

- [12] *P. S. Venkataramani, J. E. Karoglan & W. Reusch*, J. Amer. chem. Soc. *93*, 269 (1971).  
 [13] *M. Nussim & F. Sondheimer*, Chemistry & Ind. 1960, 400.  
 [14] *R. Hirschmann, C. S. Snoddy & N. L. Wendler*, J. Amer. chem. Soc. *75*, 3252 (1953).  
 [15] *H. Heymann & L. F. Fieser*, J. Amer. chem. Soc. *73*, 5252 (1951).  
 [16] *R. Srinivasan*, J. Amer. chem. Soc. *82*, 775 (1960).  
 [17] *N. C. Yang, M. Nussim & D. R. Coulson*, Tetrahedron Letters 1965, 1525.  
 [18] *R. Binder & H. Wehrli*, Helv. *51*, 1989 (1968).

## 236. Silbermercaptide und -mercaptokomplexe

von **K. Tunaboylu** und **G. Schwarzenbach**

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(6. IX. 71)

*Summary.* The complex formation of silver(I) has been studied with the anions of simple mercaptans RSH which have been rendered soluble by replacing some H in the substituent R by OH. All equilibria constants refer to a solvent of ionic strength  $\mu = 0,1$  and 20 °C.

Monothioglycol HO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—SH (pK = 9.48) forms an amorphous insoluble mercaptide {AgSR} (s), ionic product [Ag<sup>+</sup>][SR<sup>-</sup>] = 10<sup>-19.7</sup>. The solution in equilibrium with the solid contains the molecule AgSR at a constant concentration of 10<sup>-6.7</sup> M which furnishes the formation constant of the 1:1-complex:  $K_1 = 10^{13.0}$ . The solid is soluble in excess of mercaptide (AgSR + SR<sup>-</sup> → Ag(SR)<sub>2</sub><sup>-</sup>:  $K_2 = 10^{4.8}$ ) as well as in an excess of silver ion (AgSR + Ag<sup>+</sup> → Ag<sub>2</sub>SR<sup>+</sup>:  $K \approx 10^6$ ).

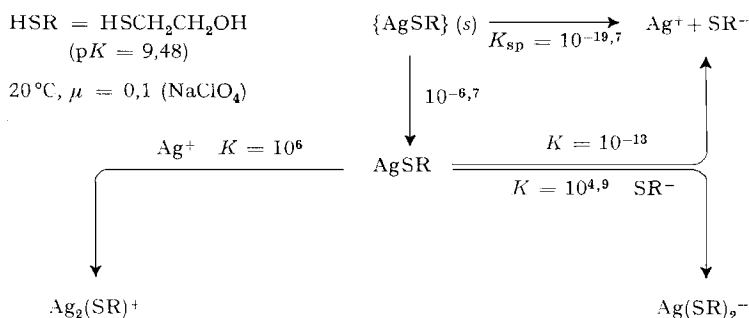
With the bulky monothiopentaerythrite (HO—CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C—CH<sub>2</sub>—SH (pK = 9.89) no precipitation occurs with silver when the mercaptan concentration is below 10<sup>-3.2</sup> M. A single polynuclear Ag<sub>10</sub>(SR)<sub>9</sub><sup>+</sup> ( $\beta_{10,9} = 10^{175}$ ) is formed in acidic solutions which breaks up with the formation of Ag<sub>2</sub>SR<sup>+</sup> ( $\beta_{2,1} = 10^{19.0}$ ) when an excess of silver ion is added. Below the mononuclear wall ([RS]<sub>total</sub> < 10<sup>-6</sup>) Ag<sub>2</sub>SR<sup>+</sup> is formed *via* the mononuclear AgSR ( $K_1 = 10^{13}$ ). At higher mercaptan concentrations ([RS]<sub>tot</sub> > 10<sup>-3.2</sup>) an amorphous precipitate is formed which has almost the same solubility product as silver thioglycolate ([Ag<sup>+</sup>][SR<sup>-</sup>] = 10<sup>-19.1</sup>).

Apparently silver(I) forms with mercaptans always the complexes Ag<sub>2</sub>SR<sup>+</sup>, AgSR and Ag(SR)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Above the mononuclear wall, these species condense to chain-like polynuclears which are cations Ag(SRAg)<sub>n</sub><sup>+</sup> in presence of an excess of Ag<sup>+</sup>, and anions SR(AgSR)<sub>n</sub><sup>-</sup> when the concentration [RS<sup>-</sup>] is larger than [Ag<sup>+</sup>]. Usually n becomes rapidly very large as soon as the condensation starts (n → ∞: precipitate). The decanuclear Ag(SRAg)<sub>9</sub><sup>+</sup> formed with thiopentaerythrit is somewhat more stable than the shorter chains (n < 9) and larger chains (n > 9), because it can tangle up to a ball by coordination of bridging mercapto-sulfur to the terminal silver ions (figure 12, page 2179). This ball seems to be further stabilized by hydrogen bonds between the many alcoholic OH groups of the substituent R = (HO—CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C—CH<sub>2</sub>—. The stability of the bonds Ag—S, however, is little influenced by the substituent R which carries the mercaptide sulfure.

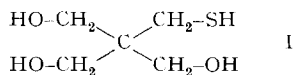
Silbermercaptide erhält man gewöhnlich als amorphe Fällungen von oft nicht exakt stöchiometrischer Zusammensetzung [1]. Sicherlich handelt es sich dabei um Polynukleare, bei denen jedes metallische Zentrum mehr als ein einziges S und jeder Mercaptidschwefel mehr als ein Ag<sup>+</sup> bindet, wobei Kovalenz im Spiel ist, so dass ein endloser Verband äusserst geringer Löslichkeit resultiert. Selbst das Monothioglykolat des Silbers, das sich von einem mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren Mercaptan ableitet, löst sich lediglich zu etwa 10<sup>-7</sup> Formelgewichten pro Liter. Durch radio-metrische Untersuchung der Löslichkeit, als Funktion der Konzentration über-

schüssig zugegebenen Mercaptans bei verschiedenen pH-Werten, konnte gezeigt werden [2], dass die gesättigte Lösung vor allem den ungeladenen 1:1-Komplex  $\text{Ag-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  enthält. Der Niederschlag lässt sich sowohl durch Zugabe von Alkalimercaptid als auch Silbernitrat lösen, wobei  $\text{Ag}(\text{SR})_2^-$  bzw.  $\text{Ag}_2(\text{SR})^+$  entsteht, was die Tendenz des Silberkations, mehrere Liganden, und diejenige des Mercaptidschwefels, mehrere  $\text{Ag}^+$  zu koordinieren, deutlich illustriert. Die Zahlen im folgenden Schema sind die bisher einzige Information<sup>1)</sup> über die Stabilität von Mercaptokomplexen des Silbers.

**1. Silber und Thioglykol.** – Bei Gegenwart einer festen Phase kann man die Konzentration der an den Gleichgewichten teilnehmenden Spezies aber nicht beliebig variieren. Dieser Verlust an Freiheitsgraden führt zu einer Einschränkung der Aussagen, die aus Löslichkeitsmessungen gemacht werden können. Prinzipiell ist es z. B. unmöglich festzustellen, ob es sich beim ungeladenen Komplex, der mit festem Thioglykolat im Gleichgewicht steht, um das mononukleare  $\text{AgSR}$  oder ein Polymer davon handelt. Erst gewisse Erfahrungen über die Grössenordnung der Gleichgewichtskonstanten von Kondensationsreaktionen lassen vermuten, dass wir uns bei der Konzentration von  $10^{-6,7}$  unterhalb des «mononuclear wall» befinden, dass also das Mononukleare viel wahrscheinlicher ist als irgendwelche Polynuklearen  $[\text{Ag}(\text{SR})]_n$ .



**2. Monothiopentaerythrit (I).** – Um die Koordination von Mercaptidschwefel an Silber in homogener Lösung studieren zu können, haben wir nun das Mercaptan I synthetisiert, in der Hoffnung, dass die drei alkoholischen Hydroxylgruppen der Ligandmolekel die Löslichkeit der Silberverbindung stark erhöhen würden. In der Tat ist Silber-(tris-hydroxymethyl)-äthylmercaptid mehr als 1000mal so löslich wie Silberthioglykolat. Bei Mercaptankonzentrationen von weniger als  $6 \cdot 10^{-4}$  M bleiben die Lösungen beim Zufügen von  $\text{Ag}^+$  völlig klar. Die bei höheren Konzentrationen entstehende Trübung wird durch ein amorphes Koagulat verursacht, welches durch Elektrolyte ausgesalzen werden kann.



Monothiopentaerythrit (Hmtp oder HI)

<sup>1)</sup> *Saxena et al.* [3] haben die Komplexbildung von  $\text{Ag}^+$  mit Monothiobernsteinsäure pH-metrisch untersucht. Die Neutralisationskurven sind aber offensichtlich falsch ausgewertet worden und die angegebene Bildungskonstante des 1:1-Komplexes ( $10^7$ ) kann nicht richtig sein.

Die Löslichkeit des Silbermercaptids nimmt also mit zunehmender ionaler Stärke ab, und deshalb war es ungünstig, diese grösser als  $\mu = 0,1$  zu wählen. Die Niederschläge erscheinen übrigens mit erheblicher Verzögerung, so dass es oft möglich war, noch brauchbare Messpunkte mit homogenen Lösungen zu erhalten, die offenbar übersättigt gewesen sind. Monothiopentaerythrit ist wie alle Mercaptane eine sehr schwache Säure, entsprechend einem  $pK$ -Wert von etwa 10 (s. Gleichung 7).

2.1. *Messdaten.* Da die Konzentration von Silber-Ionen wesentlich genauer bestimmt werden kann als diejenige von Wasserstoff-Ionen (wenn man auf Glaselektroden angewiesen ist), wurde die Komplexbildung argentometrisch mit Silberelektroden studiert und nicht pH-metrisch. Lösungen des Mercaptans verschiedener Konzentrationen  $[L]_t$  ( $\sim 10^{-5}$  bis  $\sim 10^{-3}$  M) wurden jeweils bei konstant gehaltenem pH-Wert und natürlich konstant bleibender ionaler Stärke ( $\mu = 0,1$ ) stufenweise mit  $AgNO_3$  versetzt und nach jeder Zugabe die Konzentration  $[Ag^+]$  potentiometrisch ermittelt. Die verwendete galvanische Kette ohne flüssig/flüssig-Phasengrenze erlaubte es, die  $pM$ -Werte ( $= -\log[Ag^+]$ ) mit grosser Genauigkeit ( $\pm 0,001$ ) zu bestimmen.

Es wurden zwei Mess-Serien durchgeführt bei den pH-Werten 1 bzw. 2. Die Wahl derart stark acider Lösungen war zweckmässig, da damit verhindert werden konnte,

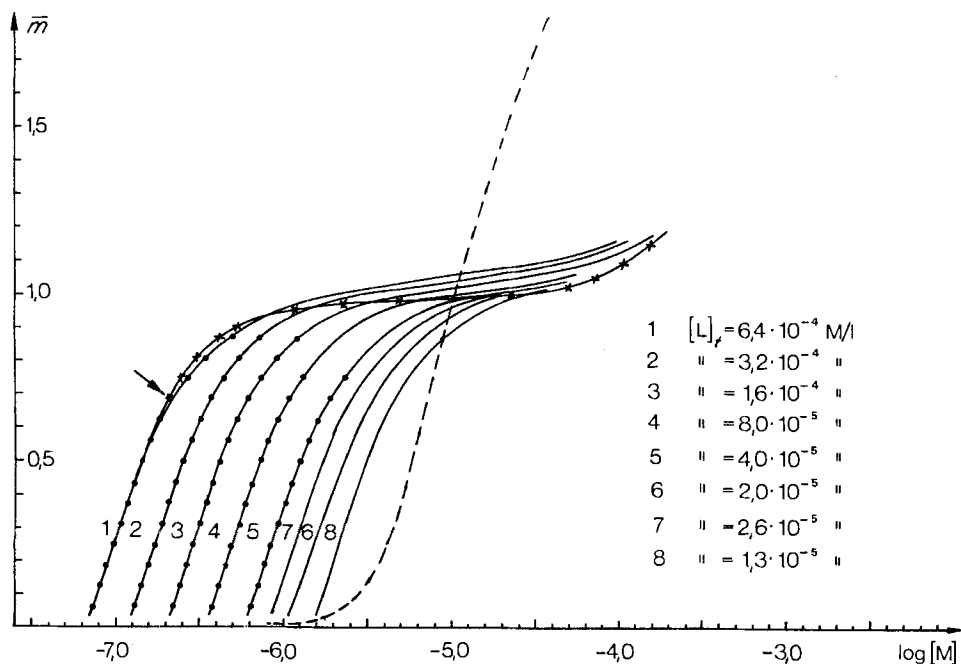


Fig. 1. Argentierungskurven von Thiopentaerythrit bei  $pH = 1$

Nur die bezeichneten Messpunkte sind mathematisch ausgewertet worden. Die Kreuze charakterisieren Gleichgewichte mit ausgefallenem Niederschlag, der in der konzentriertesten Lösung erstmals am mit Pfeil bezeichneten Ort zu beobachten war. Auch die Kurven 6, 7 und 8 sind experimentell erhalten worden. Die berechnete gestrichelte Kurve zeigt die Argentierung unterhalb des «mononuclear wall» ( $[L]_t < 10^{-6}$ ).

dass die Konzentration von  $\text{Ag}^+$  kleiner wurde als  $10^{-10}$ , also in Gebiete absank, wo die Silberelektroden langsamer ansprechen, was die Genauigkeit der potentiometrischen Messung beeinflusst hätte. Zudem ergibt sich der Vorteil, dass die Konzentration des deprotonierten Mercaptans äusserst gering bleibt ( $[\text{L}] \ll [\text{HL}]$ ), was die Massenwirkungsausdrücke vereinfacht. Auch sind saure Lösungen der Mercaptane viel weniger luftempfindlich als neutrale und alkalische Lösungen. Schliesslich lassen sich die pH-Werte 1 und 2 leicht ohne Zusatz von Puffersubstanzen konstant halten.

Aus der Differenz der Totalkonzentration des Silbers  $[\text{M}]_t$  und der Konzentration  $[\text{M}]$  des nicht komplexierten Aquo-Ions ergibt sich der Metallisierungsgrad:

$$\bar{m} = ([\text{M}]_t - [\text{M}]) / [\text{L}]_t, \tag{1}$$

der als Funktion von  $\log [\text{M}]$  aufgetragen worden ist. Die bei  $\text{pH} = 1$  (Fig. 1) und  $\text{pH} = 2$  (Fig. 2) erhaltenen Kurvenscharen zeigen, dass  $\bar{m}$  nicht nur von  $\text{pM}$ , sondern auch von  $[\text{L}]_t$  abhängt, was die Bildung polynuklearer Komplexe anzeigt:

$$\bar{m} = f([\text{M}], [\text{L}]_t). \tag{2}$$

Die für verschiedene Mercaptankonzentrationen erhaltenen Kurven verlaufen parallel zueinander, und ihr Abstand hängt vom jeweiligen Verhältnis der beiden Konzentrationen  $[\text{L}]_t$  ab:

$$(\delta \log [\text{L}]_t / \delta \log [\text{M}])_{\bar{m}} = R. \tag{3}$$

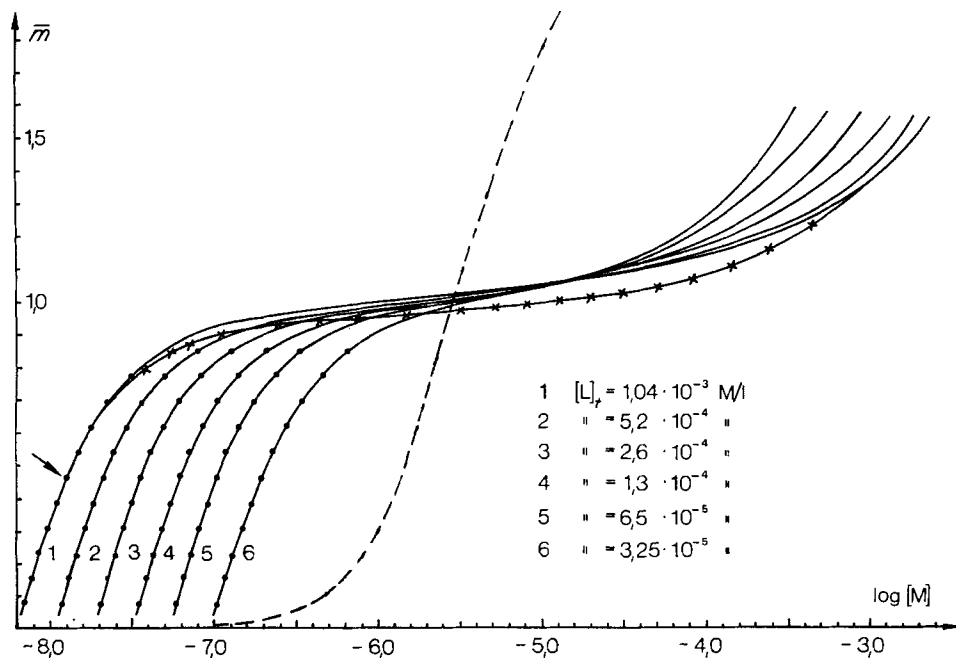


Fig. 2. Argentierungskurven von Thiopentaerythrit bei  $\text{pH} = 2$

Nur die bezeichneten Messpunkte sind mathematisch ausgewertet worden; volle Kreise gelten für homogene Lösungen und Kreuze für Lösungen mit Niederschlag, der am mit Pfeil bezeichneten Ort erstmals zu beobachten war. Die berechnete gestrichelte Kurve beschreibt die Argentierung unterhalb des «mononuclear wall».

Wie exakt diese Beziehung erfüllt ist, erkennt man durch Auftragen von  $\log [L]_t$  versus  $\log [M]$  für Kurvenpunkte mit identischem  $\bar{m}$  (Fig. 3 und 4). Für jedes  $\bar{m}$  innerhalb der Grenzen  $0,06 < \bar{m} < 0,7$  ergibt sich eine mit dem Computer festgelegte Regressionsgerade, um welche die Messpunkte statistisch streuen. Die bei verschiedenen  $\bar{m}$ -Werten erhaltenen Geraden verlaufen mit nur geringer Abweichung parallel, so dass sich für verschiedene  $\bar{m}$ -Werte immer wieder dasselbe  $R$  ergibt mit folgendem Mittelwert:

$$R = -1,253 \pm 0,025. \quad (3a)$$

Höhere Werte als  $\bar{m} = 0,7$  wurden für die Ermittlung von  $R$  deshalb nicht gewählt, weil wir uns vorläufig nur für Lösungen interessieren wollen, die noch eine wesentliche Menge von nicht argentiertem Ligand enthalten, so dass  $[HL]$  neben  $[L]_t$  nicht zu vernachlässigen ist.

2.2.1. *Graphische Auswertung.* Wie Sillén [4] gezeigt hat, bedeutet die Gültigkeit der Beziehung (3), dass die entstehenden Polynuklearen einer sogenannten «core and links»-Reihe angehören. Er behandelt den allgemeinen Fall der Assoziation zweier Reaktanden A und B zu  $A_p B_q$ . Wenn  $[A]$  die Messgrösse ist und sich für verschiedene Totkonzentrationen  $[B]_t$  parallele Kurven ergeben – wenn  $Z = ([A]_t - [A])/[B]_t$  gegen  $\log [A]$  aufgetragen wird – mit Abständen, die durch  $(\delta \log [B]_t / \delta \log [A])_Z = R$  gegeben sind, so muss  $Z$  eine eindeutige Funktion von  $[A]^{-R} [B]_t$  sein. Falls  $[B]$  gegenüber  $[B]_t$  nicht vernachlässigbar ist, so müssen die entstehenden Polynuklearen einer Reihe  $B(A_t B)_n$  angehören mit konstantem  $t$ -Wert, wobei  $t = -R$  ist und die Laufzahl  $n$  alle ganzen Zahlen annehmen darf.

Es ist klar, dass wir formal diesen Fall vor uns haben mit dem Silber als A und HL als B. Da die Kurven (Fig. 1 und 2) bei konstantem pH aufgenommen worden sind

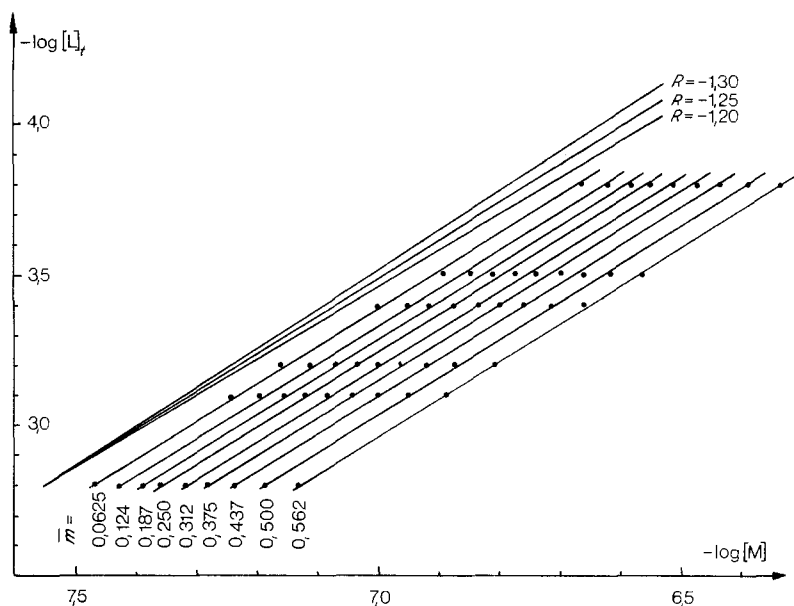
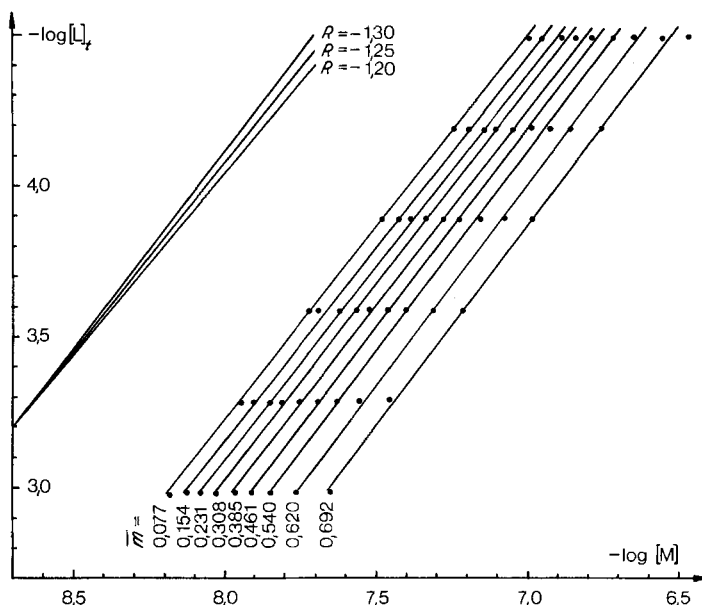
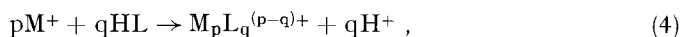


Fig. 3. Graphische Bestimmung von  $R$  (Gleichung 3) für  $pH = 1$


 Fig. 4. Graphische Bestimmung von  $R$  (Gleichung 3) für  $pH = 2$ 

und  $[L]$  gegenüber  $[HL]$  stets vernachlässigt werden darf, ist nicht nur der Massenwirkungsausdruck für die Reaktion (4) konstant sondern auch der Ausdruck (5):



$$\beta_{pq}^* = \frac{[M_pL_q][H]^q}{[M]^p[HL]^q}, \quad (4a)$$

$$\beta_{pq}^{**} = [M_pL_q]/[M]^p \cdot [HL]^q = \beta_{pq} \cdot 10^{q(pH-pK)}, \quad (5)$$

wobei die Bruttobildungskonstanten der Komplexe und der  $pK$ -Wert des Mercaptans in der üblichen Weise definiert sind.

$$\beta_{pq} = [M_pL_q]/[M]^p[L]^q. \quad (6)$$

$$pK = \log \frac{[HL]}{[H][L]} = 9,89 \pm 0,05. \quad (7)$$

Aus der Steigung der Geraden der Fig. 3 und 4 ( $R = -1,25 = -t$ ) ergibt sich also, dass sich Komplexe aus der Serie  $L(M_{1,25}L)_n$  bilden, wobei das Produkt  $t \cdot n$  natürlich ganzzahlig sein muss. Es ist möglich, dass sich nur ein einziges dieser Assoziate bildet oder nur wenige, z. B.  $M_5L_5$  ( $n = 4$ ),  $M_{10}L_9^+$  ( $n = 8$ ),  $M_{15}L_{13}^{2+}$  ( $n = 12$ ) usw.

2.2.2. «Curve fitting». Ob nur ein einziger Komplex aus der Serie  $L(M_tL)_n$ , nämlich  $L(M_tL)_v$ , existiert, kann man mit Silléns «curve fitting» [5] herausfinden. Es werden dabei die Grössen

$$x_{\text{exp}} = \log [L]_t + t \cdot \log [M] \quad (8a)$$

$$y_{\text{exp}} = \bar{m}/t \quad (8b)$$

gegeneinander aufgetragen, und die Form der entstehenden Kurve wird verglichen mit der nach 9 berechneten:

$$x_{th} = \log g/\nu + \log[1 + g(\nu + 1)] - \log \nu + [\nu/(\nu + 1)] \cdot \log(\nu - 1), \quad (9a)$$

$$y_{th} = g \cdot \nu/[1 + g(\nu + 1)]. \quad (9b)$$

Für die Variable  $g$  [ $g = \text{prop. } ([M]^t [HL])^\nu$ ] setzt man beliebige positive Werte ein.

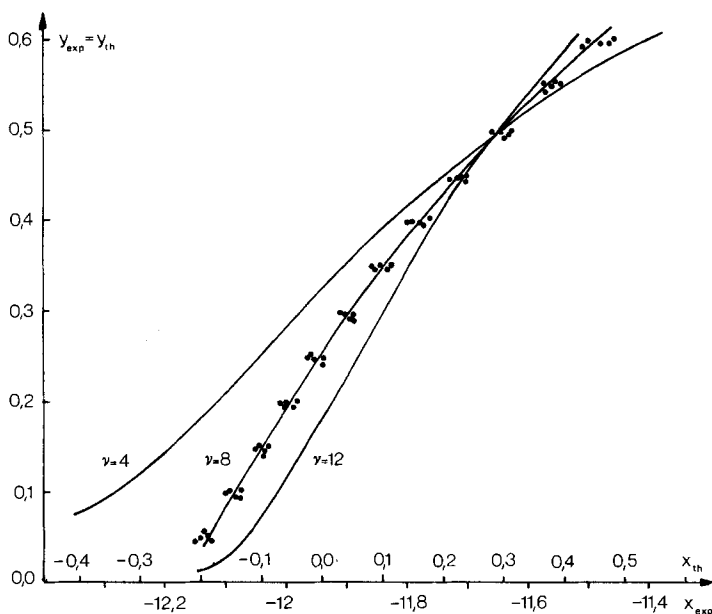


Fig. 5. «Curve fitting» für  $t = 1,25$  und  $\nu = 4, 8$  und  $12$

Wie die Fig. 5 illustriert, kann man nur mit  $\nu = 8$  die berechnete Kurve mit der experimentellen, durch Verschiebung entlang der  $x$ -Achse, zur Deckung bringen, und es ist klar, dass  $\nu = 4$  bzw.  $12$  ausscheiden. Danach kann das entstehende Polynukleare nur die Zusammensetzung  $L(M_{1,25}L)_8 \equiv M_{10}L_9^+$  besitzen. Eine Ungewissheit ergibt sich noch, weil  $t$  mit einem experimentellen Fehler behaftet ist, denn nach (3a) müssen  $t$ -Werte zwischen  $1,228$  und  $1,278$  zugelassen werden. Diese Grenzen entsprechen nahezu den Komplexen  $M_{11}L_9^+ \equiv L(M_{1,222}L)_9$  und  $M_9L_8^+ \equiv L(M_{1,286}L)_7$ . Die diesen Komplexen entsprechenden Funktionen sind in den Fig. 6 und 7 aufgetragen worden, indem man die experimentellen Punkte nach (8) mit  $t = 1,222$  (bzw.  $1,286$ ) und die theoretische Kurve nach (9) mit  $\nu = 9$  (bzw.  $7$ ) erhalten hat. Es ist ganz deutlich, dass die Übereinstimmung in diesen beiden Fällen weniger gut ist als mit dem Komplex  $M_{10}L_9^+$  (Fig. 5), die Abweichungen der theoretischen und experimentellen Funktion sind aber nicht mehr gross.

2.3. Statistik. Die drei Komplexe  $M_9L_8^+$ ,  $M_{10}L_9^+$  und  $M_{11}L_{10}^+$ , mit welchen die experimentellen Resultate der Figuren 1 und 2 mehr oder weniger gut dargestellt werden können, kann man sich als Ketten  $[M-L-M-\dots-L-M]^+$  vorstellen, deren Enden

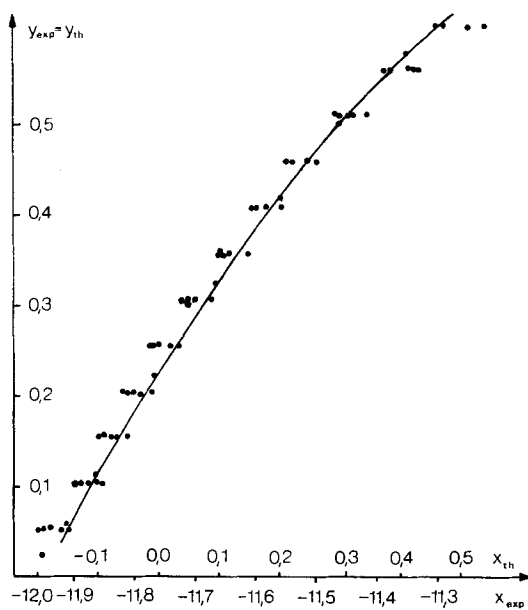


Fig. 6. «Curve fitting» für  $t = 1,222$  und  $v = 9$ , normalisierte Funktion und Messpunkte

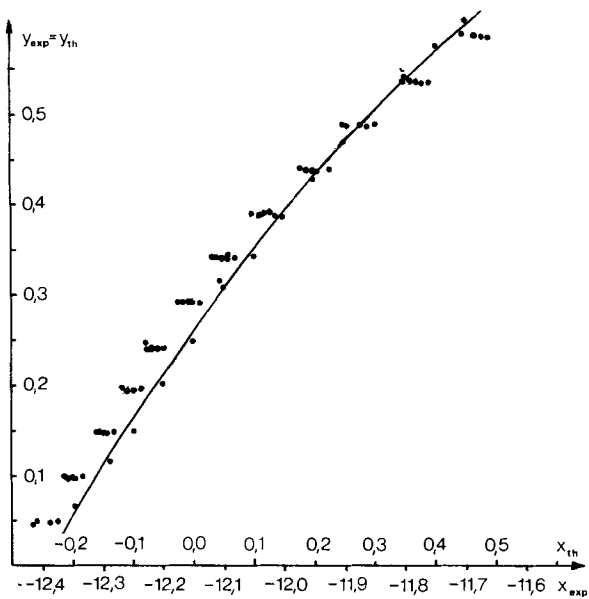


Fig. 7. «Curve fitting» für  $t = 1,286$  und  $v = 7$ , normalisierte Funktion und Messpunkte



stets durch ein Silberkation abgeschlossen werden, entsprechend der allgemeinen Formel  $M(LM)_n^+$ . In der Formel  $M_pL_q$  wäre dann die Bedingung  $p = q + 1$  zu stellen. Um denjenigen Komplex in dieser Reihe zu finden, mit welchem die Kurven in Fig. 1 und 2 am besten wiedergegeben werden können, haben wir für verschiedene  $p$  die scheinbaren Stabilitätskonstanten  $\beta_{pq}^*$  ausgerechnet mit einer grossen Zahl von  $\bar{m}$ -Werten, die bei pH 1 bzw. 2 und verschiedener  $[L]_t$  experimentell erhalten worden sind. Mit den Gleichungen (10) kann man die Konzentrationen des Komplexions und des nichtargentierten Liganden finden, die zusammen mit der experimentell bestimmten  $[M]$  in (4a) eingesetzt werden.

$$[M_pL_q] = \frac{1}{p} \bar{m} \cdot [L]_t; \quad (p = q + 1) \quad (10a)$$

$$[HL] = [L]_t \cdot \left(1 - \frac{p-1}{p} \bar{m}\right) \quad (10b)$$

Derjenige Komplex der Reihe  $[M_pL_{p-1}]^+$  ist der wahrscheinlichste, der die beste Konstanz von  $\beta_{pq}^*$  aufweist, wenn eine grosse Anzahl  $N$  von Messpunkten verwendet wird. Es ist zweckmässig, als Kriterium hierfür nicht einfach die übliche Standardabweichung, sondern die prozentuale Standardabweichung nach (11) zu verwenden, da sich die Konstanten  $\beta_{pq}^*$  für verschiedene  $p$  grössenordnungsmässig stark voneinander unterscheiden ( $[M]$  ist ja in die Potenz  $p$  und  $[HL]$  in die Potenz  $[p - 1]$  zu erheben):

$$\% \sigma (\log \beta) = \frac{100}{\log \beta_{pq}^*} \sqrt{\frac{\sum (\log \beta_{pq}^* - \log \beta_{pq}^*)^2}{N - 1}} \quad (11)$$

Man kann die Fehler auch in Millivolt ausdrücken, d. h. der Messgrösse, aus welcher  $[Ag^+]$  experimentell erhalten worden ist. Zu diesem Zweck berechnet man mit dem Mittelwert  $\beta_{pq}^*$  und den aus dem experimentellen Metallisierungsgrad mit (10) erhaltenen Konzentrationen  $[M_pL_q]$  und  $[HL]$  die Konzentration  $[M]$  des nicht komplexierten Metall-Ions und drückt diese in Millivolt aus ( $\varepsilon = E_0 + 58,164 \log [Ag^+]$ ). Die Standardabweichung ergibt sich nun mit der Gleichung (12):

$$\varepsilon (\text{mV}) = 58,164 \sqrt{\frac{\sum (\log [M]_{\text{ber}} - \log [M]_{\text{exp}})^2}{N - 1}} \quad (12)$$

$[M]_{\text{ber}}$ : berechnet aus dem exp.  $\bar{m}$ -Wert mit dem Mittelwert  $\beta_{pq}^*$  (es wurde derjenige Mittelwert verwendet, der das kleinste  $\sigma(\varepsilon)$  lieferte).

$[M]_{\text{exp}}$ : ermittelt mit der Silberelektrode.

$N$ : Anzahl der Messpunkte.

Tabelle 1. Werte von  $\log \beta_{pq}^*$  mit Standardabweichung und mittlerer Steuerung des Ag-Elektrodenpotentials

$p, q$	7,6	8,7	9,8	10,9	11,10	12,11	13,12	14,13	15,14
$\log \beta_{pq}^*$	58,23	67,61	76,98	86,39	95,63	105,20	114,65	124,00	133,40
$\% \sigma (\log \beta)$	0,560	0,332	0,198	0,162	0,224	0,274	0,290	0,364	0,466
$\log \beta_{pq}^*$	58,25	67,59	76,93	86,28	95,64	104,99	114,36	123,73	133,08
$\sigma(\varepsilon)^2$	6,132	2,997	1,758	1,519	1,824	2,417	3,161	3,976	4,812

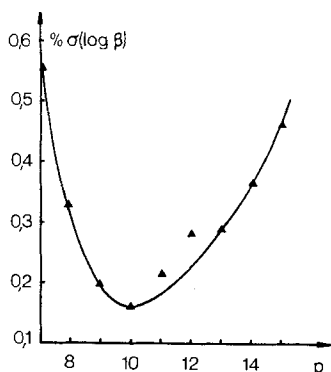
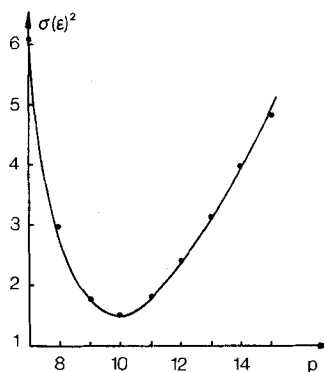
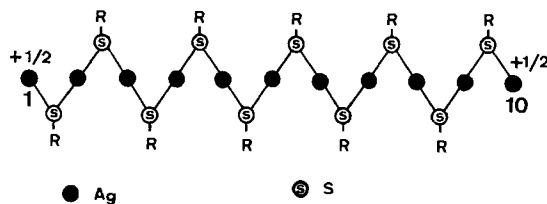

 Fig. 8. Prozentuale Standardabweichung von  $\log \beta_{pq}^*$ 


Fig. 9. Mittlere Streuung des Potentials der Silberelektrode, in Millivolt

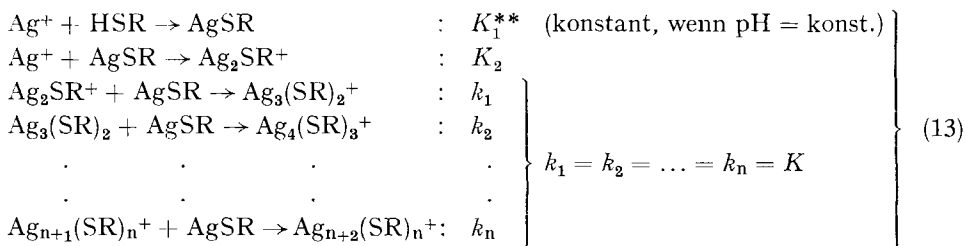
Die mit (11) und (12) erhaltenen Resultate sind im oberen bzw. unteren Teil der Tabelle 1 zusammengestellt und in den Fig. 8 und 9 graphisch aufgetragen worden. (Man beachte, dass für die Berechnung von  $\% \sigma(\log \beta_{pq}^*)$  und  $\sigma(\epsilon)$  nicht exakt dieselben Mittelwerte  $\log \beta_{pq}^*$  Verwendung fanden.) Auch diese Fehlerrechnungen liefern wiederum dasselbe Resultat, das sich schon mit Hilfe von Silléns «curve fitting» ergab, dass sich nämlich die experimentellen Daten mit dem Komplex  $M_{10}L_9^+$  am besten wiedergeben lassen. Die Minima in den Fig. 8 und 9 sind aber sehr flach, was charakteristisch ist für derartige Studien: die Messgrößen  $Z$  und  $[A]$  (bzw.  $[B]$ ) sprechen allgemein wenig empfindlich an auf die Zusammensetzung der Polynuklearen  $A_pB_q$ , wenn  $p$  und  $q$  verhältnismässig grosse Zahlen sind [6]. Unser Resultat ist aber insofern eindeutig, als wir alle Komplexe ausser  $M_9L_8^+$ ,  $M_{10}L_9^+$  und  $M_{11}L_{10}^+$  ausschliessen können, und der mittlere von diesen gibt die Messdaten am besten wieder. Wahrscheinlich kommt nur  $M_{10}L_9^+$  vor, da sich der Wert  $\sigma(\epsilon)$  nicht kleiner machen lässt, indem man annimmt, dass zwei der möglichen Komplexe oder alle drei gleichzeitig vorhanden sind.

**3. Diskussion.** – Da Silber(I) gerne zwei Liganden linear koordiniert (z. B. zwei Thioäther [7]) und Mercaptoschwefel als Brücke zwischen zwei Ag dienen kann, ist es naheliegend anzunehmen, dass Silbermercaptide kettenförmige Assoziate sind (s. Fig. 10), wobei die Kette am zweifach metallisierten Schwefel gewinkelt sein muss. Diese Kettenpolymere werden Anionen sein mit endständigem  $RS^-$ , wenn man sie in einer Lösung mit überschüssigem Mercaptid ( $[RS^-] > [Ag^+]$ ) erzeugt, und Kationen, wenn umgekehrt die Konzentration des nicht komplexierten  $Ag^+$  grösser

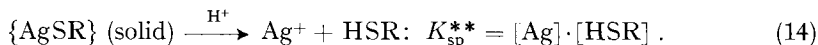

 Fig. 10. Kettenkomplexe  $Ag(SRAg)_n^+$  (II)

ist als diejenige von nicht koordiniertem Mercaptid. Letzteres ist der Fall bei den Bedingungen, unter welchen wir das System  $\text{Ag}^+$ -Thiopentaerythrit studiert haben, da in den stark sauren Lösungen (Fig. 1 und 2) die Konzentration  $[\text{RS}^-]$  kleiner ist als  $10^{-12}$ , während  $[\text{Ag}^+]$  mindestens  $10^{-8}$  beträgt. Es war also zu erwarten, dass sich Polynukleare der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ag}(\text{RSAg})_n^+$  bilden würden, aber es ist überraschend, dass von diesen bevorzugt nur gerade  $\text{Ag}_{10}(\text{SR})_9^+$  entsteht.

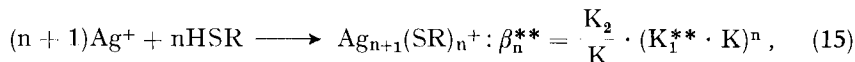
3.1. *Lineare Polymerisation.* Im Gegensatz zu diesem Befund würde man – wenn die Konzentration von  $\text{Ag}^+$  viel grösser ist als diejenige von  $\text{RS}^-$  – vorerst die Bildung von  $\text{Ag}_2\text{SR}^+$  (core) erwarten, woraus dann durch Anlagerung von  $\text{AgSR}$  (link) immer länger werdende Ketten entstehen könnten. Wenn die freie Reaktionsenthalpie der Anlagerung von jeweils einem Kettenglied immer wieder gleich gross ist (entsprechend der Gleichgewichtskonstanten  $K$ ), so sollte man das Geschehen mit der Bildungskonstanten des «core» und  $K$  quantitativ beschreiben können, also mit dem Schema (13):



Derart kann man in der Tat die Bildung von Silberthioglykolat in saurer Lösung verstehen. Wenn bei konstant bleibendem pH Silbernitrat in eine Lösung von Thioglykol eingetragen und wieder die Werte  $\log [\text{Ag}]$  und  $\bar{m} = ([\text{Ag}]_t - [\text{Ag}])/[\text{SR}]_t$  gegeneinander aufgetragen werden, so entstehen Kurven, die denen der Fig. 1 und 2 sehr ähnlich sind. Die Messlösungen sind aber nicht homogen, sondern es fällt sofort  $\{\text{AgSR}\}$  aus, dessen Löslichkeitsprodukt für konstant bleibendes pH wir mit  $K_{\text{sp}}^{**}$  charakterisieren wollen:



$K_{\text{sp}}^{**}$  hängt mit der Bildungskonstanten  $K_1^{**} \cdot K_2$  des «core»  $\text{Ag}_2\text{SR}^+$  und der Konstanten  $K$ , welche die Anlagerung des «link» an die wachsende Kette regelt, zusammen. Das ist zu erkennen, wenn man den Massenwirkungsausdruck  $\beta_n^{**}$  für den Prozess (15) nach dem Produkt  $[\text{Ag}^+][\text{HSR}]$  auflöst und  $n$  gegen unendlich gehen lässt:



$$[\text{Ag}^+][\text{HSR}] = K_{\text{sp}}^{**} = \left\{ \left( \frac{[\text{Ag}_{n+1}(\text{SR})_n^+]}{[\text{Ag}]} \right)^{1/n} \cdot (\beta_n^{**})^{-1/n} \right\}_{n \rightarrow \infty} = (K_1^{**} \cdot K)^{-1} \quad (16)$$

Für Lösungen vom konstant bleibenden pH-Wert 1 ergeben sich die experimentellen Werte (s. Schema S. 2167):  $K_1^{**} = 10^{4,5}$ ;  $K_2 = 10^6$  und  $K_{\text{sp}}^{**} = 10^{-11,2}$ ,

woraus man mit (16) findet:  $K = 10^{6,7}$ . Mit diesen Daten sind die Kurven der Fig. 11 konstruiert worden unter Zuhilfenahme der Summen (17):

$$\left. \begin{aligned} [\text{Ag}]_t - [\text{Ag}] &= \{\text{AgSR}\} + [\text{AgSR}] + \Sigma (n + 1) [\text{Ag}_{n+1}(\text{SR})_n] \\ [\text{SR}]_t - [\text{HSR}] &= \{\text{AgSR}\} + [\text{AgSR}] + \Sigma n \cdot [\text{Ag}_{n+1}(\text{SR})_n] \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

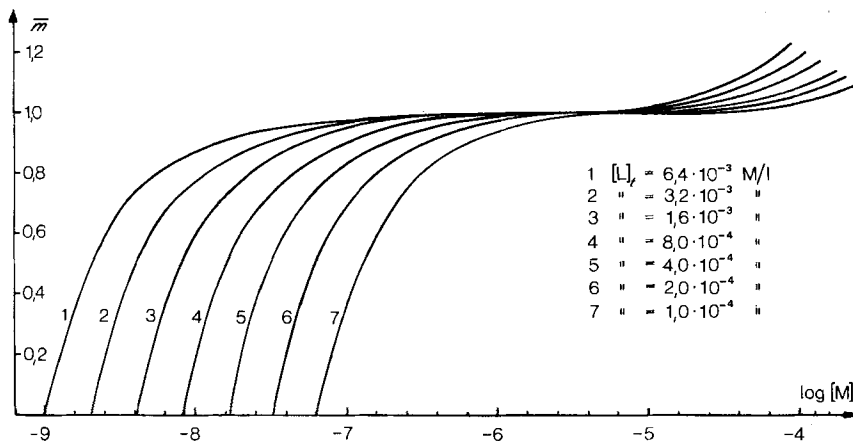


Fig. 11. *Argentierung von Thioglykol, berechnet bei pH = 1* (es fällt dabei Silberthioglykolat aus)

Die Rechnung zeigt, dass  $\bar{m}$  erst dann wesentlich von Null abzuweichen beginnt ( $\bar{m} > 0,01$ ), nachdem sich ein Niederschlag  $\{\text{AgSR}\}$  gebildet hat, dessen Menge in (17) auch in Mol/Liter einzusetzen ist. Diese Konzentration liefert das dominante Glied der Summen, während  $[\text{AgSR}]$  mit  $2 \cdot 10^{-7}$  konstant bleibt (es handelt sich ja um gesättigte Lösungen des Niederschlages) und die Konzentration der Polynuklearen vernachlässigbar klein ist. Das macht die Berechnung von  $\bar{m}$  aus  $[\text{Ag}]$  und  $[\text{SR}]_t$  sehr einfach.

3.2. *Das Dekanukleare*. Es gibt zwei charakteristische Unterschiede zwischen den nach Schema (13) berechneten Kurven der Fig. 11 und denjenigen der Fig. 1 bzw. 2: Erstens verschieben sich die Linien durch Erhöhung von  $[\text{SR}]_t$  um einen bestimmten Faktor in Fig. 11 stärker nach links, und es gilt:

$$\text{Silberthioglykolatfällung (Fig. 11): } \frac{\delta \log [\text{SR}]_t}{\delta \log [\text{Ag}]} = R = -1, \quad (18)$$

was mit  $R = -1,25$  von (3) zu vergleichen ist, dem Wert, der mit den homogenen Lösungen von Silberthiopentaerythrit erhalten wurde. Zweitens nähern sich die Kurven in Fig. 11 asymptotisch der Horizontalen mit  $\bar{m} = 1$ , diejenigen der Fig. 1 und 2 aber dem Wert  $\bar{m} = 1,1$ . Beide Unterschiede sind natürlich darauf zurückzuführen, dass mit Thioglykol  $(\text{AgSR})_\infty$  entsteht, was dem Wert  $t = -R = 1$  für die Formel  $L(\text{M}_t\text{L})_\infty$  entspricht und im Grenzfall den Metallisierungsgrad  $\bar{m} = 1$  ergibt, während sich mit Thiopentaerythrit  $\text{Ag}_{10}(\text{SR})_9^+$  bildet, entsprechend  $t = -R = 1,25$  der Formel  $L(\text{M}_t\text{L})_9$ , und im Grenzfall der Metallisierungsgrad  $\bar{m} = 10/9 = \sim 1,1$  wird.

Ein weiterer Unterschied ergibt sich bei der Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Metallisierungskurven. Bei pH = 2 würden die  $\bar{m}(\log[\text{Ag}])$ -Funktionen des Thioglykolates gegenüber den Kurven der Fig. 11 um exakt eine Abszisseneinheit nach links verschoben sein, weil wir bei diesem erhöhten pH für  $K_1^{**} = 10^{5,5}$  und für  $K_{\text{sp}}^{**} = 10^{-12,2}$  einzusetzen haben. Die Kurven der Fig. 2 (pH = 2) sind aber nur um 0,9 pM-Einheiten verschoben gegenüber den entsprechenden Kurven der Fig. 1 (pH = 1). Das ist wiederum die Folge der Bildung von  $\text{M}_{10}\text{L}_9^+$ . Vergleichbare Punkte sind solche mit gleichem  $\bar{m}$ - und  $[\text{L}]_t$ -Wert bei den beiden Aciditäten pH' und pH'' und entsprechen Lösungen, welche dieselbe Menge des Komplexes und des freien Mercaptans enthalten:

$$[\text{M}_{10}\text{L}_9] = \frac{\bar{m}}{10} [\text{L}]_t \quad \text{und:} \quad [\text{HL}] = [\text{L}]_t \left( 1 - \frac{9}{10} \cdot \bar{m} \right).$$

Wenn wir berücksichtigen, dass der Massenwirkungsausdruck  $\beta_{10,9}^*$  konstant bleiben muss, so ergibt sich eine Beziehung zwischen den beiden pM-Werten der Lösungen mit pH' und pH'':

$$\beta_{10,9}^* = \frac{[\text{M}_{10}\text{L}_9] \cdot 10^{-9 \cdot \text{pH}'}}{[\text{HL}]^9 \cdot 10^{-10 \cdot \text{pM}'}} = \frac{[\text{M}_{10}\text{L}_9] \cdot 10^{-9 \cdot \text{pH}''}}{[\text{HL}]^9 \cdot 10^{-10 \cdot \text{pM}''}},$$

so dass gilt:

$$\Delta \text{pM} = \frac{9}{10} \cdot \Delta \text{pH}, \quad (19)$$

wenn  $\Delta \text{pH} = \text{pH}' - \text{pH}''$  und  $\Delta \text{pM} = \text{pM}' - \text{pM}''$  bedeuten. Experimentell wurden Unterschiede in  $\log[\text{M}]$  für entsprechende Punkte bei pH = 1 (Fig. 1) und pH = 2 (Fig. 2) zwischen 0,88 und 0,90 gefunden, was ein erneuter Beweis ist für die Bildung des Komplexes  $\text{Ag}_{10}(\text{SR})_9^+$ .

Interessant ist es, die Bildungskonstante von  $\text{Ag}_{10}(\text{SR})_9^+$  des Silberthiopentacerythrites mit derjenigen des entsprechenden Dekanuklearen von Thioglykol zu vergleichen. Die erstere finden wir in Tabelle 1:

HSR =

$$(\text{HO}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SH}: \beta_{10,9} = \frac{[\text{Ag}_{10}(\text{mtp})_9]}{[\text{Ag}]^{10} \cdot [\text{mtp}]^9} = \beta_{10,9}^* \cdot 10^{9 \cdot \text{pK}} = 10^{175,4}. \quad (20)$$

= Hmtp

$$(\text{pK} = 9,89)$$

Die Bildungskonstante für den entsprechenden Thioglykolkomplex (der in den Lösungen nie in wesentlicher Konzentration entsteht, da die Anlagerung der Kettenglieder an  $\text{Ag}_2\text{SR}^+$  rasch zu  $\text{Ag}(\text{SRAg})_\infty$ , d. h. zum Niederschlag führt), kann aus  $K_1^{**}$ ,  $K_2$  und  $K$  des Schemas (13) erhalten werden:

HSR =

$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}: (\beta_{10,9}^*)_{\text{pH}} = \left( \frac{[\text{Ag}_{10}(\text{SR})_9]}{[\text{Ag}]^{10} [\text{HSR}]^9} \right)_{\text{pH}} = K_1^{**} \cdot K_2 \cdot (K_1^{**} \cdot K)^8 = 10^{100,1} \text{ bei pH} = 1 \quad (21)$$

$$\frac{[\text{Ag}_{10}(\text{SR})_9]}{[\text{Ag}]^{10} \cdot [\text{SR}]^9} = \beta_{10,9} = (\beta_{10,9}^*)_{\text{pH}} \cdot 10^{9(\text{pK} - \text{pH})} = 10^{176,4}. \quad (\text{pK} = 9,48)$$

Wir finden also eine erstaunliche Übereinstimmung der Stabilitätskonstanten der beiden Komplexe  $Ag_{10}(SR)_9^+$  mit Thioglykol einerseits und Thiopentaerythrit andererseits. Warum ist nun aber das Verhalten der beiden Mercaptane so verschieden? Beim Thioglykol ist ja das Dekanukleare lediglich ein Glied in der Reihe  $Ag(SR)_n^+$ , das bei der Kondensation (anwachsendes n) rasch durchlaufen wird, wobei praktisch ausschliesslich das Hochmolekulare mit  $n = \infty$  (Niederschlag) entsteht, während sich beim Thiopentaerythrit zunächst nur  $Ag(mtpAg)_9^+$  bildet. Der Unterschied kann nur darin bestehen, dass mit dem Mercaptan I die Annahme im Schema (13), wonach die Anlagerung des Gliedes  $AgSR$  an die wachsende Kette immer wieder mit derselben freien Reaktionsenthalpie erfolgt, nicht richtig ist. Vielmehr müssen wir nun folgende Beziehung annehmen:

$$k_1 \approx k_2 \approx \dots \approx k_7 < k_8 > k_9 \approx k_{10} \approx \dots \quad (22)$$

Ein Modell der Molekel II liefert eine glaubwürdige Erklärung für den Befund (22), also für die beobachtete besondere Stabilität des Komplexes  $Ag_{10}(mtp)_9^+$ : Die Kette II (Fig. 10) besteht aus recht langen, starren, linearen Gliedern S–Ag–S, welche am S miteinander gewinkelt verknüpft sind. Der Winkel  $S \angle_{Ag} S$  ist sicher nicht weit entfernt vom Tetraederwinkel<sup>2)</sup> von  $109^\circ$ , so dass, weil freie Drehbarkeit um die Bindungen besteht, auch Ringe geformt werden können, denn die Endatome können einander genähert werden, sobald die Kette eine Länge von 5 oder 6 Gliedern aufweist. Einfache Fünf- oder Sechsringe werden sich aber deshalb nicht bilden, weil die positive Ladung des Kations  $Ag_{n+1}(SR)_n^+$  an den Kettenenden sitzt, so dass sich diese gegenseitig abstossen. Hingegen können sich Doppelringe von der Art der Struktur III (Fig. 12) bilden durch eine gewisse Koordinationstendenz der Ag-Atome der Kettenenden für Brückenschwefel. Dreifach metallisierten Mercaptoschwefel findet man in der Tat in gewissen Metallmercaptiden, z. B. im dekanuklearen Cadmiumthioglykolat-Kation [9]  $Cd_{10}(SR)_{16}^{4+}$ . Es kann deshalb kaum daran gezweifelt werden, dass die Brückenschwefel in der Kette II als zweiter Ligand für die endständigen Metall-Kationen dienen können, und eine solche Koordinationstendenz (angedeutet in III durch die gestrichelte Verknüpfung) braucht nicht gross zu sein, um den Knäuel zusammenzuhalten.

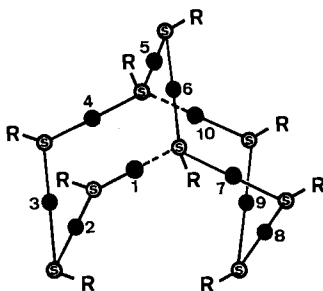


Fig. 12. Geknäuelte Kette  $Ag_{10}(SR)_9^+$  (III)

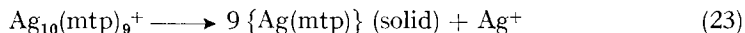
<sup>2)</sup> Der Winkel Pt–S–Ag in einem argentierten Mercaptophosphinkomplex des Pt<sup>II</sup> beträgt  $103^\circ$  [8].

Da die Struktur III ein gewissermassen abgeschlossenes Gebilde ist, entsteht das Dekanukleare  $\text{Ag}_{10}(\text{mtp})_9^+$  bevorzugt, und die Anlagerung des achten Kettengliedes  $\text{Ag}(\text{mtp})$  an den «core»  $\text{Ag}_9(\text{mtp})^+$  erfolgt leichter als die Anlagerung der vorhergehenden und nachfolgenden (Beziehung 22).

Einen Knäuel wie III könnte natürlich auch das Dekanukleare  $\text{Ag}_{10}(\text{SR})_9^+$  des Thioglykols ( $\text{R} = \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) bilden. Es ist aber klar, dass ein solches weniger kompakt gebaut wäre als beim Thiopentaerythrit, dessen Substituenten  $\text{R} = (\text{HO}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2-$  viel voluminöser sind und untereinander wieder durch Wasserstoffbrücken verknüpft sein können.

Da, wie die übereinstimmenden Zahlen von (20) und (21) nahelegen, die Produkte  $\prod_{n=1}^8 k_n = k_1 \cdot k_2 \dots k_8$  bei Thioglykol und Thiopentaerythrit offenbar fast gleich gross sind, bedeutet die beim voluminöseren Mercaptan gefundene Beziehung (22), dass  $k_1$  bis  $k_7$  beim Thiopentaerythrit etwas kleiner sind,  $k_8$  aber dafür grösser ist als beim Thioglykol. Der grössere Verlust an Translations- und Konformationsentropie bei der Koordination des voluminöseren Liganden bildet eine Erklärung für die erste, und die besondere Stabilität des Knäuels III für die zweite dieser Schlussfolgerungen.

3.3. *Der Niederschlag von Silberthiopentaerythrit.* Übrigens ist der Unterschied zwischen den Mercaptiden des Thioglykols und Thiopentaerythrites nicht gross, denn das Dekanukleare  $\text{Ag}_{10}(\text{mtp})_9^+$  des letzteren bildet offenbar lediglich ein metastabiles Zwischenprodukt. Wenn man Lösungen des Thiopentaerythrites von einer grösseren Konzentration als  $6 \cdot 10^{-4}\text{M}$  titriert, so beginnt auch mit diesem Mercaptan, bei  $\bar{m}$ -Werten, die in Fig. 1 und 2 durch einen Pfeil angedeutet sind, ein Niederschlag auszufallen. Auch die Silbersalze von Thiozuckern, mit denen das feste  $\text{Ag}(\text{mtp})$  vergleichbar ist, sind allgemein schwerlösliche, amorphe Verbindungen [10]. Wenn Niederschlagsbildung einsetzt, muss man jeweils lange warten, bis sich die Gleichgewichte an der Elektrode eingestellt haben, was zeigt, dass die Kondensation zum Hochpolymeren  $\text{Ag}(\text{AgSR})_\infty$  Zeit benötigt. Offenbar ist dieser Prozess mit einer erheblichen negativen Aktivierungsentropie verknüpft, was kaum verwunderlich ist. Wenn man die endgültigen Gleichgewichte abwartet, erhält man die Kurven  $\bar{m}(\log[\text{M}])$ , die in den Fig. 1 und 2 mit Kreuzen charakterisiert sind, d. h. dass das Plateau nun bei  $\bar{m} = 1$  zu liegen kommt wie bei den Kurven der Fig. 11. In Lösungen, in welchen sich das Gleichgewicht mit  $\text{Ag}_{10}(\text{mtp})_9^+$  eingestellt hat (was nur wenige Minuten dauert), verursacht die Bildung des Niederschlages eine Senkung des  $\bar{m}$ -Wertes und ein Ansteigen von  $[\text{Ag}]$ , was natürlich durch die chemische Reaktion (23) leicht zu erklären ist:



Gute Gleichgewichtswerte mit dem Niederschlag sind wegen der langsamen Umordnung zum Hochmolekularen (Aktivierungsentropie) schwer zu erhalten. Immerhin kann man aus den Daten der Fig. 1 und 2 (Kurve mit Kreuzen) ein recht zuverlässiges Löslichkeitsprodukt des hochpolymeren Silberthiopentaerythrites erhalten. Es zeigt sich, dass die Reaktion (23) fast völlig nach rechts abläuft, d. h. dass im Gleichgewicht mit dem Niederschlag – wie beim Silberthioglykol – die Konzentration der Polynuklearen vernachlässigbar klein geworden ist, so dass man in den Summen (24) die Konzentrationen  $[\text{M}_{10}\text{L}_9]$  und  $[\text{L}]$  vernachlässigen kann. Die Differenz  $[\text{L}]_t - [\text{M}]_t$

$$\begin{aligned}
 [M]_t &= [M] + 10 [M_{10}L_9] + \{ML\}, \\
 [L]_t &= [L] + [HL] + 9 [M_{10}L_9] + \{ML\}.
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

liefert dann mit dem gemessenen  $[M]$  die Konzentration  $[HL]$ , so dass der Zahlenwert des Massenwirkungsausdruckes (25) bekannt wird:

$$K_{sp}^* = \frac{[M][HL]}{[H^+]} = K_{sp} \cdot 10^{pK}; \quad pK = 9,89.
 \tag{25}$$

Die Auswertung von 25 Kurvenpunkten führte zu folgendem Mittelwert mit der vermerkten Standardabweichung:

$$\log K_{sp} = -19,3 \pm 0,1.$$

Der Wert ist nur wenig verschieden vom Löslichkeitsprodukt des Silberthioglykolates ( $\log K_{sp} = -19,7$ ), was zeigt, dass für die Stabilität des Verbandes vor allem die Bindungsenergie der Ag-S-Verknüpfungen massgebend und der organische Rest R, der den Mercaptanschwefel trägt, unwichtig ist. Zu demselben Schluss kommt man ja auch beim Vergleich der Stabilität des Dekanuklearen  $Ag_{10}(SR)_9^+$  mit Thioglykol einerseits und Thiopentaerythrit andererseits (Gleichungen 20 und 21).

3.4. *Der 2:1-Komplex  $Ag_2(mtp)^+$* . Wenn, nach erreichtem Gleichgewicht mit dem Niederschlag, der  $\bar{m}$ -Wert über 1 ansteigt, so muss die Lösung  $Ag_2SR^+$  enthalten, dessen Konzentration wieder leicht zu erhalten ist, weil die Konzentration von  $Ag_{10}(SR)_9^+$  in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Dazu benutzt man erneut die beiden Summen analog zu (24), nur dass noch die Konzentration  $[M_2L]$  zu berücksichtigen ist, welche man für  $[M]_t$  doppelt und für  $[L]_t$  einfach zu zählen hat. Als Differenz wird dann (26) erhalten, wenn  $[L]$  und  $[M_{10}L_9]$  vernachlässigt werden,

$$[M]_t - [L]_t = [M] + [M_2L] - \frac{[H]}{[M]} \cdot K_{sp}^*,
 \tag{26}$$

so dass man mit der Messgrösse  $[M]$  die Konzentration des 2:1-Komplexes erhält. Für seine Bildungskonstante wurde aus 13 Kurvenpunkten mit  $\bar{m}$ -Werten von 1,02 bis 1,14 der folgende Mittelwert und die folgende Standardabweichung erhalten:

$$\log \beta_{2,1} = \log \frac{[M_2L]}{[M]^2 \cdot [L]} = 19,0 \pm 0,1.
 \tag{27}$$

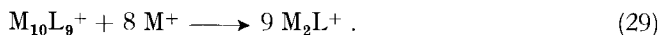
Die Bildungskonstante von  $Ag_2SR^+$  kann man auch aus Messdaten berechnen, die mit homogenen Lösungen erhalten worden sind und  $\bar{m}$ -Werte von über 1,1 aufweisen. In diesen Lösungen steht  $Ag_2SR^+$  nicht mit dem Niederschlag, sondern mit  $Ag_{10}(SR)_9^+$  im Gleichgewicht. Da  $[HL]$  in den Summen (28) vernachlässigbar klein ist, so liefern die zwei Gleichungen sofort die beiden gesuchten Konzentrationen  $[M_{10}L_9]$  und  $[M_2L]$ .

$$\begin{aligned}
 [M]_t &= [M] + 10 [M_{10}L_9] + [M_2L], \\
 [L]_t &= [HL] + 9 [M_{10}L_9] + [M_2L].
 \end{aligned}
 \tag{28}$$

Das Einsetzen in den Massenwirkungsausdruck (27) lieferte erneut denselben Zahlenwert für  $\beta_{2,1}$ . Die gute Konstanz aus Kurvenpunkten mit  $\bar{m}$ -Werten von 1,2



bis 1,5 beweist, dass in den Gleichungen (28) in der Tat nur das Dinukleare und Dekanukleare zu berücksichtigen sind. Andere Kettenkondensate  $\text{Ag}(\text{AgSR})_n^+$  mit  $n < 9$ , die man beim Aufbau des Dekanuklearen nicht findet, entstehen also auch bei dessen Abbau nach (29) nicht, was natürlich wiederum mit (22) zusammenhängt.

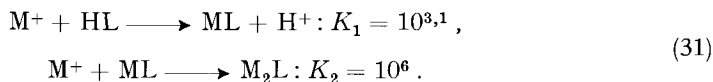


Wenn man nun annimmt, dass die Bildungskonstante des mononuklearen 1:1-Komplexes bei Thiopentaerythrit und Thioglykol gleich gross ist, so erhält man aus  $\beta_{2,1}$ :

$$\log \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} = 13; \quad \log \frac{[\text{M}_2\text{L}]}{[\text{M}] \cdot [\text{ML}]} \approx 6 . \quad (30)$$

Damit kann man die Metallisierungskurve des Thiopentaerythrites konstruieren, die dem «mononuclear wall» entspricht und die man nur bei sehr kleinen Ligandkonzentrationen ( $[\text{L}]_t < 10^{-6}$ ) experimentell erhalten könnte. Sie ist in den Fig. 1 und 2 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Unterhalb dieses Grenzwertes wird die Metallisierungskurve unabhängig von  $[\text{L}]_t$ .

Diese Grenzkurve ist bei  $\text{pH} = 1$  sehr steil, weil aus  $\text{Ag}^+$  und HL praktisch direkt  $\text{Ag}_2\text{L}^+$  entsteht, denn sogar bei  $\bar{m} = 1$  liegen nur 5% der Totalkonzentration  $[\text{L}]_t$  als ML vor. Je höher das pH, um so mehr vollzieht sich die Bildung von  $\text{M}_2\text{L}^+$  in Stufen, weil nur der erste Schritt von (31), nicht aber der zweite, von der Acidität abhängt:



Bei  $\text{pH} = 2$  liegen bei  $\bar{m} = 1$  schon 15% der Totalkonzentration  $[\text{L}]_t$  als ML vor, was man daran erkennt, dass die gestrichelte Grenzkurve weniger steil ist als bei  $\text{pH} = 1$ . Oberhalb  $\text{pH} = 4$  würde diese von  $[\text{L}]_t$  unabhängig gewordene Kurve in zwei Stufen aufbrechen, mit einem Plateau bei  $\bar{m} = 1$ .

#### 4. Experimenteller Teil

4.1. *Synthese von Monothiopentaerythrit (I)*. 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-2-bromäthan (Monobrompentaerythrit) wurde nach Literaturangabe [11] synthetisiert und mit Smp. 75–76° sowie Elementaranalyse charakterisiert. Der Ersatz des Br durch SH geschah mit frisch hergestelltem [12], farblosem NaHS in absolutem Äthanol im Einschlussrohr.

8 g Monobrompentaerythrit (0,04 Mol) werden unter Schutzgas mit 0,042 Mol NaHS in 50 ml abs. Äthanol versetzt und in einem Rohr im Vakuum eingeschmolzen. Der Umsatz erfolgt sehr langsam, so dass Erhitzen auf 140–145° während 12–16 Std. notwendig war. Beim Erkalten kristallisierte NaBr aus in einer Menge, die etwa 70% der Theorie entspricht, während eine argentometrische Titration der Lösung an der Silberelektrode einen Mercaptangehalt entsprechend einem Umsatz von 85% anzeigte. Ein Dünnschichtchromatogramm offenbarte die Anwesenheit von vier Nebenprodukten. Die Isolierung des Hauptproduktes geschah über das weniger luftempfindliche Tetraacetat. Der zähe, farblose Eindampfrückstand wurde bei etwa  $-10^\circ$  mit einem 1:1-Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin versetzt, die entstehende Lösung 12–14 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen und dann auf Eis gegossen. Das Tetraacetat, das zum Teil ausfällt, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die schwere Phase nacheinander mit 2M HCl, 2M  $\text{KHCO}_3$  und schliesslich Wasser gewaschen, dann mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das  $\text{CHCl}_3$  abgedampft. Der viskose Rückstand wurde in Äther-Cyclohexan 3:1 durch Säulenchromatographie an Silicagel fraktioniert, die Eluate wurden mit Hilfe von Dünnschichtchromatogrammen untersucht und diejenigen mit reinem Tetraacetyl-thiopentaerythrit vereinigt. Nach Abdampfen des

Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert, wobei der Tetra-O,O,O,S-acetylmonothio-pentaerythrit bei 110°/0,01 Torr übergang. NMR.- und IR.-Spektrum s. [13]. Tetraacetyl-Monothio-pentaerythrit:

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>S (320,36) Ber. C 48,75 H 6,29 S 9,99% Gef. C 48,65 H 6,28 S 10,09%

Die Rückgewinnung des Monothio-pentaerythrites aus seinem Tetraacetat erfolgte durch Umesterung in abs. Methanol mit Natriummethylat in der Kälte. Die dabei entstehende Lösung des Natriummercaptides wurde durch einen Kationentauscher in H-Form geschickt (Lewatit), das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand einer Säulenchromatographie unterworfen (CHCl<sub>3</sub>/EtOH = 4:1, Silicagel). Es zeigte sich dabei, dass neben dem Monothio-pentaerythrit (Rf = 0,430) etwas Tris-(hydroxymethyl)-äthyl-disulfid (Rf = 0,127) und in kleiner Menge ein unbekanntes Nebenprodukt (Rf = 0,683) entstanden waren. Die Eluate mit dem Hauptprodukt wurden vereinigt und eingedampft. Der ölige Rückstand von Monothio-pentaerythrit kristallisierte sehr langsam zu farblosen Nadeln vom Smp. 90-95°, Sdp. 140-145°/0,01-0,005 Torr. IR.-Spektrum s. [13].

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (152,19) Ber. C 39,49 H 7,95 S 21,03% Gef. C 39,55 H 7,93 S 20,90%

4.2. *Acidität von Monothio-pentaerythrit.* Lösungen des Mercaptans der Konzentration 1 · 10<sup>-3</sup> bis 2 · 10<sup>-3</sup>M, die zugleich 0,1M KNO<sub>3</sub> enthielten, wurden unter Inertgas mit 0,1M NaOH an der Glaselektrode titriert. 15 Punkte des Puffergebietes zwischen pH 9 und 10 wurden mit dem Computer ausgewertet, wobei sich folgender Mittelwert und folgende Standardabweichung ergab:

$$pK = 9,89 \pm 0,05, \text{ gültig für } 20^\circ \text{ und } \mu = 0,1 \text{ (KNO}_3\text{)}.$$

4.3. *Metallisierungskurven.* Zwei bis fünf Millimole Mercaptan wurden jeweils immer wieder aus dem luftbeständigen Tetraacetat neu hergestellt; damit wurde eine Stammlösung zubereitet, welche unter Argonatmosphäre gehalten wurde und für eine kleine Serie von Messungen diente. Der Gehalt dieser Stammlösungen wurde jeweils argentometrisch ermittelt, was wegen des grossen Potentialsprunges am Äquivalentspunkt sehr genau gemacht werden konnte.

Tabelle 2. *Mess-Serie pH = 1*

Lösungen, in denen sich ein Niederschlag bildete, sind mit \* bezeichnet.

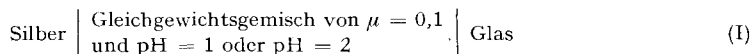
[L] <sub>t</sub> =1,6·10 <sup>-3</sup>		[L] <sub>t</sub> =8·10 <sup>-4</sup>		[L] <sub>t</sub> =6,4·10 <sup>-4</sup>		[L] <sub>t</sub> =4·10 <sup>-4</sup>		[L] <sub>t</sub> =3,2·10 <sup>-4</sup>		[L] <sub>t</sub> =1,6·10 <sup>-4</sup>		[L] <sub>t</sub> =8·10 <sup>-5</sup>		[L] <sub>t</sub> =4·10 <sup>-5</sup>	
m	pAg	m	pAg	m	pAg	m	pAg	m	pAg	m	pAg	m	pAg	m	pAg
0,063	7,466	0,063	7,249	0,031	7,167	0,062	7,002	0,062	6,885	0,061	6,662	0,058	6,435	0,047	6,208
0,125	7,428	0,125	7,205	0,062	7,131	0,125	6,961	0,125	6,844	0,124	6,619	0,120	6,390	0,108	6,173
0,188	7,393	0,188	7,167	0,125	7,088	0,187	6,923	0,187	6,806	0,186	6,582	0,182	6,347	0,169	6,129
0,250	7,359	0,250	7,131	0,187	7,052	0,250	6,888	0,250	6,772	0,248	6,548	0,244	6,309	0,230	6,091
0,313	7,321	0,312	7,096	0,250	7,014	0,312	6,850	0,312	6,734	0,311	6,512	0,306	6,273	0,290	6,057
0,375	7,284	0,375	7,053	0,312	6,976	0,375	6,802	0,374	6,696	0,373	6,476	0,368	6,239	0,351	6,019
0,438	7,239	0,437	7,005	0,375	6,933	0,437	6,761	0,437	6,651	0,435	6,435	0,429	6,194	0,411	5,977
0,500	7,186	0,500	6,950	0,437	6,887	0,500	6,718	0,499	6,607	0,497	6,387	0,491	6,148	0,471	5,934
0,563	7,132	0,562	6,885	0,500	6,840	0,562	6,667	0,562	6,555	0,560	6,335	0,552	6,098	0,530	5,886
0,625	7,074	0,625	6,821	0,562	6,787	0,624	6,603	0,624	6,499	0,622	6,273	0,614	6,043	0,588	5,835
0,687	6,998	0,687	6,747	0,625	6,723	0,687	6,534	0,686	6,433	0,684	6,213	0,674	5,984	0,645	5,778
0,750	6,912	0,750	6,641	0,687	6,648	0,749	6,455	0,749	6,359	0,745	6,136	0,734	5,912	0,701	5,713
0,813	6,790*	0,812	6,50*	0,750	6,565	0,812	6,34	0,811	6,27	0,807	6,04	0,793	5,820	0,755	5,644
0,875	6,62*	0,875	6,34*	0,812	6,447	0,875	6,20	0,872	6,15	0,867	5,92	0,85	5,72	0,803	5,55
0,938	6,27*	0,938	6,04*	0,874	6,290	0,935	5,96	0,903	6,08	0,900	5,83	0,90	5,59	0,850	5,46
0,967	5,69*	0,968	5,79*	0,936	6,043	0,965	5,74	0,935	5,97	0,915	5,73	0,93	5,50	0,893	5,37
0,983	4,59*	1,000	5,45*	0,966	5,840	0,993	5,43	0,965	5,78	0,955	5,62	0,95	5,41	0,910	5,32
1,000	4,30*	1,008	5,08*	0,996	5,575	1,015	5,16	0,993	5,58	0,980	5,45	0,97	5,31	0,925	5,27
1,020	4,14*	1,015	4,40*	1,023	5,269	1,029	4,85	1,017	5,34	1,000	5,28	0,99	5,22	0,955	5,17
1,060	3,98*	1,020	4,26*	1,045	4,970	1,038	4,65	1,040	5,10	1,015	5,12	0,995	4,99	0,975	5,08
1,100	3,87*	1,040	4,18*	1,066	4,767	1,050	4,53	1,052	4,89	1,025	4,97	1,015	4,86	0,995	4,99
1,145	3,78*	1,050	4,10*	1,085	4,603	1,065	4,32	1,065	4,72	1,035	4,85	1,02	4,74	1,010	4,85
1,153	3,71*	1,070	4,04*			1,085	4,19	1,085	4,49	1,050	4,67			1,040	4,49

4.3.1. *Gleichgewichtsgemische.* Passende Mengen der Mercaptan-Stammlösung wurden mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -Gemischen zusammengegeben, so dass Lösungen von  $\mu = 0,1$  und der Acidität  $[\text{H}^+] = 0,1$  (für die Kurven der Fig. 1) bzw.  $[\text{H}^+] = 0,01$  (Kurven der Fig. 2) entstanden. Alle zu mischenden Lösungen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  sowie das zur Verdünnung dienende Wasser wurden vor der Mischoperation sorgfältig von gelöstem Sauerstoff befreit und jeweils unter Argon aufbewahrt. Auch die zur Titration dienende Lösung von  $\text{AgNO}_3$  war frei von gelöstem Sauerstoff; ihre Konzentration wurde jeweils der Konzentration  $[\text{L}]_t$  der zu titrierenden Mercaptanlösung angepasst. Da  $[\text{Ag}]_t$  meist sehr viel grösser war als  $[\text{Ag}]$ , konnten Gemische mit einem beliebigen, gewünschten Metallisierungsgrad  $\bar{m}$  (vgl. Gleichung 1) hergestellt werden durch Wahl eines bestimmten Konzentrationsverhältnisses  $[\text{Ag}]_t/[\text{L}]_t$ . Derart entstanden die in den Fig. 1 und 2 eingezeichneten exakt horizontal angeordneten Messpunkte. Die Konzentration  $[\text{Ag}^+]$  für einen bestimmten Metallisierungsgrad  $\bar{m}$  bei einer bestimmten Totalmercaptankonzentration  $[\text{L}]_t$  musste also nicht - wie es sonst üblich ist - durch Interpolation graphisch ermittelt, sondern konnte direkt experimentell bestimmt werden. Nur solche Kurvenpunkte, bei denen dieses Vorgehen möglich war, sind in den Fig. 1 und 2 eingetragen und mathematisch ausgewertet worden. Unsere Metallisierungskurven sind deshalb mit wesentlich kleineren experimentellen Fehlern behaftet als die  $Z(\log[A])$ -Kurven, welche die Hydrolyse von Metallaquo-Ionen beschreiben [14] [6].

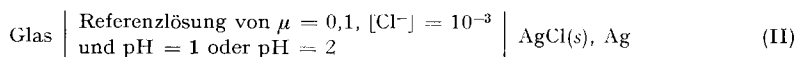
Tabelle 3. Mess-Serie bei  $\text{pH} = 2$ 

$[\text{L}]_t=5,2 \cdot 10^{-4}$		$[\text{L}]_t=3,2 \cdot 10^{-4}$		$[\text{L}]_t=2,6 \cdot 10^{-4}$		$[\text{L}]_t=1,6 \cdot 10^{-4}$		$[\text{L}]_t=1,3 \cdot 10^{-4}$		$[\text{L}]_t=6,5 \cdot 10^{-5}$	
$\bar{m}$	pAg	$\bar{m}$	pAg	$\bar{m}$	pAg	$\bar{m}$	pAg	$\bar{m}$	pAg	$\bar{m}$	pAg
0,077	7,988	0,063	7,762	0,077	7,748	0,062	7,541	0,077	7,500	0,076	7,267
0,154	7,947	0,125	7,727	0,154	7,699	0,125	7,504	0,154	7,459	0,153	7,222
0,231	7,909	0,187	7,689	0,231	7,647	0,187	7,462	0,230	7,407	0,230	7,177
0,308	7,858	0,250	7,652	0,308	7,600	0,250	7,425	0,307	7,361	0,307	7,129
0,385	7,806	0,312	7,614	0,461	7,495	0,312	7,383	0,384	7,304	0,383	7,077
0,462	7,737	0,375	7,572	0,538	7,428	0,375	7,339	0,461	7,246	0,460	7,021
0,538	7,672	0,437	7,528	0,615	7,346	0,437	7,294	0,538	7,175	0,537	6,957
0,615	7,590	0,499	7,483	0,692	7,243	0,500	7,246	0,615	7,095	0,613	6,881
0,692	7,497	0,562	7,435	0,769	7,115	0,562	7,191	0,692	6,991	0,690	6,789
0,769	7,335	0,625	7,373	0,846	6,913	0,625	7,129	0,768	6,864	0,766	6,675
0,846	7,126	0,687	7,297	0,922	6,545	0,687	7,057	0,806	6,785	0,804	6,603
0,884	6,976	0,750	7,191	0,992	5,678			0,845	6,689	0,842	6,524
0,961	6,641	0,812	7,070	1,031	4,939			0,882	6,551	0,879	6,423
0,923	6,837	0,875	6,881	1,059	4,613			0,920	6,387	0,915	6,307
0,996	5,716	0,937	6,545	1,088	4,438			0,956	6,146	0,951	6,167
		0,967	6,270	1,140	4,204			0,989	5,840	0,985	6,002
		0,996	5,847	1,188	4,049			1,015	5,520	1,015	5,830
		1,020	5,448	1,226	3,926			1,035	5,266	1,042	5,644
		1,038	5,118	1,258	3,826			1,051	5,080		
		1,053	4,888	1,289	3,740			1,062	4,929		
		1,066	4,729	1,341	3,613			1,083	4,723		
		1,091	4,524	1,401	3,489			1,105	4,585		
		1,112	4,362	1,483	3,400			1,121	4,472		
				1,524	3,317			1,152	4,307		

4.3.2. *Bestimmung von pAg.* Für die potentiometrische Bestimmung der Konzentration des nicht komplexierten Aquo-Ions  $\text{Ag}^+$  diente folgende galvanische Kette ohne flüssig-flüssige Phasengrenze:



Die als Referenzelektrode dienende Glaselektrode wurde immer wieder standardisiert mit der galvanischen Kette II.



Die Referenzlösung war dabei genau so zusammengesetzt wie das Gleichgewichtsgemisch der Kette I, enthielt aber kein Mercaptan, dafür aber eine kleine Menge Chlor-Ionen, auf welche die mit festem Silberchlorid überzogene Silberelektrode (hergestellt nach [15]) ansprechen konnte. Die Gefässe mit dem Gleichgewichtsgemisch und der Referenzlösung, in welche die Silber- bzw. Silber-Silberchloridelektroden eintauchten, befanden sich direkt nebeneinander, so dass die in (I) als Referenzelektrode dienende Glaselektrode immer wieder leicht geeicht werden konnte, indem man sie vom einen in das andere Gefäss überführte.

Die Glaselektrode wurde in der Referenzlösung aufbewahrt, so dass das Potential der Kette (II) während Wochen verfolgt werden konnte. Es änderte sich dabei nur in Bereichen von 0,1 bis 0,2 mV. Für die Bestimmung von pAg wurde die Glaselektrode in die Gleichgewichtsgemische überführt. Das Potential der Kette (I) stellte sich dabei in 2-3 min ein und blieb nachher innerhalb von 0,1 mV konstant. Lediglich wenn im Gleichgewichtsgemisch ein Niederschlag von {Ag(mtp)} anzufallen begann, kam es zu einer langsamen Drift des Potentials der Silberelektrode nach positiveren Werten (Reaktion 23), die erst nach etwa 30 min zum Stillstand kam. Die in diesen Fällen ermittelten Werte von  $\log[\text{Ag}]$  und  $\bar{m}$  sind in den Fig. 1 und 2 mit Kreuzen eingetragen.

Um eine Kontrolle der Auswertung zu ermöglichen, sind die Messdaten in den folgenden Tabellen registriert. Die mit \* versehenen Zahlen beziehen sich auf trübe Gleichgewichtsgemische, in denen ein Niederschlag ausgefallen war.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. M. Bennett, J. chem. Soc. 1922, 2139.
- [2] H. Züst, Dissertation ETH Zürich 1958.
- [3] R. S. Saxena, K. C. Gupta & M. L. Mittal, J. inorg. nucl. Chemistry 30, 189 (1968).
- [4] L. G. Sillén, Acta chem. scand. 8, 299 (1954).
- [5] L. G. Sillén, Acta chem. scand. 8, 318 (1954).
- [6] L. G. Sillén, Pure appl. Chemistry 17, 55 (1968).
- [7] M. Widmer & G. Schwarzenbach, Chimia 24, 447 (1970).
- [8] P. Strickler, Helv. 52, 270 (1969).
- [9] P. Strickler, Chem. Commun. 1969, 655.
- [10] Leo Ahlig, «Über Thiozucker und ihre Metallkomplexe», Diss. (Prof. Hardegger), ETH Zürich 1970.
- [11] S. Wawzonek, A. Mater & C. H. Issidorides, Org. Syntheses 4, 681 (1963).
- [12] G. Brauer, «Handbuch der präp. anorg. Chemie», S. 278, Verlag Enke, Stuttgart 1960.
- [13] K. Tunaboynu, Dissertation ETH Zürich 1970.
- [14] L. G. Sillén, Quart. Rev. 13, 146 (1959).
- [15] R. Bates, «Determination of pH», John Wiley & Sons, Inc., New York 1964.