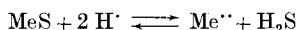


250. Über die Löslichkeit von Silbersulfid

von W. D. Treadwell und H. Hepenstrick.

(28. VII. 49.)

In einer kritischen Übersicht über die Löslichkeiten der Schwermetallsulfide weist *J. M. Kolthoff*¹⁾ auf die Wünschbarkeit neuer Bestimmungen hin. Die Werte von *O. Weigel*²⁾ und *W. Blitz*³⁾ bilden eine zu den Messungen von *Knox*⁴⁾, *Bruner-Zawadski*⁵⁾, *Moser-Behr*⁶⁾, und weiter von *Glixelli*⁷⁾, *Bernfeld*⁸⁾, *Immerwahr*⁹⁾, *Jellinek-Czerwinski*¹⁰⁾, *Lucas*¹¹⁾ und *Schaeffer*¹²⁾ in starkem Gegensatz stehende Gruppe. Während *Weigel* die Löslichkeiten der Schwermetallsulfide in der Grössenordnung von 10^{-5} bis 10^{-8} -m. findet und *Blitz* durch ultramikroskopische Beobachtungen diese Werte in der Grössenordnung bestätigt, sind die Werte der übrigen Autoren um etliche Zehnerpotenzen kleiner. Letztere sind einerseits durch potentiometrische Ermittlung der Metallionenkonzentrationen, andererseits durch Bestimmung des Gleichgewichtes:



in Aziditätsgebieten, welche eine bequeme Messung der Konzentration von $\text{Me}^{\cdot\cdot}$ zulassen, gewonnen worden. *Kolthoff* weist darauf hin, dass bei den Leitfähigkeitsmessungen von *Weigel* vorhandene Oxydationsprodukte des Sulfids zu hohe Werte verursacht haben könnten; ferner beanstandet er die Annahme der praktisch vollständigen Hydrolyse des Sulfidions zu H_2S und den Umstand, dass der Einfluss der Luftkohlensäure ausser acht gelassen wurde.

Bei dem Verfahren von *Blitz* entspricht die Sichtbarkeitsgrenze der Ultramikronen jedenfalls einer wesentlich höheren Metallkonzentration als sie tatsächlich in der Lösung molekulardispers vorhanden ist. Trotzdem sind die Löslichkeitswerte von *Weigel* auch in das neue Handbuch von *Hodgman*¹³⁾ aufgenommen worden. *Kolthoff*, und nach

- ¹⁾ J. phys. Chem. (II) **35**, 2711 (1931).
- ²⁾ Z. physikal. Ch. **58**, 293 (1907).
- ³⁾ Z. physikal. Ch. **58**, 288 (1907).
- ⁴⁾ Z. El. Ch. **12**, 477 (1906).
- ⁵⁾ Z. anorg. Ch. **65**, 136 (1910).
- ⁶⁾ Z. anorg. Ch. **134**, 49 (1924).
- ⁷⁾ Z. anorg. Ch. **55**, 297 (1906).
- ⁸⁾ Z. physikal. Ch. **25**, 46 (1898).
- ⁹⁾ Z. El. Ch. **7**, 477 (1901).
- ¹⁰⁾ Z. physikal. Ch. **102**, 476 (1922).
- ¹¹⁾ Z. anorg. Ch. **41**, 193 (1904).
- ¹²⁾ Diss. Leipzig (1906).
- ¹³⁾ Handbook of Chemistry and Physics (1947).

ihm *Ravitz*¹⁾ berücksichtigen in ihren neuen Zusammenstellungen der Löslichkeitswerte von Schwermetallsulfiden die auf den erwähnten Gleichgewichts- und EMK-Messungen beruhenden Werte und führen dabei Korrekturen für die Hydrolyse des Sulfidions und den Einfluss der Luftkohlensäure ein (*Kolthoff*). Ausserdem wird die Aktivität der vorhandenen Ionenlösungen berücksichtigt (*Ravitz*). Aus den angeführten Löslichkeitsdaten sind in der folgenden Tabelle I die Werte für das Silbersulfid zusammengestellt.

Tabelle I.
Löslichkeitswerte von Silbersulfid.

Löslichkeitsprodukt Lp.	Löslichkeit in Wasser, Mol/l bei 20°C, ber. von <i>Kolthoff</i>	Autor der Bestimmung	Methode
$1,8 \cdot 10^{-50}$	$8,70 \cdot 10^{-15}$	<i>Bernfeldt</i>	(Ag ⁺) in NaHS aus EMK
$2,3 \cdot 10^{-51}$	$4,37 \cdot 10^{-15}$	<i>Lucas</i>	(Ag ⁺) aus Löslichkeit von Ag ₂ S in KCN
$3,9 \cdot 10^{-50}$	$1,15 \cdot 10^{-14}$	<i>Knox</i>	(Ag ⁺) in Na ₂ S aus EMK
$1,2 \cdot 10^{-50}$	$7,60 \cdot 10^{-15}$	<i>Jellinek-Czerwinski</i>	(Ag ⁺) in Na ₂ S, NaHS aus EMK
—	$0,55 \cdot 10^{-6}$ ²⁾	<i>Weigel</i>	Leitfähigkeit
—	$0,8 \cdot 10^{-6}$ ²⁾	<i>Biltz</i>	Ultramikroskopie

Auf Grund des Verhaltens vom Quecksilberchlorid³⁾ schienen uns Neubestimmungen der Löslichkeit der Sulfide von solchen Schwermetallen wünschenswert, bei denen eine Komplexbildung des Kations mit dem Fällungsmittel zu erwarten war. Das ist allgemein bei Kationen mit grosser Elektronenaffinität zu erwarten, so auch beim Silbersulfid, dessen Löslichkeit im Sinne der Gleichung:



mit Hilfe von thermodynamischen Daten gut geprüft werden kann.

Wir haben daher eine Neubestimmung der Löslichkeit des Silbersulfids in wässrigen Schwefelwasserstofflösungen von verschiedenem pH durchgeführt, unter Verwendung von Silberperchlorat als Ausgangsmaterial, um eine möglichst geringe und übersichtliche Beeinflussung der Löslichkeit durch die Fremdionen in der Lösung zu gewährleisten.

¹⁾ J. phys. Chem. **40**, 61 (1936).

²⁾ Von den Autoren direkt beobachtete Werte.

³⁾ W. D. Treadwell und F. Schaufelberger, Helv. **29**, 1936 (1946).

Experimentelles.

Wird Silbersulfid aus einer Lösung von Silberperchlorat, Natriumchlorat und Perchlorsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt, so tritt in saurer Lösung, bei einer Gesamtkonzentration des Perchlorations in der Nähe von 0,1-n., eine rasche und vollständige Ausflockung des Silbersulfids ein, so dass die überstehende Lösung gegenüber reinem Wasser keinen Unterschied der Extinktion zeigt.

In Gegenwart von merklich kleineren Perchloratkonzentrationen (ClO_4') = 0,07-n., bleibt jedoch in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung sehr leicht ein geringer Teil des Silbersulfids kolloidal gelöst. Bei Verminderung des Schwefelwasserstoffdruckes erfolgt aber eine langsame, bis zu einem bestimmten Endpunkt fortschreitende Ausflockung des Silbersulfids. Es bestand die Möglichkeit, in den klaren, optisch leeren überstehenden Lösungen, nach erfolgter Abtrennung vom Bodenkörper, das in Lösung verbliebene Silber genau zu bestimmen.

Die Löslichkeitsgleichgewichte wurden in einem Zweiliter-Rundkolben hergestellt, der mit einem Zu- und Ableitungsrohr für den Gasstrom und mit einer Glasfiltervorrichtung zur Probenahme von Lösung bei unverändertem Schwefelwasserstoffdruck versehen war.

Lösungen von reinstem Silberperchlorat wurden zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes während 48 Stunden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nachdem sie zuvor von gelöstem Sauerstoff und Kohlendioxyd befreit worden waren. Zu dem Zweck wurden die Lösungen während 2 Stunden mit einem Stickstoffstrom ausgespült, welcher mit dem Kupferkontakt von *F. R. Meyer* und *Ronge*¹⁾ von Sauerstoff und durch Waschen mit Lauge von Kohlendioxyd gereinigt worden war. Der gewünschte p_{H} -Wert wurde durch vorsichtige partielle Neutralisation der Lösung mit Natronlauge hergestellt.

Die Aziditäten $p_{\text{H}} = 3,0$ und $p_{\text{H}} = 5,65$ wurden mit einer Glaselektrode bei genau konstant gehaltenem Schwefelwasserstoffdruck gemessen. Die übrigen Aziditätswerte wurden, unter Vergleich mit Puffern, mit Hilfe von Indikatorpapieren bestimmt.

Die Sättigungskonzentration des Schwefelwasserstoffs konnte bei allen verwendeten Aziditäten zu 0,1-m. angenommen werden, da die Unterschiede der Löslichkeiten des Gases in reinem Wasser und in 1-n. Perchlorsäure nicht mehr als 3 Prozent betrugen. Nach Sedimentation des Niederschlags während 15 Stunden wurde die überstehende Lösung bei unverändertem Schwefelwasserstoffdruck durch das Glasfilter vom Niederschlag abgezogen. Die sauren Lösungen waren alle wasserhell, nur das Filtrat der Fällung bei $p_{\text{H}} = 7$ wies in einer Schicht von 50 mm eine ganz schwache Gelbfärbung auf, jedoch keinen Tyndallegeffekt im durchfallenden Lampenlicht.

Die Lösungen wurden durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit und nun das Silber darin kolorimetrisch bestimmt durch Reduktion mit Saccharose zum braunen Silbersol nach der kürzlich von *H. Hedenström*²⁾ ausgearbeiteten Methode.

Ergebnisse.

In Tabelle II sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt. Die angeführten Silberwerte sind jeweils die Mittel aus 6 gut übereinstimmenden Parallelanalysen, wobei die Abweichungen der Einzelbestimmungen vom Mittel innerhalb der von *Hedenström* angegebenen Grenzen lagen.

In Fig. 1 sind die gefundenen Silberwerte als Funktion der Azidität der Lösung dargestellt. Entgegen dem Verhalten eines einfachen Salzes zeigt das Silbersulfid ein Minimum der Löslichkeit in der Nähe von $p_{\text{H}} = 3$ und einen rapiden Anstieg der Löslichkeit gegen den Neutralpunkt der Lösung hin.

¹⁾ Z. angew. Ch. **52**, 637 (1939).

²⁾ Helv. **32**, 364 (1949).

Tabelle II.

pH	NaClO ₄ n.	HClO ₄ n.	H ₂ S m.	NaOH n.	Ag _{total} gelöst g-Atom/l
1,0	—	0,100	0,1	—	$1,96 \cdot 10^{-6}$
2,0	0,090	0,010	0,1	—	$1,00 \cdot 10^{-6}$
3,00	0,099	0,001	0,1	—	$1,17 \cdot 10^{-6}$
4,5	0,10	—	0,1	0,0005	$1,45 \cdot 10^{-6}$
5,65	0,10	—	0,1	0,005	$8,14 \cdot 10^{-6}$
6,0	0,10	—	0,1	0,01	$11,90 \cdot 10^{-6}$
7,0	0,10	—	0,1	0,02	$26,52 \cdot 10^{-6}$

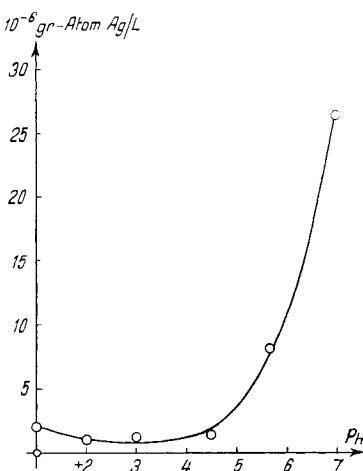
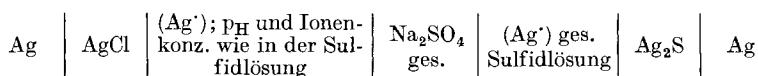


Fig. 1.
Löslichkeit von Silbersulfid in mit H_2S gesättigter Lösung;
Abhängigkeit von der Azidität.

Zum Vergleich wurde versucht, an zwei der gesättigten Sulfidlösungen die Silberionenkonzentration elektrometrisch mit Hilfe der folgenden Konzentrationskette zu bestimmen:



Die Potentiale stellten sich rasch zu stabilen Werten ein. Indem wir die Silberionen als potentialbestimmend annehmen, ergeben sich aus den gefundenen EMK-Werten die unten angegebenen Konzentrationen in den gesättigten Silbersulfidlösungen:

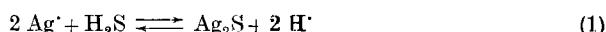
P _H	EMK	(Ag ⁺) g-Ion/l
3,0	710 mV	6,31 · 10 ⁻¹⁸
5,65	813 mV	1,10 · 10 ⁻¹⁹

Zwischen diesen Silberionenkonzentrationen und den Gesamt-silberkonzentrationen nach Tabelle II bestehen somit Unterschiede von mehr als 10 Zehnerpotenzen!

Um eine Erklärung für diese enormen Differenzen zu finden, soll im folgenden die Löslichkeit des Silbersulfids unter der Annahme, dass die Lösung alles Silber als Ag^+ -Ion enthält, thermodynamisch berechnet werden.

Thermodynamische Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Silbersulfid.

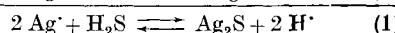
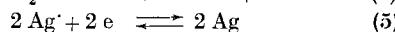
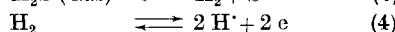
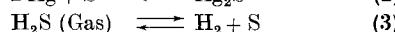
Die Fällungsreaktion



mit der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_1 = \frac{(\text{Ag}^+)^2 (\text{H}_2\text{S})}{(\text{H}^+)^2}$$

kann durch Addition der folgenden Teilgleichgewichte erhalten werden:



Bezeichnen wir mit $A_{\text{Ag}_2\text{S}}^0$ die freie Bildungsenergie von Silbersulfid nach (2) und (3), mit A_{Ag}^0 das Normalpotential des Silbers, bezogen auf (4) = 0, und mit $L_{\text{H}_2\text{S}}$ die Löslichkeit des H_2S in Wasser bei 1 Atm. Gasdruck, so ergibt sich für die freie Energie der Fällungsreaktion nach (1):

$$A_1 = 2 A_{\text{Ag}}^0 - A_{\text{Ag}_2\text{S}}^0 - RT \cdot \ln L_{\text{H}_2\text{S}} = -RT \cdot \ln K_1,$$

so dass:

$$\log K_1 = \frac{-2 A_{\text{Ag}}^0 + A_{\text{Ag}_2\text{S}}^0 + 4,579 \cdot T \cdot \log(L_{\text{H}_2\text{S}})}{4,579 \cdot T} \quad (6)$$

ist.

Aus dem Normalpotential des Silbers von 0,7995 V¹⁾ ergibt sich:

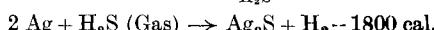
$$A_{\text{Ag}}^0 = 23062 \cdot 0,7995 = 18438 \text{ cal.}$$

Für die Löslichkeit des H_2S benutzen wir den Wert von *L. C. Winkler*²⁾, $L_{\text{H}_2\text{S}}$ (25° C) = 0,1018-m., so dass

$$RT \cdot \ln(L_{\text{H}_2\text{S}}) = 4,579 \cdot T \cdot \log(L_{\text{H}_2\text{S}}) = -1341 \text{ cal wird.}$$

Ferner benutzen wir die von *Ulich*³⁾ angegebenen Bildungswärmen von Silbersulfid und Schwefelwasserstoff:

$$H_{\text{Ag}_2\text{S}} = -6600 \text{ cal und } H_{\text{H}_2\text{S}} = +4800 \text{ cal, so dass}$$



¹⁾ *W. M. Latimer*, Oxydation Potentials, S. 182 (1938).

²⁾ Zit. in *Landolt-Börnstein*-Tabellen, 5. Aufl., aus *Math. és Természettudományi* Ertesítő 25, 86 (1907). ³⁾ Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie (1942).

Ferner verwenden wir die für 25° C geltenden Standard-Entropien:

$$S_{(Ag)} = 10,20, \quad S_{(Ag_2S)} = 35,0$$

$$S_{(H_2S)} = 49,15, \quad S_{(H_2)} = 31,23$$

Damit erhält man für:

$$\sum S = \sum S_{\text{End.}} - \sum S_{\text{Anf.}} = -3,32 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1},$$

und somit

$$A_{Ag_2S}^0 = H - T \cdot \sum S = -1800 + 990 = -810 \text{ cal.}$$

Durch Einsetzen dieser Zahlen in die Gleichgewichtskonstante K_1 erhält man nun:

$$\log K_1 = \frac{+2 \cdot 18438 + 810 + 1341}{-1364} = -28,61 \quad (6a)$$

$$K_1 = \frac{(Ag')^2 (H_2S)}{(H')^2} = 10^{-28,63} = 2,4 \cdot 10^{-29} \quad (6b)$$

Durch Multiplikation mit den neubestimmten Konstanten des Schwefelwasserstoffs von *H. Kubli*¹⁾

$$K_{S_1} = \frac{(H') (HS')}{(H_2S)} = 10^{-7,06}$$

$$K_{S_2} = \frac{(H') (S'')}{(HS')} = 10^{-12,40}$$

$$K_{S_1} \cdot K_{S_2} = \frac{(H')^2 (S'')}{(H_2S)} = 10^{-19,46} \quad (7)$$

erhält man nun für das Löslichkeitsprodukt des Silbersulfids:

$$L_{Ag_2S} = 10^{-19,46} \cdot 10^{-28,61} = 10^{-48,07} = 8,5 \cdot 10^{-49} \quad (8)$$

Dieser Wert liegt, zumal wegen der etwas grösseren Dissoziationskonstanten, die wir für den H_2S verwendet haben, beträchtlich höher als die oben zitierten Werte der Literatur. Mit den von *Bichowsky* und *Rossini*²⁾ angeführten Daten für die Bildungswärme von Ag_2S (-5,5 kcal) und H_2S (5,3 kcal) erhält man den noch wesentlich grösseren Wert $L_{Ag_2S} = 10^{-46,55}$, der jedoch weniger gut zu unsrern potentiometrischen Bestimmungen des Silberions in den gesättigten Sulfidlösungen passt. Wir haben daher den bei (8) aufgeführten Wert von L_{Ag_2S} für unsere weiteren Betrachtungen beibehalten.

Zum Vergleich des thermodynamisch berechneten Löslichkeitsproduktes mit den potentiometrisch gemessenen Silberionenkonzentrationen in gesättigten Lösungen des Silbersulfids sollen die aus dem Wert von L_{Ag_2S} resultierenden Silberionenkonzentrationen in mit H_2S -gesättigten Lösungen von Silbersulfid mit gegebenen p_H -Werten berechnet werden:

¹⁾ Helv. 29, 1962 (1946).

²⁾ Thermochemistry of chemical substances (1936).

Da

$$(Ag^{\cdot}) = \sqrt{\frac{L_{Ag_2S}}{(S'')}} \quad (9)$$

so ergibt sich bei Benützung der beiden Dissoziationskonstanten K_{S_1} und K_{S_2} des Schwefelwasserstoffs nach (7):

$$(Ag^{\cdot}) = \sqrt{\frac{L_{Ag_2S}}{K_{S_1} \cdot K_{S_2} \cdot (H_2S)}} \cdot (H^{\cdot}) = 1,55 \cdot 10^{-14} \cdot (H^{\cdot}) \quad (10)$$

In der folgenden Tabelle III sind nun die nach (10) berechneten (Ag^{\cdot}) -Werte den potentiometrisch gefundenen und den entsprechenden Werten für die Gesamt-Silber-Konzentrationen gegenübergestellt:

Tabelle III.

p_H	(Ag^{\cdot}) , gef. aus EMK	(Ag^{\cdot}) , ber. aus L_{Ag_2S} ¹⁾	(Ag_{total}) , gef.	K
3,0	$0,63 \cdot 10^{-17}$	$1,55 \cdot 10^{-17}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$1,86 \cdot 10^9$
5,65	$1,10 \cdot 10^{-19}$	$0,35 \cdot 10^{-19}$	$8,14 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^9$

Nach Tabelle III liefern die EMK-Messungen ähnliche Werte für (Ag^{\cdot}) in den Suspensionen des Silbersulfids, wie die thermodynamische Rechnung. Die vorletzte Spalte von Tabelle III zeigt aber, dass das Silber praktisch vollständig als Komplex in der Lösung ist, was bei der grossen Elektronenaffinität des Silberions gegenüber dem Hydrogensulfidion verständlich erscheint.

Wenn man das Silberhydrogensulfid als Komplex auffasst, gemäss der Gleichung



so müsste:

$$\frac{([AgS]H) \cdot (H^{\cdot})}{(Ag^{\cdot}) \cdot (H_2S)} = K \quad (11)$$

einen konstanten Wert K aufweisen. Das ist nun in der Tat der Fall, wie aus der letzten Spalte von Tabelle III zu ersehen ist.

Dem Mittel der K-Werte von $1,76 \cdot 10^9$ entspricht eine freie Bildungsenergie des Komplexes von 12,6 kcal. Es liegt auf der Hand, dass dieser Typ von Silberhydrogensulfid bei der Annäherung an den Neutralpunkt auch leicht zu einer Peptisation des Bodenkörpers führen kann. Im Aziditätsbereich von $p_H = 5,5$ bis 7 wurde eine schwache Gelbfärbung der Lösung, jedoch ohne Tyndall-Kegel im Lampenlicht, beobachtet.

In Tabelle II ist die geringe Abhängigkeit der Totalmenge des gelösten Silbers von der Azidität im stärker sauren Gebiet bemerkens-

¹⁾ Es wurde hierzu der von uns thermodynamisch berechnete Wert $L_{Ag_2S} = 8,5 \cdot 10^{-49}$ verwendet.

wert. Aus (6b) sieht man, dass (Ag^*) sich proportional mit (H^*) ändert, so dass $(AgSH)$ im sauren Gebiet von der Azidität unabhängig erscheint.

In Tabelle II ist $\sum(Ag)$ von $p_H = 1$ bis $4,5$ im Mittel $= 1,4 \cdot 10^{-6}$. Von $p_H = 4,5$ an beginnt dann ein deutlicher Anstieg von $\sum(Ag)$, was mit der beginnenden Ionisation des Silberkomplexes nach der Gleichung:



$$K_s = \frac{(AgS')(H^*)}{(AgSH)} \quad (12b)$$

erklärt werden könnte.

Wenn man annimmt, dass sich $\sum(Ag)$ aus dem praktisch konstanten Wert von $(AgSH) = 1,4 \cdot 10^{-6}$ und der steigenden Menge von (AgS') zusammensetzt, so ergibt sich die Dissoziationskonstante zu:

$$K_s = \frac{[\sum(Ag) - (AgSH)] \cdot [H^*]}{(AgSH)}$$

Mit den Werten von $\sum(Ag)$ der drei letzten Zeilen aus Tabelle II findet man für $K_s: 10^{-4,97}; 10^{-5,12}; 10^{-5,75}$, im Mittel $K_s = 10^{-5,28}$.

$AgSH$ erscheint also infolge der vorwiegend kovalenten Bindung zwischen Ag und S als eine schwache Säure.

Zusammenfassung.

Es wird die Konzentration der Silberionen in schwach perchlor-sauren Lösungen von gesättigtem Silbersulfid bestimmt und in Übereinstimmung mit den thermodynamisch berechenbaren Werten gefunden.

Das Silbersulfid ist aber praktisch vollständig als Komplex in Lösung. Die ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen sprechen für $(AgS)H$, mit der Komplexbeständigkeit: $K = ([AgS]H) \cdot (H^*) / (Ag^*) \cdot (H_2S) = 1,76 \cdot 10^9$, einer freien Bildungsenergie von 12,6 kcal. entsprechend.

Für die Säurekonstante von $AgSH$ ergab sich ein Mittelwert von $K_s = 10^{-5,28}$.

Laboratorium für anorg. Chemie, Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich.