

# Die Komplexbildung zwischen Silberionen und Bromidionen in wäßrigen Lösungen

Von E. BERNE und I. LEDEN

Aus dem Institut für Kernchemie\* und dem Institut für anorganische Chemie der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg, Schweden

(Z. Naturforschg. 8a, 719—726 [1953]; eingegangen am 1. September 1953)

Die Komplexbildung wird durch potentiometrische Messungen und durch Löslichkeitsmessungen untersucht. Einkernige Komplexe  $\text{AgBr}_n^{(1-n)}$  mit  $n = 1, 2, 3$  und 4 werden nachgewiesen, und die zugehörigen Komplexkonstanten werden berechnet. Eine schwache Bildung von mehrkernigen Komplexen wird gefunden, die aber zu gering ist, um die zugehörigen Konstanten berechnen zu können. Das Löslichkeitsprodukt wird bei verschiedenen Ionenstärken gemessen.

Es ist gut bekannt, daß Silberbromid in konzentrierten Bromidlösungen infolge von Komplexbildung eine ziemlich hohe Löslichkeit zeigt. Eine Zusammenstellung von Löslichkeitsdaten ist von Sillén<sup>1</sup> und von Erber<sup>2</sup> gegeben worden. Der letztere maß die Löslichkeit von Silberbromid in Bromwasserstoffsäure im Konzentrationsbereich 2—8 m. und nahm an, daß die ziemlich große Löslichkeit eine Folge der Bildung des einzigen Komplexes  $\text{Ag}_2\text{Br}_6^{4-}$  war. Chateau und Pouradier<sup>3</sup> maßen die EMK von Silberelektroden in ungesättigten Lösungen von Silberbromid in Natriumbromidlösungen in dem Konzentrationsbereich 0,2—2 m. Sie fanden die Komplexe  $\text{AgBr}_3^{2-}$  und  $\text{AgBr}_5^{4-}$ . Weil in beiden Fällen die Ionenstärke der angewandten Lösungen sehr stark verändert wurde, war die Auswertung der Messungen von den schwankenden Aktivitätskoeffizienten beeinträchtigt. Erber korrigierte aber nicht für veränderte Aktivitätskoeffizienten und auch nicht für die Verminderung der Bromidionen-Konzentrationen bei der Auflösung von festem Silberbromid. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach Harned, die Chateau und Pouradier durchführten, dürfte bei ihren hohen Ionenstärken sehr unsicher sein.

Es ist die Absicht dieser Arbeit, durch potentiometrische Messungen und Löslichkeitsmessungen bei konstanter Ionenstärke bessere Kenntnis über die Silberbromidkomplexe zu erhalten. Bei den potentiometrischen Messungen sind ziemlich große Schwierigkeiten vorauszusehen, weil einerseits die

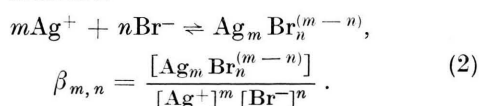
möglichen Werte des Silbergehaltes in ungesättigten Lösungen ziemlich klein sind, was die Reproduzierbarkeit der Silberelektroden beeinträchtigt, und andererseits die Silberelektroden durch die zum Konstanthalten der Ionenstärke angewandten großen Natriumperchlorat-Konzentrationen beeinflusst werden. Obwohl diese Versuche also von vornherein als approximativ angesehen werden müssen, kann man erwarten, daß die besseren Auswertungsmöglichkeiten von Messungen bei konstanter Ionenstärke eine bessere Kenntnis der Struktur von Silberbromidlösungen ermöglichen.

## 1. Zur Theorie der Komplexbildung

Wenn es in der Lösung Komplexe  $\text{Ag}_m\text{Br}_n^{(m-n)}$  gibt, so kann der totale Silbergehalt ( $C_{\text{Ag}}$ ) folgendermaßen geschrieben werden:

$$C_{\text{Ag}} = \sum_{m=1}^M \sum_{n=0}^N m [\text{Ag}_m\text{Br}_n^{(m-n)}]. \quad (1)$$

Die Komplexkonstanten  $\beta_{m,n}$  für die verschiedenen Komplexe werden durch die folgenden Gleichgewichte definiert:



Aus (1) und (2) folgt dann:

$$C_{\text{Ag}} = \sum_{m=1}^M \sum_{n=0}^N m \beta_{m,n} [\text{Ag}^+]^m [\text{Br}^-]^n, \quad (3)$$

wo  $\beta_{1,0} = 1$ .

\* Vom schwedischen Atomkomitee unterstützt.

<sup>1</sup> L.-G. Sillén, Solubility of Silver Halogenides. Preliminary Report to the Int. Union of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 1953 (hektographiert).

<sup>2</sup> W. Erber, Z. anorg. Chem. **248**, 32 [1941].

<sup>3</sup> H. Chateau u. J. Pouradier, Science Ind. phot. **23**, 225 [1952].



Um aus Messungen von  $C_{\text{Ag}}$ ,  $[\text{Ag}^+]$  und  $[\text{Br}^-]$  die Komplexkonstanten berechnen zu können, werden Funktionen  $F_x$  eingeführt<sup>4</sup>:

$$F_x = \frac{C_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]^x} = \sum_{m=1}^M \sum_{n=0}^N m\beta_{m,n} [\text{Ag}^+]^{(m-1)} [\text{Br}^-]^{(n-x)}. \quad (4)$$

Wenn die einkernigen Komplexe zum größten Teil als  $\text{AgBr}_{x-1}^{2-x}$  und  $\text{AgBr}_x^{1-x}$  vorliegen, haben nämlich diese Funktionen die Eigenschaft, die unmittelbar aus (4) hervorgeht, daß die extrapolierten Werte

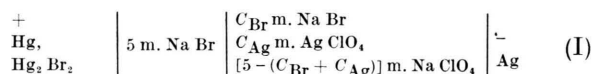
$$\lim_{[\text{Ag}^+] \rightarrow 0} F_x = F_x(0)$$

eine Funktion ersten Grades von  $1/[\text{Br}^-]$  sind. Sind also die Werte von  $F_x(0)$  in einem geeigneten Konzentrationsbereich als Funktion von  $1/[\text{Br}^-]$  gegeben, kann man die Komplexkonstanten  $\beta_{1,x-1}$  und  $\beta_{1,x}$  berechnen. Um die Konstanten  $\beta_{m,n}$  ( $m > 1$ ) der mehrkernigen Komplexe zu untersuchen, mißt man am besten  $F_x$  als Funktion von  $[\text{Ag}^+]$  bei konstantem Bromidgehalt. Sind mehrkernige Komplexe nicht vorhanden, soll dann nach (4)  $F_x$  unabhängig von der Silberionen-Konzentration sein. Eine Variation in  $F_x$  mit  $[\text{Ag}^+]$  ist also durch die Konstanten der mehrkernigen Komplexe bestimmt.

## 2. Potentiometrische Messungen

### A. Experimentelles

Die Messungen in ungesättigten Lösungen wurden in einem Thermostaten bei 25,0°C an der folgenden Kette vorgenommen:

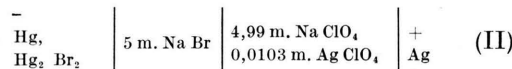


Die experimentellen Einzelheiten sind früher schon beschrieben worden<sup>5</sup>. Zwei verschiedene Arten von Messungen wurden gemacht:

α) Die EMK der Meßkette wurde als Funktion des Gesamtgehaltes an Bromid ( $C_{\text{Br}}$ ) bzw. Silber ( $C_{\text{Ag}}$ ) gemessen. Die Lösungen in dem rechten Halbelement wurden dabei so hergestellt, daß 5 m. Natriumperchloratlösung der ursprünglichen Lösung in dem Elektrodengefäß zugesetzt wurde. Der Gehalt der ursprünglichen Lösung war dabei  $(5 - C_{\text{Ag}})$  m. an Bromid und  $C_{\text{Ag}}$  m. an Silber. Drei Serien mit verschiedenem Anfangsgehalt an Silber wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

β) In einigen orientierenden Versuchen wurde die EMK der Kette als Funktion des Gesamtgehaltes an Silber bei konstantem Gesamtgehalt an Bromid gemessen. Analog den unter α) beschriebenen Versuchen wurden die Lösungen in dem rechten Halbelement so hergestellt, daß eine Lösung, die  $C_{\text{Br}}$  m. an Bromid und  $(5 - C_{\text{Br}})$  m. an Natriumperchlorat war, der ursprünglichen Lösung in dem Elektrodengefäß zugesetzt wurde. Drei Serien mit verschiedenem Gesamtgehalt an Bromid wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Zur Eichung der Meßanordnung wurde die folgende Kette gemessen:



Die EMK dieser Kette war  $596,4 \pm 0,2$  mV.

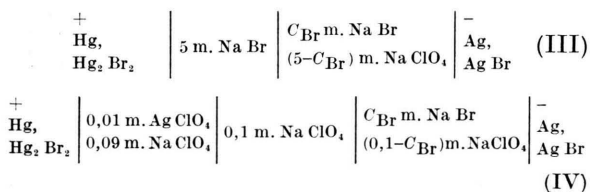
Für die Untersuchung des Löslichkeitsproduktes bei den Ionenstärken 5 bzw. 0,1 m. wurden die zwei folgenden Ketten gemessen:

<sup>4</sup> I. Leden, Z. physik. Chem., Abt. A 188, 160 [1941].

<sup>5</sup> I. Leden, Svensk. kem. Tidskr. 64, 249 [1952].

$C_{\text{Br}} + C_{\text{Ag}}$ m.	Serie I			Serie II			Serie III		
	$C_{\text{Ag}} \cdot 10^3$ m.	$E$ (mV)	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^{15}$ m.	$C_{\text{Ag}} \cdot 10^3$ m.	$E$ (mV)	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^{15}$ m.	$C_{\text{Ag}} \cdot 10^3$ m.	$E$ (mV)	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^{15}$ m.
5,00	2,50	742,9	2,86	6,30	720,2	6,90	15,57	698,4	16,1
4,41	2,21	732,4	4,22	5,56	710,2	10,2	13,74	689,2	23,1
3,75	1,88	720,5	6,82	4,72	697,3	16,8	11,68	677,1	37,0
3,00	1,50	705,9	12,05	3,78	681,5	31,1	9,34	661,2	68,7
2,50	1,25	690,7	21,8	3,15	668,6	51,4	7,79	648,4	113
2,14	1,07	680,7	32,15	2,70	657,6	79,0			
1,87	0,938	671,1	46,7	2,36	649,1	160			
1,50	0,750	655,4	86,0	1,89	633,8	200			

Tab. 1. Potentiometrische Messungen in Lösungen mit der Ionenstärke 5 m. und variierendem Gesamtgehalt an Bromid bzw. Silber.



Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

I = 5,00			I = 0,10		
$C_{\text{Br}}$	$E$	$L \cdot 10^{13}$	$C_{\text{Br}}$	$E$	$L \cdot 10^{13}$
5,00	666,7	2,57	0,01	479,6	7,82
4,50	665,8	2,51	0,0005	403,2	7,68
4,00	663,1	2,49	Tab. 2. Potentiometrische Messungen in gesättigten Lösungen. Das Löslichkeitsprodukt des Silberbromids.		
3,50	660,7	2,40			
3,00	658,3	2,27			
2,50	653,7	2,28			
2,00	648,8	2,21			
1,50	641,8	2,18			
1,00	632,0	2,14			

variierendem Bromidgehalt (Tab. 1) die mittlere Ligandenzahl  $\bar{n}$  berechnen:

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{Br}} - [\text{Br}^-]}{C_{\text{Ag}}} \quad (6)$$

Aus (3) ergibt sich dann

$$\bar{n} = \frac{[\text{Ag}^+] \sum_{n=1}^N n \beta_{1,n} [\text{Br}^-]^n}{C_{\text{Ag}}} \quad (7a, b)$$

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] \sum_{n=0}^N \beta_{1,n} [\text{Br}^-]^n.$$

Ferner gilt für die Messungen in Tab. 1

$$C_{\text{Ag}}/C_{\text{Br}} = \text{const} = \alpha \quad (8)$$

Wenn  $\bar{n}$  nicht größer als etwa 4 ist, gilt in erster Näherung auch

$$C_{\text{Ag}} \approx \alpha [\text{Br}^-] \quad (9)$$

Für die Messungen gilt dann

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_{n=1}^N \beta_{1,n} [\text{Br}^-]^{n-1}}{\alpha} \quad (10)$$

Durch Ableitung der Gl. (10) nach dem Bromidionengehalt und Einsetzen der Gln. (7a) und (7b) ergibt sich (vgl. 6)

$$\left[ \frac{\partial E}{\partial \ln [\text{Br}^-]} \right]_x = \frac{RT}{F} (\bar{n} - 1) \quad (11)$$

Aus den Werten für  $E$  in Tab. 1 ergeben sich unter Berücksichtigung, daß  $[\text{Br}^-] \approx C_{\text{Br}}$ , für  $\bar{n}$

## B. Auswertung der Messungen

Die EMK,  $E_I$  (mV), der Kette (I) wird durch die Konzentration der freien Silberionen  $[\text{Ag}^+]$  bestimmt. Wenn die Aktivitätskoeffizienten wegen der konstanten Ionenstärke als konstant angesehen werden, so gilt für die Kette (I) bei 25,0°C

$$\log [\text{Ag}^+] = - \left( 1,987 + \frac{E}{59,16} \right), \quad (5)$$

wo  $E = E_I + E_{II} = E_I + 596,4$ .

Serie I					Serie II					Serie III				
$C_{\text{Br}} = 4,96 \text{ m.}$		$[\text{Br}^-] = 4,96 \text{ m.}$			$C_{\text{Br}} = 4,00 \text{ m.}$		$[\text{Br}^-] = 4,00 \text{ m.}$			$C_{\text{Br}} = 3,00 \text{ m.}$		$[\text{Br}^-] = 3,00 \text{ m.}$		
$C_{\text{Ag}} \cdot 10^3$	$E$ (mV)	$\Delta E$	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^{15}$ m.	$F_0 \cdot 10^{-12}$	$C_{\text{Ag}} \cdot 10^3$	$E$ (mV)	$\Delta E$	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^{15}$ m.	$F_0 \cdot 10^{-12}$	$C_{\text{Ag}} \cdot 10^3$	$E$ (mV)	$\Delta E$	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^{15}$ m.	$F_0 \cdot 10^{-12}$
40	674,2	3,3	36,4	1,10	24	666,9	2,4	55	0,436	10	662,2	1,2	66	0,152
20	691,9	1,6	19,5	1,025	12	683,8	1,2	28,5	0,421	6,67	671,1	0,8	46,7	0,143
10	709,4	0,8	10,2	0,981	6	701,0	0,6	14,6	0,411	5	677,7	0,6	36,1	0,139
5	726,6	0,4	5,31	0,942	3	717,8	0,3	7,58	0,395	2,5	692,9	0,3	20,0	0,125
2	747,9	0,2	2,33	0,859	2	727,4	0,2	5,22	0,383	1	710,2	0,1	10,2	0,098
1	765,1	0,1	1,20	0,834	1	742,3	0,1	2,92	0,343					

Tab. 3. Potentiometrische Messungen in Lösungen mit der Ionenstärke 5,0 und konstantem Gesamtgehalt an Bromid. Berechnung der Funktionen  $F_0$ .

Wie unten gezeigt werden soll, haben wir in Tab. 3 berechnet, daß die Funktion  $F_0$  [s. Gl. (4)] bei konstantem Bromidionengehalt ziemlich schwach von der Silberionen-Konzentration abhängt. Das heißt, daß die Menge von mehrkernigen Komplexen neben den einkernigen klein ist. Wird die Menge der mehrkernigen Komplexe in erster Näherung vernachlässigt, so kann man aus den Messungen bei

Werte zwischen 3,8 und 4. Bei den betreffenden Konzentrationen dürfte also das gelöste Silber hauptsächlich als  $\text{AgBr}_2^-$  und  $\text{AgBr}_3^-$  vorliegen.

Die schon in der Einleitung erwähnten Schwierigkeiten bei Messungen mit Silberelektroden in Lösungen, die in bezug auf Silber ziemlich verdünnt

<sup>6</sup> I. Leden, Svensk. kem. Tidskr. 56, 33 [1944].

sind, werden besonders deutlich, wenn man die Messungen nach Tab. 3 näher betrachtet. Vor der Berechnung der zu den Komplexen  $\text{AgBr}_3^{2-}$  und  $\text{AgBr}_4^{3-}$  gehörenden Konstanten  $\beta_{1,3}$  und  $\beta_{1,4}$  ist es daher zweckmäßig, die Messungen bei konstantem Bromidgehalt auszuwerten; einerseits weil man dann sehen kann, welche Werte in Tab. 1 als unsicher betrachtet werden müssen, und andererseits weil eine eventuelle kleine Menge von mehrkernigen Komplexen sich dann nachweisen läßt.

Die Messungen nach Tab. 3 sind bei konstantem Gesamtgehalt an Bromid gemacht. Um die Mehrkernigkeit zu untersuchen, sollte man eigentlich bei konstanter Bromidionen-Konzentration messen. Das ist aber praktisch sehr schwierig durchzuführen, und die Messungen werden daher durch Anwendung der erweiterten Bodländer-Gleichung (s. z. B. Bjerrum<sup>7</sup>)

$$\left[ \frac{\partial E}{\partial \ln [\text{Br}^-]} \right] C_{\text{Ag}} = \bar{n} \frac{RT}{F} \quad (12)$$

korrigiert. D. h. man berechnet für jeden Meßpunkt die Änderung der Silberionen-Konzentration, die durch eine Erhöhung des Bromidionengehaltes bis zum aktuellen Gesamtgehalt an Bromid bei konstantem Silbergehalt hervorgerufen würde, und es wird danach die Funktion  $F_0$  berechnet. Diese Berechnungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt und in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Nach Gl. (4) sollten die Kurven in Abb. 1 entweder Geraden oder nach oben gekrümmt sein. Das Aussehen der Kurven muß also bedeuten, daß die Elektroden bei Silberkonzentrationen unter etwa  $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ . nicht richtig arbeiten. Aus dem geradlinigen Verlauf der Kurven bei höheren Silbergehalten geht auch hervor, daß eine kleine Menge von zweikernigen Komplexen vorhanden ist.

Es hat sich also gezeigt, daß die Messungen der Serie III, Tab. 1 (Serie I: III) und die der Serien I und II, Tab. 3 (Serien 3:I und 3:II) als zuverlässig angesehen werden können. Diese Messungen sollen also verwendet werden, um die Konstanten der nachgewiesenen Komplexe  $\text{AgBr}_3^{2-}$ ,  $\text{AgBr}_4^{3-}$  und  $\text{Ag}_2\text{Br}_n^{(2-n)}$  sowie die Ligandenanzahl der zweikernigen Komplexe zu berechnen. Zu dem Zweck wird für Serie I:III die Funktion  $F_4$  berechnet, und es werden die zwei Werte für  $F_4(0)$  aus den Serien 3:I und 3:II durch Extrapolation graphisch bestimmt. Diese Berechnungen sind in Abb. 2 dar-

gestellt zusammen mit den Kurven  $F_4(\text{I})$  und  $F_4(\text{II})$  bzw.  $F_4(\text{III}) - F_4(0)$ . Aus (4) folgt, daß für  $n \leq 4$

$$\lim_{1/[\text{Br}^-] \rightarrow 0} F_4 = \lim_{1/[\text{Br}^-] \rightarrow 0} F_4(0).$$

Daß die beiden Kurven  $F_4(\text{III})$  und  $F_4(0)$  in Abb. 2 für  $1/[\text{Br}^-] \rightarrow 0$  gegen denselben Wert gehen, bestätigt also, daß die angewandten Meßpunkte rich-

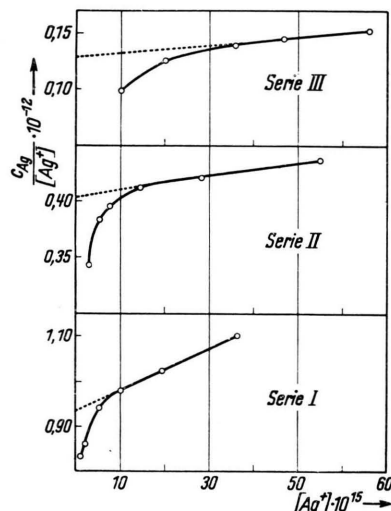


Abb. 1. Die Funktionen  $F_0 = C_{\text{Ag}}/[\text{Ag}^+]$  in Lösungen mit konstanter Bromidionenkonzentration. Die extrapolierten Werte der geradlinigen Teile =  $F_0(0)$ .

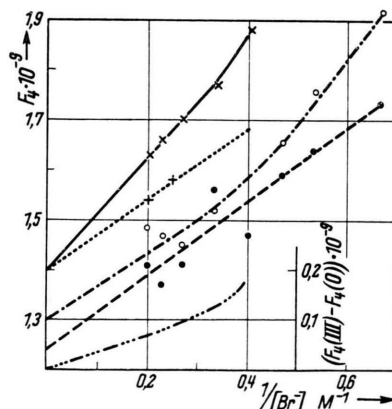


Abb. 2. Die Funktionen  $F_4$ :  $\times$  und — =  $F_4(\text{III})$ ;  $\circ$  und - - - =  $F_4(\text{II})$ ;  $+$  und - · - · =  $F_4(0)$  aus  $F_0(0)$  berechnet; ····· =  $F_4(\text{III}) - F_4(0)$ .

tig sind. Die Kurven  $F_4(\text{I})$  und  $F_4(\text{II})$  in Abb. 2 sind außerhalb des Bereichs von Silbergehalten, in dem die Elektroden sich richtig einstellen. Der verhältnismäßig kleine Unterschied zwischen  $F_4(\text{III})$

<sup>7</sup> J. Bjerrum, Diss. Kopenhagen 1941.



und diesen Kurven bestätigt aber, daß die Konzentration von mehrkernigen Komplexen ziemlich gering sein muß.

Wenn man der Einfachheit wegen annimmt, daß die kleine Menge von mehrkernigen Komplexen praktisch nur als ein zweikerniger Komplex vorliegt, so gilt

$$F_4(\text{III}) - F_4(0) = 2\beta_{2,n}[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]^{(n-4)}. \quad (13)$$

Die Differenz  $F_4(\text{III}) - F_4(0)$  wird für zwei Werte von  $[\text{Br}^-]$  in Abb. 2 abgelesen und die zugehörigen Werte von  $[\text{Ag}^+]$  in Serie I:III interpoliert. Daraus können die Ligandenanzahl  $n$  und die Komplexkonstante  $\beta_{2,n}$  berechnet werden. Man findet  $n \simeq 6$  und  $\beta_{2,6} \simeq 10^{20}$ .

Die Gleichung der Linie  $F_4(0)$  ist:

$$F_4(0) = \beta_{1,4} + \beta_{1,3}/[\text{Br}^-]. \quad (14)$$

Aus Abb. 2 kann man also die Komplexkonstanten  $\beta_{1,3}$  und  $\beta_{1,4}$  berechnen. Die gefundenen Konstanten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Nachgewiesener Komplex	Komplexkonstante
$\text{AgBr}_3^{-2}$	$\beta_{1,3} = 7,5 \cdot 10^8$
$\text{AgBr}_4^{-3}$	$\beta_{1,4} = 1,4 \cdot 10^9$
$\text{Ag}_2\text{Br}_6^{-4}$	$\beta_{2,6} \simeq 10^{20}$

Tab. 4. Potentiometrisch gemessene Komplexkonstanten bei der Ionenstärke 5 m.

Das Löslichkeitsprodukt wird aus den Messungen an den Ketten (III) und (IV) berechnet. Für die Kette (II) kann  $[\text{Ag}^+]$  aus (5) berechnet werden und damit das Löslichkeitsprodukt. Für die Kette (IV) gilt bei 25,0°C

$$E_{\text{IV}} = 59,16 \log \frac{0,01}{[\text{Ag}^+]}. \quad (15)$$

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

### 3. Löslichkeitsmessungen

#### A. Experimentelles

Die Löslichkeit des Silberbromids bei 25,0°C wurde als Funktion des Bromidgehaltes bei zwei durch Zusatz von Natriumperchlorat konstant gehaltenen Ionenstärken 5 m. bzw. 0,1 m. gemessen. Die Versuchsmethodik bei der Einstellung des Lösungsgleichgewichtes ist früher beschrieben worden<sup>5</sup>. Die gesättigten Lösungen wurden durch ein Membranfilter, feinst, in einem Thiessen-Apparat thermostatisch mittels Überdruck filtriert. Für die Silberanalyse wur-

den drei Methoden verwendet. Wenn die Silberkonzentration zwischen  $7 \cdot 10^{-4}$  und  $600 \cdot 10^{-4}$  m. war, wurde Elektroanalyse nach Zusatz von Natriumcyanid ausgeführt. Für  $C_{\text{Ag}}$  von  $10^{-5}$  bis  $500 \cdot 10^{-5}$  wurde das Silber zuerst elektrolytisch an einer rotierenden Platin-kathode ausgefällt, dann in 1 m. Salpetersäure gelöst und in einem Acetatpuffer mikropotentiometrisch mit 0,01 m. Natriumbromidlösung titriert<sup>5</sup>. In dem Konzentrationsbereich  $10^{-8}$  bis  $10^{-5}$  m. wurde die Löslichkeit unter Anwendung des radioaktiven Silberisotopes  $^{110}\text{Ag}$  bestimmt.

$^{110}\text{Ag}$  wurde durch Bestrahlung von Silberdraht im Kernreaktor in Harwell hergestellt. Die spezifische Radioaktivität, die bei der zugänglichen Neutronenintensität von  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  nach 4 Wochen Bestrahlung erreichbar ist, ist etwa 9 mC/g. Die Radioaktivitätsmessungen wurden in einem 10 ml fassenden Flüssigkeitszählrohr ausgeführt. Der Wirkungsgrad des Zählrohres für  $^{110}\text{Ag}$  war etwa 2%, die gemessene spezifische Radioaktivität also etwa  $4 \cdot 10^8$  Ipm (Impulse pro Minute) pro Gramm. Die untere Grenze für die Silberkonzentration, die mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden kann, ist damit etwa  $10^{-7}$  m.

Nach der Einstellung des Lösungsgleichgewichtes für radioaktives Silberbromid wurde die Fällung etwa einen Tag vor der Filtrierung in dem Thermostaten zur Sedimentation belassen. Bei der Filtrierung wurden immer etwa 5 ml Lösung durchgedrückt, ehe die Lösung aufgefangen wurde, die gemessen werden sollte. Zur Herstellung von Meßlösungen wurden 9,0 ml Lösung in einem Meßkolben aufgefangen, der 1,00 ml etwa 0,5 m. inaktive Silbernitratlösung und Kaliumcyanid in Überschuß enthielt. Aus jeder gesättigten Lösung wurden fünf bis zehn Meßlösungen unmittelbar nacheinander entnommen. Die Radioaktivität wurde dann mit dem Flüssigkeitszählrohr gemessen. Zeigte die Aktivitätsmessung, daß die Silberkonzentration kleiner als etwa  $10^{-7}$  war, wurden die fünf bis zehn Lösungen nach der Messung vereinigt, Silber elektrolytisch ausgeschieden und wieder in einer kleinen Menge von Salpetersäure gelöst, die in einem Meßkolben auf 10 ml verdünnt wurde. Auf diese Weise konnte die gemessene Konzentration von radioaktivem Silber fünf- bis zehnmal erhöht werden.

Die spezifische Radioaktivität des angewandten Silbers wurde folgendermaßen bestimmt: Eine Lösung des bestrahlten Silbers als Silbernitrat, deren Konzentration etwa  $10^{-3}$  m. war, wurde hergestellt. Die genaue Konzentration dieser Lösung wurde durch mikropotentiometrische Titration festgestellt. 2 ml dieser Lösung wurden zusammen mit 50 ml einer 0,1 m. inaktiven Silbernitratlösung auf 500 ml verdünnt. Man erhält so eine Lösung mit einer gut meßbaren Radioaktivität (etwa 2000 Ipm/10 ml), deren Wert zur Bestimmung der spezifischen Radioaktivität, in Ipm/g Silber ausgedrückt, angewandt werden kann.

Zu dieser Methodik können mehrere Bemerkungen gemacht werden: Es erwies sich, daß die gemessene Silberkonzentration oft um ein Vielfaches zu hoch herauskam, wenn die Silberlösung, die zu der Herstellung von aktivem Silberbromid diente, einige Tage alt

war. Auch wenn das Schütteln der Lösungen mit Silberbromid zu lange dauerte (mehr als 6 bis 10 Tage) konnten die Resultate nicht reproduziert werden. Wir nehmen an, daß diese Tatsache darauf beruht, daß die Lösungen bzw. das Silberbromid durch strahlungschemische Effekte zersetzt wird, wobei sehr kleine metallische Silberpartikeln auftreten können, die durch die Filtermembran hindurchgehen. Es ist daher sehr wichtig, daß die Silbernitratlösungen sowie das radioaktive Silberbromid ganz frisch hergestellt sind, und daß das Schütteln nicht länger dauert als für die Einstellung des Lösungsgleichgewichts nötig ist.

Schwächere als  $10^{-6}$  m. Silberlösungen sind sehr instabil. Das Silber kann durch kleine Staubmengen, die fast immer vorhanden sind, reduziert werden. Glas adsorbiert auch kleine Mengen von Silberionen, die, wenn es sich um Silberkonzentrationen von  $10^{-6}$  m. handelt, ein nicht unwesentlicher Teil der Gesamtmenge sind. Um solche Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde immer, wie beschrieben, sobald die Lösungen filtriert waren, vor der Messung inaktives Silber in Makromengen zugesetzt. Bei der Verdünnung der aktiven Lösung zur Messung der spezifischen Radioaktivität war es auch aus denselben Gründen notwendig, die letzte Verdünnung mit inaktiver Silbernitratlösung auszuführen.

$C_{\text{Br}}$ m.	$\bar{n}$	$[\text{Br}^-]$ m.	$l \cdot 10^4$ m.	Me- thode
5,00	3,9	4,78	560 $\pm$ 10	E
4,50	3,9	4,33	425 $\pm$ 5	E
4,00	3,9	3,89	303 $\pm$ 5	E
3,50	3,9	3,42	207 $\pm$ 3	E
3,00	3,8	2,95	130 $\pm$ 2	E
2,50	3,8	2,47	79,3 $\pm$ 1	E
2,00	3,8	1,99	42,7 $\pm$ 1	E
1,50	3,7	1,49	20,3 $\pm$ 0,5	E
1,00	3,6	1,00	7,0 $\pm$ 0,2	E
1,00	3,6	1,00	6,86 $\pm$ 0,05	T
0,80	3,6	0,80	3,97 $\pm$ 0,15	T
0,50	3,4	0,50	1,34 $\pm$ 0,15	T
0,50	3,4	0,50	1,22 $\pm$ 0,05	R
0,30	3,3	0,30	0,35 $\pm$ 0,05	T
0,20	3,1	0,20	0,20 $\pm$ 0,05	T
0,20	3,1	0,20	0,16 $\pm$ 0,02	R
0,10	2,9	0,10	0,038 $\pm$ 0,002	R
0,05	2,7	0,05	0,010 $\pm$ 0,001	R

Tab. 5. Die Löslichkeit ( $l$ ) des Silberbromids bei der Ionenstärke 5,0 m.

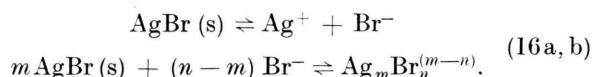
Bei der Messung von sehr kleinen Konzentrationen ist die Anwendung der elektrolytischen Anreicherungs-methode viel zweckmäßiger als Eindampfen der Lösung. Diese Methode wird dadurch ermöglicht, daß man nach der Filtrierung beliebige Mengen inaktiven Silbers zufügen kann, so daß man Lösungen erhält, aus welchen das Silber leicht quantitativ ausgeschieden werden kann, was für die aktuelle Gleichgewichtskonzentrationen nicht möglich wäre.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt, wo die drei Ana-

lysenmethoden mit E (Elektroanalyse), T (Mikrotitrierung) und R (Radioaktivitätsmessung) angegeben sind.

## B. Auswertung der Messungen

Wenn Komplexe  $\text{Ag}_m\text{Br}_n^{(m-n)}$  vorliegen und die Lösungen gesättigt sind, müssen die folgenden Gleichgewichte berücksichtigt werden:



Für (16) gilt

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = L$$

bzw.

$$[\text{Ag}_m\text{Br}_n^{(m-n)}] = k_{m,(n-m)} [\text{Br}^-]^{(n-m)},$$

wo  $L$  das Löslichkeitsprodukt bei der betreffenden Ionenstärke ist, und  $k_{m,(n-m)}$  die zu den Gleichgewichten (16b) gehörenden Konstanten sind. Für die Löslichkeit ( $l$ ) gilt dann:

$$l = \sum_{m=1}^M \sum_{n=0}^N m k_{m,(n-m)} [\text{Br}^-]^{(n-m)}, \quad (17)$$

wo also  $L = k_{1,-1}$ .

$[\text{Br}^-]$ m.	$l_{\text{exp.}} \cdot 10^7$ m.	$l_{\text{ber.}} \cdot 10^7$ m.
5 $\cdot 10^{-1}$	23,0 $\pm$ 0,5	23,1
2 $\cdot 10^{-2}$	7,3 $\pm$ 0,2	7,61
5 $\cdot 10^{-3}$	2,4 $\pm$ 0,1	2,44
2 $\cdot 10^{-3}$	1,15 $\pm$ 0,1	1,17
5 $\cdot 10^{-4}$	0,68 $\pm$ 0,03	0,63
2 $\cdot 10^{-4}$	0,35 $\pm$ 0,02	0,32
5 $\cdot 10^{-5}$	0,21 $\pm$ 0,02	0,22
2 $\cdot 10^{-5}$	0,14 $\pm$ 0,02	0,17
1,1 $\cdot 10^{-4}$	0,18 $\pm$ 0,02	0,18
2,8 $\cdot 10^{-5}$	0,47 $\pm$ 0,02	0,40
2,4 $\cdot 10^{-5}$	0,47 $\pm$ 0,02	0,44
1,5 $\cdot 10^{-5}$	0,66 $\pm$ 0,03	0,64

Tab. 6. Die Löslichkeit des Silberbromids bei der Ionenstärke 0,1 mit dem Silberisotop  $^{110}\text{Ag}$  gemessen. Die Werte für  $l_{\text{ber.}}$  sind mit den Konstanten auf S. 725 berechnet.

Nun haben die potentiometrischen Messungen gezeigt, daß das gelöste Silber bei höheren Bromidkonzentrationen hauptsächlich als  $\text{AgBr}_3^{2-}$  und  $\text{AgBr}_4^{3-}$  und zum kleinen Teil als mehrkernige Komplexe vorliegt. In diesem Bereich kann man also schreiben:

$$l \simeq k_{1,2} [\text{Br}^-]^2 + k_{1,3} [\text{Br}^-]^3 + \sum_{m=2}^M \sum_{n=6}^N m k_{m,(n-m)} [\text{Br}^-]^{(n-m)}. \quad (18)$$

In Abb. 3 ist  $l/[\text{Br}^-]^2$  als Funktion von  $[\text{Br}^-]$  gezeichnet. Man sieht, daß diese Funktion zwischen den Bromidkonzentrationen 0,5 bis 3 m. geradlinig ist, bei höheren Bromidkonzentrationen aber schneller wächst. Die Berechnung zeigt, daß der geradlinige Teil der Gleichung

$$l/[\text{Br}^-]^2 \cdot 10^4 = 3,0 + 3,9 [\text{Br}^-] \quad (19)$$

folgt, d. h.  $k_{1,2} = 3,0 \cdot 10^{-4}$  und  $k_{1,3} = 3,9 \cdot 10^{-4}$  bei der Ionenstärke 5,0 m. Man findet weiter, daß die Funktion für  $[\text{Br}^-] > 3$  so schnell steigt, daß Terme mit  $n - m > 4$  ( $m$  wahrscheinlich  $> 2$ ) in der Doppelsumme der Gl. (18) von Bedeutung sein müssen. D. h., daß in gesättigten Lösungen kleine Mengen von mehrkernigen Komplexen mit mehr als zwei Silberatomen vorkommen.

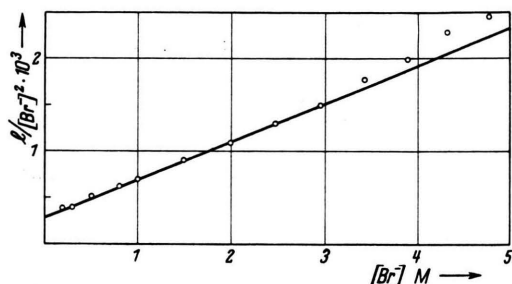


Abb. 3. Die Löslichkeit des Silberbromids bei der Ionenstärke 5,0 m. als  $l/[\text{Br}^-]^2 = f([\text{Br}^-])$  dargestellt.

Die Konstante  $k_{1,1}$  kann auch graphisch berechnet werden durch Aufzeichnung der Funktion  $(l/[\text{Br}^-] - k_{1,3}[\text{Br}^-]^2)$ . Die Funktion stellt eine Gerade dar, deren Gleichung

$$10^6 (l/[\text{Br}^-] - 3,9 [\text{Br}^-]^2) = 4 + 300 [\text{Br}^-] \quad (20)$$

ist. Somit ist  $k_{1,1} = 4 \cdot 10^{-6}$  und  $k_{1,2} = 3 \cdot 10^{-4}$  in Übereinstimmung mit den aus der Funktion  $l/[\text{Br}^-]^2$  berechneten Werten.

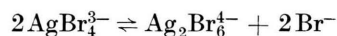
Bei der Ionenstärke 0,1 findet man, daß die Komplexverteilung in der Lösung so ist, daß die Konstanten in (17) nicht mit Hilfe derselben Methode berechnet werden können. Die Konstanten werden statt dessen aus den Löslichkeitswerten durch successive Approximation berechnet. Die Ergebnisse dabei sind:

$$L = k_{1,-1} = 8 \cdot 10^{-13}; k_{1,0} = 1,1 \cdot 10^{-8},$$

$$k_{1,1} = 1,0 \cdot 10^{-5}; k_{1,2} = 7,0 \cdot 10^{-5}; k_{1,3} = 6 \cdot 10^{-4}.$$

#### 4. Diskussion

Die Messungen haben gezeigt, daß in Silberbromidlösungen von Bromidkonzentrationen  $10^{-5}$  bis 5 m. komplexe Ionen  $\text{AgBr}_n^{(1-n)}$  mit  $n = 1, 2, 3, 4$  vorliegen. Außerdem ist eine kleine Menge von mehrkernigen Komplexen vorhanden. Die potentiometrischen Messungen haben einen Komplex  $\text{Ag}_2\text{Br}_6^{4-}$  vermuten lassen, die Löslichkeitsmessungen aber haben es wahrscheinlich gemacht, daß auch Komplexe mit mehr als zwei Silberatomen vorliegen. In dem untersuchten Konzentrationsbereich ist aber die relative Menge von mehrkernigen Komplexen in der Lösung so gering, daß die Meßgenauigkeit nicht genügend ist, um die zugehörigen Konstanten abzuschätzen. Man kann nur feststellen, daß eine Bildung von mehrkernigen Komplexen bei Bromidgehalten von etwa 3 m. anfängt, und daß die erste Stufe wahrscheinlich durch eine Reaktion



stattfindet, deren Gleichgewichtskonstante von der Größenordnung 50 m. ist, was man aus  $\beta_{2,6}$  und  $\beta_{1,4}$  berechnen kann. Nach noch nicht veröffentlichten Messungen an Silberrhodanid und Silberjodid, die in unseren Laboratorien ausgeführt wor-

n	I = 5			I = 0,1		I = 0	
	$k_{1,n-1}$	$\beta_{1,n}$		$k_{1,n-1}$	$\beta_{1,n}$	$k_{1,n-1}$	$\beta_{1,n}$
		Pot.	Lösl.				
0	$2,4 \cdot 10^{-13}$	—	—	$8 \cdot 10^{-13}$ *	—	$4,6 \cdot 10^{-13}$ **	—
1	$\sim 4 \cdot 10^{-9}$ ?	—	—	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^4$
2	$4 \cdot 10^{-6}$	—	$1,7 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^7$
3	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$\sim 8 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^8$
4	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^8$

\* Potentiometrisch wird  $7,8 \cdot 10^{-13}$  gefunden, siehe Tab. 2.

\*\* Sillén<sup>1</sup> gibt in seiner Literaturzusammenstellung  $L_{\text{AgBr}} = 4,9 \cdot 10^{-13}$  an.

Tab. 7. Komplexkonstanten und Löslichkeitskonstanten für Silberbromid.

den sind, scheint es wahrscheinlich zu sein, daß die Polymerisation zu Komplexen des Formeltypus  $\text{Ag}_m\text{X}_{2m+2}^{-(m+2)}$  weiter geht, wo  $m$  auch sehr große Werte annehmen kann.

Aus den Konstanten der Löslichkeitsgleichgewichte und dem Löslichkeitsprodukt kann man die Komplexkonstanten der einkernigen Komplexe durch die Gleichung

$$L \cdot \beta_{1,n} = k_{1,n-1} \quad (21)$$

berechnen. In Tab. 7 ist diese Berechnung zusammengefaßt. Aus den Werten für die Konstanten bei der Ionenstärke 0,1 kann man unter Anwendung der Approximation

$$-\log f_i = \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (22)$$

die thermodynamischen Löslichkeits- und Komplexkonstanten berechnen. Diese sind auch in Tab. 7 zu sehen. Bemerkenswert ist, daß AgBr ein ziemlich schwacher Elektrolyt ist. Seine Dissoziationskonstante  $1/\beta_{1,1}$  ist gleich  $4 \cdot 10^{-5}$ , also von derselben Größenordnung wie die der Essigsäure.

In Abb. 4 sind die Aktivitäten der verschiedenen einkernigen Komplexe als Funktion der Bromidionenaktivität graphisch dargestellt. Hier ist auch die fortschreitende Komplexbildung zwischen Silber- und Bromidionen dadurch gezeigt worden, daß die mittlere Ligandenanzahl  $\bar{n}$  als Funktion der Bromidionenaktivität ( $I = 0$ ) bzw. der Bromidionenkonzentration ( $I = 0,1$ ;  $I = 5$ ) gezeichnet ist.  $\bar{n}$ , nach den Gleichungen (7 a, b) berechnet, wächst von 0 bis 4, während das Silberion schrittweise die Komplexe  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr}_2^-$ ,  $\text{AgBr}_3^{2-}$  und  $\text{AgBr}_4^{3-}$  bildet. Wie Abb. 4 zeigt, geht aber das Aufnehmen von Liganden nicht gleichförmig, denn in der Umgebung von  $\bar{n} = 2$  wächst  $\bar{n}$  für  $I = 0$  nur sehr langsam, was bedeutet, daß  $\text{AgBr}_2^-$  stabiler als die übrigen Komplexe ist und nicht so leicht weitere Liganden aufnimmt. Es ist bekannt (Bjerrum<sup>7</sup>), daß das Silberion gegen andere Liganden, z. B.

Ammoniak, die Koordinationszahl 2 nicht überschreitet. Diese Neigung, die „charakteristische“ Koordinationszahl 2 anzunehmen, zeigt sich also in der  $\bar{n}$ -Kurve, obwohl die Komplexbildung mit Bromidionen ziemlich leicht bis zur „maximalen“ Koordinationszahl 4 weitergeht. Daß die Veränderung der Aktivitätsfaktoren einen großen Einfluß

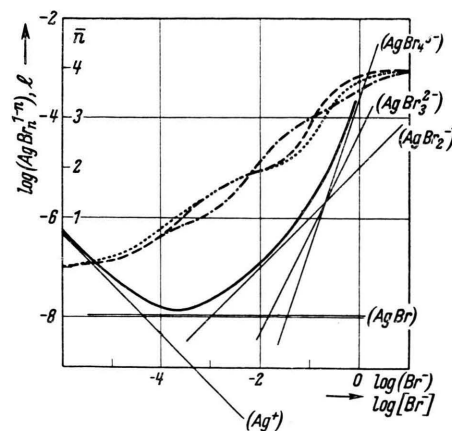


Abb. 4. Die Komplexverteilung in Silberbromidlösungen: Die Aktivität der verschiedenen Komplexe ( $\text{AgBr}_n^{1-n}$ ) bzw. die Summe  $l = \sum (\text{AgBr}_n^{1-n})$  als Funktion der Bromidionenaktivität. Die mittlere Ligandenanzahl  $\bar{n}$  als Funktion der Bromidionen-Konzentration: .....  $I = 0$ ; - - - -  $I = 0,1$ ; - · - · -  $I = 5,0$ .

auf die Komplexverteilung ausübt, geht auch aus Abb. 4 hervor. Bei der Ionenstärke 5 m. haben sich die Komplexkonstanten so sehr verändert, daß die größere Stabilität des Komplexes  $\text{AgBr}_2^-$  kaum mehr merkbar in  $\bar{n}$  ist. Die  $\bar{n}$ -Kurve wächst hier ziemlich gleichförmig an.

Vorbereitende potentiometrische Messungen und die Elektroanalysen wurden als Diplomarbeit von Herrn Ebbe Christensson durchgeführt. Die experimentelle Arbeit wurde dann zum großen Teil von Herrn Lars-Erik Martén ausgeführt.

Wir danken Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd für die Bereitstellung von Mitteln.