in HS^- überzugehen beginnt, wie es die mit der Formel des Komplexes bezeichnete Linie der Fig. 3 zeigt. Deren Verlauf wird erhalten, wenn die Konzentration $[H_2S]$ im MWG für Reaktion (10) durch $[S]_{tot}$ ausgedrückt wird, wozu wir den Verteilungskoeffizienten α_2 benötigen:

$$[S]_{tot} = [H_2S] + [HS^-] + [S] = \alpha_2 \cdot [H_2S]$$

$$\alpha_2 = 1 + 10^{pH - pK_2} + 10^{2pH - pK_1 - pK_2} \quad (14)$$

$$\log [AgSH] = 1/2 (\log [S]_{tot} + \log K_{s1} - \log \alpha_2). \quad (15)$$

Das experimentell bestimmte $[Ag]_{tot}$ fällt hingegen mit steigendem pH nicht ab, sondern beginnt oberhalb pH 3 zu wachsen, was das Entstehen eines neuen Teilchens anzeigt. Der eigenartige Verlauf mit dem scharfen Maximum bei etwa $pH = pK_2$ (Fig. 1) lässt vermuten, dass bei dessen Bildung aus dem Niederschlag sowohl H_2S als auch HS^- benötigt werden, die nur im Puffergebiet $H_2S \rightleftharpoons HS^-$ gleichzeitig in

¹⁾ Die Löslichkeit soll durch einen einzigen Komplex $Ag_rS_nH_j$ bedingt sein, dessen Bruttostabilitätskonstante wir mit β_{rnj} bezeichnen. Dann gilt:

$$[Ag]_{tot} = [Ag]^r \cdot [S]^n \cdot [H]^j \cdot \beta_{rnj} = K_{sp}^{r/2} \cdot [S]^{(n - \frac{r}{2})} \cdot [H]^j \cdot \beta_{rnj}. \quad (11)$$

Das überschüssig anwesende Sulfid ist in diesen sauren Lösungen praktisch vollständig als H_2S vorhanden, so dass wir setzen können:

$$\log [S] = \log [S]_{tot} - (pK_1 + pK_2) + 2 pH, \quad (12)$$

und durch Einsetzen in die logarithmierte Form von (11) erhält man (13):

$$\log [Ag]_{tot} = \frac{r}{2} \cdot \log K_{sp} + \log \beta_{rnj} + \left(n - \frac{r}{2}\right) \cdot (\log [S]_{tot} - pK_1 - pK_2) + (2 \cdot n - r) pH - j \cdot pH. \quad (13)$$

Wenn man den Differentialquotienten $d(\log [Ag]_{tot})/d pH$ bildet und Null setzt, so findet man:

$$2n - r - j = 0.$$

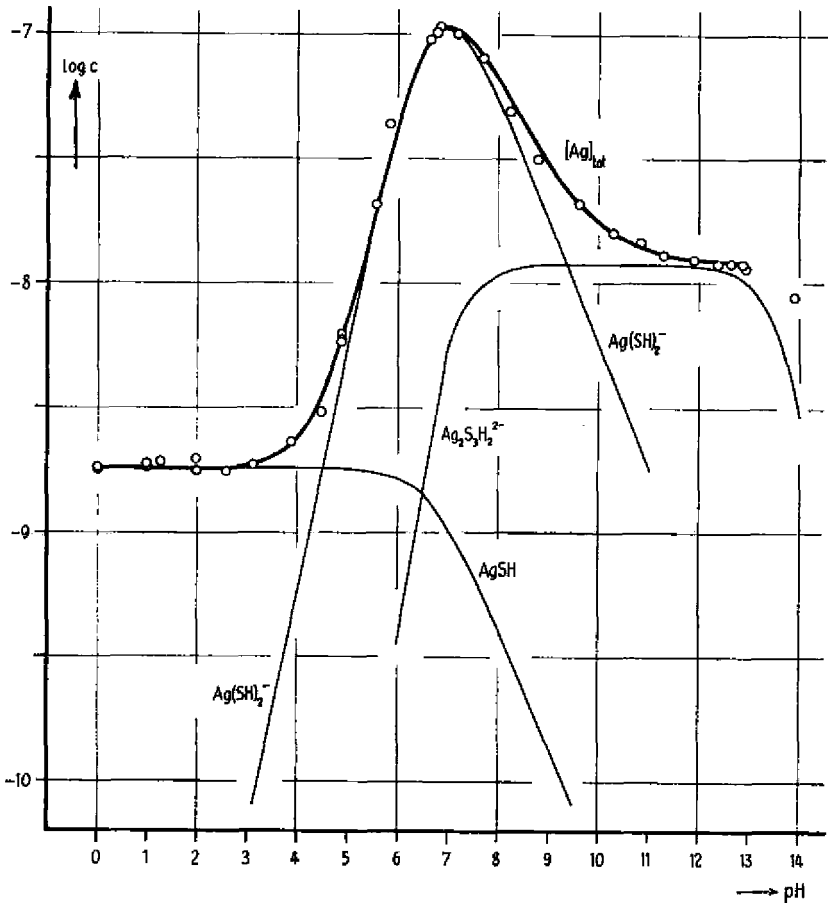
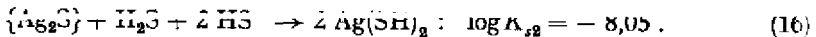


Fig. 3. Totalkonzentration $[Ag]_{tot}$ über gefälltem Silbersulfid. Konzentrationen der Komplexe $AgSH$, $Ag(SH)_2^-$, $Ag_2S_3H_2^{2-}$, logarithmisch aufgetragen.

wesentlicher Konzentration vorhanden sind. Es kann sich nur um die Reaktion (16) handeln, welche es auch verständlich macht, dass der Anstieg zum Maximum steiler ist als der nach pH 7 erfolgende Abfall, denn es ist am Vorgang nur ein einziges Mol H_2S gegenüber 2 Molen HS^- beteiligt (Zahlenwert gültig für $\mu = 1,0$ ($NaClO_4$), 20°):



Durch eine zusätzliche Ermittlung von $[Ag]_{tot}$ bei der erhöhten Sulfidkonzentration $[S]_{tot} = 0,04$ und pH 9 wurde auch experimentell bestätigt, dass $d \log [Ag]_{tot} / d \log [S]_{tot}$ tatsächlich 1,5 beträgt, wie es die Reaktion (16) verlangt (s. auch Gleichung 18).

Formal mathematisch würden alle Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $(Ag_2S)_x Ag(SH)_2^-$ denselben Kurvenverlauf ergeben, doch ist die Bildung der Polynuklearen aus chemischen Gründen unwahrscheinlich, so dass $x = 0$ sein muss.

Um die Konzentration des Komplexes $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$ als Funktion vom pH zu erhalten, benötigen wir einen dritten Verteilungskoeffizienten α_1 , der auch die Konzentration von HS^- durch $[\text{S}]_{\text{tot}}$ auszudrücken gestattet:

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = \alpha_1 \cdot [\text{HS}^-]; \quad \alpha_1 = 10^{\text{p}K_1 - \text{pH}} + 1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_1}. \quad (17)$$

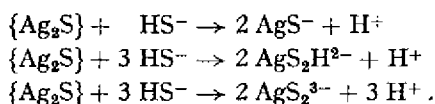
Damit liefert das MWG für Vorgang (16) folgenden Ausdruck:

$$\log[\text{Ag}(\text{SH})_2^-] = 1/2 (\log K_{s2} + 3 \cdot \log[\text{S}]_{\text{tot}} - \log \alpha_2) - \log \alpha_1. \quad (18)$$

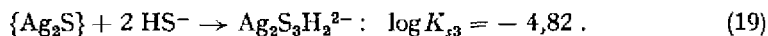
Die Form der Funktion $\log[\text{Ag}(\text{SH})_2^-]$ versus pH ist natürlich vom Zahlenwert für K_{s2} unabhängig. Um diesen zu finden, wurde die Form der Kurve gezeichnet und dann entlang der Abszisse verschoben, bis sie im Bereich des Maximums mit der experimentell festgestellten Kurve $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ zur Deckung kam. Derart wurde für die Gleichgewichtskonstante des Prozesses (16) der Wert $10^{-8,05}$ gefunden. Der Verlauf der Konzentration des 1:2-Komplexes ist in Fig. 3 durch die mit $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$ bezeichnete Linie dargestellt.

2.3. *Das pH-Gebiet 9-13.* Die Löslichkeit beginnt oberhalb pH 9 beträchtlich von der Konzentration $[\text{Ag}(\text{SH})_2^-]$ abzuweichen, um zwischen pH 12 und 13 praktisch konstant zu werden mit $[\text{Ag}]_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-8}$ (Fig. 1). In diesem Gebiet muss die Löslichkeit also durch ein Teilchen bedingt sein, dessen Bildung aus dem Niederschlag weder H^+ verbraucht noch produziert. Auch im Gebiet 9-12 kann die Totallöslichkeit gut mit der Summe $[\text{Ag}]_{\text{tot}} = [\text{Ag}(\text{SH})_2^-] + 1,2 \cdot 10^{-8}$ dargestellt werden, was der durch die Messpunkte gelegten Kurve entspricht, wobei $[\text{Ag}(\text{SH})_2^-]$ natürlich mit (18) berechnet wird.

Welcher neue Komplex bildet sich hier? Es kann sich nicht um die deprotonierten Formen von Ag_2S und $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$ handeln, wie früher angenommen worden ist [7], denn deren Bildung würde pH-abhängig sein:



Einzig die Serie der Teilchen $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{SH})_y^-$ erfüllt die Bedingung der pH-Unabhängigkeit in diesem pH-Gebiet, in welchem praktisch alles überschüssige Sulfid als HS^- vorliegt: $[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{HS}^-]$. Die Abhängigkeit der $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ -Werte von $[\text{S}]_{\text{tot}}$ ergab eindeutig, dass $y = 2$ beträgt, und wenn man chemische Gesichtspunkte mitsprechen lässt, ist das bimetallische Teilchen $\text{HS-Ag-S-Ag-SH}^{2-}$ weitaus am wahrscheinlichsten. Dieses entsteht nach Reaktion (19), in welcher das H^+ Ion nicht vorkommt, was eben pH-Unabhängigkeit im Gebiet 8-13 ergibt:



Aus dem experimentellen Befund: $[\text{Ag}_2\text{S}_3\text{H}_2^{2-}] = 1/2 [\text{Ag}]_{\text{tot}} = 0,6 \cdot 10^{-8}$ bei $[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{HS}^-] = 0,020$, ergibt sich sofort auch die Gleichgewichtskonstante vom Vorgang (19) (gültig für $\mu = 1,0$ (NaClO_4), 20°).

Unterhalb pH 8, wo HS^- in H_2S überzugehen beginnt, und oberhalb pH 13, wo S^{2-} entsteht, muss die Konzentration des Binuklearen absinken, wie es die mit der

Formel $\text{Ag}_2\text{S}_3\text{H}_2^{2-}$ bezeichnete Linie zeigt. Man erhält diese, wenn im MWG für (19) die Konzentration $[\text{HS}^-]$ mit (17) durch $[\text{S}]_{\text{tot}}/\alpha_1$ substituiert wird:

$$\log[\text{Ag}_2\text{S}_3\text{H}_2] = 2 \cdot \log[\text{S}]_{\text{tot}} + \log K_{s3} - 2 \cdot \log \alpha_1. \quad (20)$$

Tatsächlich fällt das experimentelle $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ beim Übergang von pH 13 zu 14 ab, was sicher zum Teil auf das Anwachsen von α_1 in (20) zurückzuführen ist. Sehr wahrscheinlich tritt aber auch ein neues Teilchen auf, denn der Komplex $\text{Ag}_2\text{S}_3\text{H}^{2-}$ wird in diesem stark alkalischen Gebiet sicher allmählich seine Protonen abgeben, da dessen Acidität nicht kleiner sein kann als diejenige von HS^- . Zwingende Schlüsse lassen sich aber nicht ziehen, denn man kann pH 14 nur erreichen, indem man alles NaClO_4 durch NaOH ersetzt, wodurch das ionale Milieu eine wesentliche Änderung erfährt, obschon μ konstant gleich 1 bleibt.

Den klaren Beweis, dass bei der Bildung des die Löslichkeit im alkalischen Gebiet bedingenden Komplexes zwei HS^- -Ionen im Spiel sind (Reaktion 19), haben wir durch das Studium der Abhängigkeit des Wertes $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ von $[\text{S}]_{\text{tot}}$ erbringen können. Das pH wurde konstant auf 13 gehalten, so dass in den drei Lösungen dieser Mess-Serie α_1 stets denselben Wert hat. Tabelle 2 unterrichtet über die Ergebnisse:

Tabelle 2

Ansatz	Lösungsmittel	pH	$[\text{S}]_{\text{tot}}$	$[\text{Ag}]_{\text{tot}} \cdot 10^9$	$\frac{\Delta \log [\text{Ag}]_{\text{tot}}}{\Delta \log [\text{S}]_{\text{tot}}}$
106	0,9M NaClO_4 ; 0,1M NaOH	12,94	$2,02 \cdot 10^{-2}$	$11,91 \cdot 10^{-9}$	2,1 } 2,0
107	0,9M NaClO_4 ; 0,1M NaOH	12,94	$3,78 \cdot 10^{-2}$	$44,8 \cdot 10^{-9}$	
108	0,9M NaClO_4 ; 0,1M NaOH	12,94	$4,89 \cdot 10^{-2}$	$70,0 \cdot 10^{-9}$	

Wenn die Löslichkeit bei pH 13 dominant durch $\text{Ag}_2\text{S}_3\text{H}_2^{2-}$ bedingt ist, so berechnet sich $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ mit Gleichung (20):

$$\log[\text{Ag}]_{\text{tot}} = \log[\text{Ag}_2\text{S}_3\text{H}_2] + \log 2 = \text{konst.} + 2 \log[\text{S}]_{\text{tot}}. \quad (21)$$

Der Differentialquotient $d(\log[\text{Ag}]_{\text{tot}})/d(\log[\text{S}]_{\text{tot}})$ muss also 2 sein. Der Differenzenquotient der letzten Kolonne von Tabelle 2 zeigt, dass dem wirklich so ist.

2.4. $[\text{Ag}]_{\text{tot}}$ für das ganze pH-Gebiet. Im Gleichgewicht mit dem Niederschlag von gefälltem Silbersulfid befinden sich in der Lösung neben dem freien Ag^+ also drei Komplexe, so dass Gleichung (1) folgendermassen zu schreiben ist:

$$[\text{Ag}]_{\text{tot}} = 2 \cdot s = [\text{Ag}] + [\text{AgSH}] + [\text{Ag}(\text{SH})_2] + 2 [\text{Ag}_2\text{S}_3\text{H}_2].$$

Wenn man die Konzentrationen dieser Teilchen mit Hilfe der Massenwirkungsausdrücke für die Bildungsreaktionen (3, 10, 16, 19) substituiert, erhält man die Funktion, mit der die Löslichkeit von Ag_2S für einen beliebigen pH-Wert und irgendeine Konzentration des überschüssigen Sulfides berechnet werden kann:

$$[\text{Ag}]_{\text{tot}} = \left(\frac{K_{sp}}{[\text{S}]_{\text{tot}}} \cdot \alpha_0 \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_{s1} \cdot [\text{S}]_{\text{tot}}}{\alpha_2} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_{s2} \cdot [\text{S}]_{\text{tot}}^3}{\alpha_1^2 \cdot \alpha_2} \right)^{\frac{1}{2}} + 2 \cdot \frac{K_{s3} \cdot [\text{S}]_{\text{tot}}^2}{\alpha_1^2}. \quad (22)$$

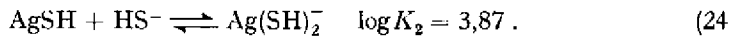
$$\begin{aligned}
 [S]_{\text{tot}} &= \text{überschüssig anwesendes Sulfid} = [H_2S] + [HS] + [S] \\
 [S]_{\text{tot}} &= \alpha_0 \cdot [S] = \alpha_1 \cdot [HS] = \alpha_2 \cdot [H_2S] \\
 \alpha_0 &= 10^{pK_1 + pK_2 - 2 \cdot pH} + 10^{pK_1 - pH} + 1 \\
 \alpha_1 &= 10^{pK_2 - pH} + 1 + 10^{pH - pK_1} \\
 \alpha_2 &= 1 + 10^{pH - pK_1} + 10^{2pH - pK_1 - pK_2}
 \end{aligned}$$

pK_1 und pK_2 sind die negativen Logarithmen der Dissoziationskonstanten von Schwefelwasserstoff und $K_{s,p}$, $K_{s,1}$, $K_{s,2}$, $K_{s,3}$ das Löslichkeitsprodukt und andere Löslichkeitskonstanten des Niederschlages (Reaktionen 10, 16, 19):

$$\left. \begin{aligned}
 pK_1 &= 14,0 \\
 pK_2 &= 6,68 \\
 \log K_{s,p} &= -49,7 \\
 \log K_{s,1} &= -15,78 \\
 \log K_{s,2} &= -8,05 \\
 \log K_{s,3} &= -4,82
 \end{aligned} \right\} \text{(gültig für } \mu = 0,1 \text{ (NaClO}_4\text{), } 20^\circ\text{.)}$$

Mit Gleichung (22) sind die durch die experimentellen Punkte der Fig. 1 und 2 gezogenen Kurven berechnet worden.

3. Bemerkungen über die Komplexchemie des Silberions. – Anionische Liganden bilden mit Ag^+ gewöhnlich Fällungen. Wie gezeigt, erlauben Löslichkeitsbestimmungen es aber, die in der homogenen Lösung über dem betreffenden Niederschlag sich befindenden Komplexe zu erfassen und derart das übliche Stufengewicht $Ag \rightleftharpoons AgL \rightleftharpoons AgL_2 \dots$ usw. aufzuklären, welches man bei Liganden, die das Metall nicht ausfällen, im allgemeinen leicht ermitteln kann. Durch Kombination von $K_{s,p}$ mit $K_{s,1}$ und $K_{s,2}$ erhält man unter Verwendung der Dissoziationskonstanten von H_2S Aufschluss über die Anlagerung von HS^- an das Silberion (Zahlenwerte gültig für $\mu = 1,0$ ($NaClO_4$), 20°):



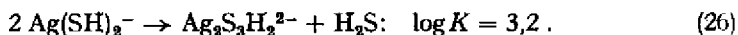
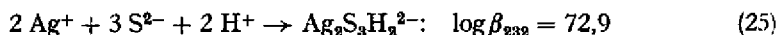
Anhand solcher Konstanten lässt sich das Koordinationsverhalten der Metalle besonders gut beurteilen. Beim Silber nimmt die Komplexstabilität allgemein zu mit abnehmender Elektronegativität des Ligandatom-Elementes und mit steigender Basizität des Liganden [2]. Die gefundene sehr hohe Stabilität des Komplexes $AgSF_6$ war deshalb zu erwarten.

Auffallende Unterschiede gibt es beim Silber aber auch in bezug auf die Zahl der angelagerten Liganden und der Ausbildung der Stufen [10]. Es werden je nur zwei NH_3 und OH^- [11] angelagert, und zwar fast gleichzeitig, so dass der 1:1-Komplex praktisch kaum existiert. Ähnlich ist es mit dem Liganden CN^- . Mit Cl^- [12], Br^- [13], SCN^- [14] und N_3^- [15] geht die Reaktion in Schritten, die sich stark überlappen, bis zum Komplex AgL_4^{3-} . Mit Jodid macht der Vorgang zunächst beim sehr stabilen 1:1-Komplex AgJ halt, und dann folgen noch drei weitere Liganden [16]. Auch bei der Anlagerung von Phosphinen und Arsenen entsteht zunächst nur der 1:1-Komplex

plex, und erst wenn die Ligandkonzentration stark erhöht wird, steigt die Koordinationszahl auf 2 und 3 [17].

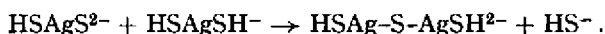
Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass auch beim Liganden SH^- der sehr stabile 1:1-Komplex einen sehr grossen Existenzbereich besitzt. Während sich AgSH schon bei einer Ligandkonzentration von 10^{-13} bildet, muss man $[\text{HS}^-]$ um einen Faktor von etwa 10^{10} erhöhen, bis sich ein zweiter Ligand anlagert. Hinweise für die Existenz des 1:3-Komplexes konnten keine gefunden werden, und K_3 kann deshalb kaum grösser sein als 1. Die Komplexbildung bleibt also zuerst bei $\bar{n} = 1$ und dann wieder bei $\bar{n} = 2$ stehen. Das ist ganz anders bei der Anlagerung von Thioäthern an das Silberion, indem dort sprunghaft gleich AgL_4^+ entsteht, wobei die Konstanten K_1 bis K_4 allerdings klein sind, so dass es sich um nur schwache Assoziate handelt [17].

Durch Kombination von K_{13} mit K_{sp} und den pK -Werten von H_2S berechnet sich die Stabilitätskonstante des Binuklearen (gültig für $\mu = 1$ (NaClO_4), 20°):



Es ist bemerkenswert, dass die freie Enthalpie der Reaktion (26) negativ ist, dass sich also freiwillig eine Ag-S-Ag -Brücke bildet unter Ablösung von H_2S . Wenn sich dieser Prozess fortsetzt, so erhalten wir das Gitter des schwerlöslichen Ag_2S . Aus diesem Grunde können AgSH und $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$ nur in sehr kleinen Konzentrationen im Gleichgewicht mit dem Festkörper auftreten.

Interessant ist ferner, dass $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$ nicht normal deprotoniert werden kann, offensichtlich weil das Deprotonierungsprodukt ein viel besserer Ligand ist als SH^- , so dass sich folgender Austausch abspielt:



Diese Reaktion muss eine Gleichgewichtskonstante von etwa 10^9 besitzen, so dass selbst bei den geringen vorliegenden Konzentrationen Kondensation eintritt. Es wird oft beobachtet, dass die weitere Koordinationsfähigkeit eines Liganden durch die Anlagerung eines Metallions weniger reduziert wird als durch die Anlagerung eines Protons. Das führt vielfach zur Bildung von Polynuklearen.

SUMMARY

The total concentration of dissolved silver in equilibrium with solid Ag_2S and in presence of excess sulfide (present in the form of H_2S , HS^- , S^{2-}) has been determined radiochemically. The solubility at a constant concentration of excess sulfide (= 0,02 molar) as a function of pH is demonstrated in figures 1 and 3. The solubility is due to the complex AgSH below pH 4, to the complex $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$ between pH 5 and 9, and to the complex $\text{HS-Ag-S-Ag-SH}^{2-}$ in the alkaline region. The solubility product of Ag_2S and the stability constants of the complexes are given (equations 9, 10, 16, 19, 23, 24, 25, 26).

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 1. Mitteilung: G. SCHWARZENBACH & MICHAEL WIDMER, *Helv. 46*, 2613 (1963).
 [2] G. SCHWARZENBACH, *Experientia Suppl. V*, 162 (1956); *Angew. Chem. 70*, 451 (1958); *Advances in Inorg. Chemistry and Radiochemistry 3*, 257 (1961).
 [3] R. G. PEARSON, *J. Amer. chem. Soc. 85*, 3533 (1963).
 [4] K. JELLINEK & J. CZERWINSKI, *Z. physikal. Chem. 102*, 438 (1922); I. M. KOLTHOFF, *J. phys. Chem. 35*, 2711 (1931).
 [5] P. v. RYSELBERGHE & A. H. GROPP, *J. chem. Education 21*, 96 (1944).
 [6] W. D. TREADWELL & H. HEPENSTRICK, *Helv. 32*, 1872 (1949).
 [7] G. SCHWARZENBACH, O. GÜBELI und H. ZÜST, *Chimia 12*, 84 (1958).
 [8] M. WIDMER, ETH-Dissertation, Juris-Verlag, Zürich 1962.
 [9] M. WIDMER & G. SCHWARZENBACH, *Helv. 47*, 266 (1964).
 [10] J. BJERRUM, Symposium on Coordination Chemistry, Tihany 1964.
 [11] P. J. ANTIKAINEN & D. DYRSSEN, *Acta chem. scand. 14*, 86, 95 (1960).
 [12] I. LEDEN, *Svensk Kem. Tidskr. 64*, 249 (1952); *65*, 88 (1953).
 [13] E. BERNE & I. LEDEN, *Z. f. Naturforschung 8a*, 719 (1953).
 [14] I. LEDEN & R. NILSSON, *Z. f. Naturforschung 10a*, 67 (1955).
 [15] L. G. SILLEN & A. E. MARTEL, *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, Chem. Soc. Special Publication (1964).
 [16] I. LEDEN, *Acta chem. scand. 10*, 540, 812 (1956).
 [17] S. ÅHRLAND, J. CHATT, N. R. DAVIES & A. A. J. WILLIAMS, *J. chem. Soc. 1958*, 264, 276.

18. Über die adrenale Steroidbiosynthese *in vitro* II. Bedeutung von Steroiden als Hemmstoffe

von F. W. Kahnt und R. Neher

(I. X. 65)

1. Einleitung. – In der ersten Mitteilung dieser Reihe haben wir über die Grundlagen der Bildung von Steroiden aus endogenen und exogenen Vorstufen im Nebennierenrindenhomogenat des Rindes berichtet [1]. Im folgenden untersuchten wir, wie weit Steroide als Regulatoren bzw. Hemmstoffe der adrenalen Biosynthese von Steroiden aus Cholesterin von Bedeutung sind.

Es geht uns in erster Linie um die *direkte* Wirkung auf die Corticosteroidproduktion; eine indirekte Hemmwirkung, wie sie z. B. von Androgenen *in vivo* [2] [3] oder durch Blockierung der Cholesterinbiosynthese oder des Hypothalamus-Hypophysen-Systems (s. z. B. in [4]) hervorgerufen wird, steht hier nicht zur Diskussion. Auch der Einfluss von Steroiden auf Glukose-6-Phosphat-Dehydrogenasen [5] oder Steroid-Dehydrogenasen und Transdehydrogenasen [6–8] *nicht* adrener Herkunft bleibt hier unberücksichtigt.

Wie wir schon kurz in anderem Zusammenhang zeigten, finden sich einerseits unter den Ausgangs- und Zwischenprodukten Steroide, wie Cholesterin, die in hoher Konzentration die Biosynthese auf bestimmten Stufen im Sinne einer Substrat-Hemmung beeinflussen [9]; andererseits erwiesen sich teils Endprodukte [10–14], teils verschiedenartige synthetische Steroide als Blocker unterschiedlicher Qualität [15] [16].