Löslichkeit von Chlorsilber und Bromsilber in Natriumsulfitlösungen.

Von

R. LUTHER und A. LEUBNER.

Bei einer photographisch-chemischen Arbeit war die angenäherte Kenntnis der Komplexkonstanten des Silbersulfitkomplexes erwünscht. Da die Konstante unseres Wissens nach nicht bestimmt wurde, teilen wir kurz unsere Versuche mit, obzwar ihnen keine allzu-große Genauigkeit zugeschrieben werden kann.

Die Komplexkonstante wurde durch analytische Bestimmung der Löslichkeit von Chlor- und Bromsilber in Sulfit ermittelt.

Das Lösevermögen von Natriumsulfitlösungen für Chlorsilber und Bromsilber wurde zuerst von SVENSSON¹ bestimmt. Später untersuchte VALENTA² die Löslichkeit von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber in verschiedenen anorganischen Lösungsmitteln, unter anderen auch in Natriumsulfitlösung, ohne die von ihm angewandte Methode mitzuteilen. Er fand, daß die Löslichkeit von Halogen-silber in halogenfreien Sulfitlösungen proportional der Konzentration des Sulfits ist.

Schüttelt man Chlorsilber mit einer Natriumsulfitlösung, so bilden sich komplexe Verbindungen, welche, abgesehen von der elektrolytischen Dissoziation, ungespalten in Wasser existieren.³ Chlorsilber wird dabei so lange in Lösung gehen, bis zwischen dem Silberion, dem Sulfition und dem Komplex einerseits und dem Silberion, Halogenion und festen Chlorsilber andererseits sich Gleichgewicht eingestellt hat.

Um den Bodenkörpern (Silberhaloiden) eine definierte Oberflächenbeschaffenheit zu erteilen, stellten wir sie durch Fällen einer verdünnten Silbernitratlösung mit Alkalihaloidlösung in der Siedehitze her und ließen nach dem Vermischen das Gemenge noch

¹ SVENSSON, Gmelins Handbuch der Chemie III, S. 968, (1875).

² VALENTA, Phot. Chemie, S. 101; Akad. d. W., Wien (1894), Bd. 103, T. II b, S. 191.

³ BODLÄNDER, Berl. Ber. 36, 3939.

einige Minuten kochen. Unsere Bodenkörper würden mithin der „körnigen“ Modifikation von STAS entsprechen.

Das so erhaltene, gut ausgewaschene Silberhaloid wurde nun mit einer Natriumsulfitlösung im Thermostaten bei 25° C ca. 1 Stunde geschüttelt, was durch Vorversuche für verschiedene Sulfitkonzentrationen als genügend befunden wurde. Dann pipettierten wir durch ein vorgeschaltetes kleines Filter einen Teil der Lösung heraus und bestimmten darin titrimetrisch das gesamte titrierbare Sulfit, dessen Konzentration in Grammformelgewicht pro Liter wir mit $[\text{SO}_3'']_T$ bezeichnen wollen. Die Analyse geschah, indem wir die Lösung zu einer bekannten Jodjodkaliumlösung zulaufen ließen und das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitrierten.

Die Menge des gelösten Silbers erhielten wir, indem wir einen anderen Teil der filtrierten Lösung durch eine alkalische Hydrochinonlösung in der Hitze reduzierten. Das erhaltene molekulare Silber wurde nach gründlichem Waschen mit heißem Wasser in angesäuerter Ferriammoniumsulfatlösung gelöst und das gebildete Ferrosalz mit KMnO_4 titriert. Als Kontrollbestimmung wurde hierauf in der gleichen Lösung das gelöste Silbersalz mit Rhodanammon nach VOLHARD titriert. Wir bezeichnen die Gesamtmenge des titrierbaren Silbers in Grammformelgewicht pro Liter mit $[\text{Ag}']_T$.

Über das in der Lösung sich einstellende Gleichgewicht kann man folgende Arbeitsannahmen machen, die durch Versuche zu prüfen sind. Analog dem dreiwertigen Komplexanion $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2'''$, $\text{Ag}(\text{NCS})_4'''$, AgJ_4''' lag auch für den Silbersulfitkomplex die Vermutung nahe, daß diesem die Formel $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2'''$ zukommt.

Die Umsatz- und Gleichgewichtsgleichungen würden mithin lauten:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2''']}{[\text{Ag}'][\text{SO}_3'']^2} \quad (\text{II})$$

Ferner für den Fall, daß festes Chlorsilber als Bodenkörper vorhanden ist, gilt:

$$\text{Ag}' = \frac{L^1}{[\text{Cl}']} \quad (\text{IV})$$

folglich:

$$K \cdot L = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2'''][\text{Cl}']}{[\text{SO}_3'']^2} \quad (\text{V})$$

¹ L = Löslichkeitsprodukt.

Um diese auf Ionenkonzentration sich beziehende Gleichungen an den analytischen Daten zu prüfen, muß der Einfluß der elektrolytischen Dissoziation und die Beziehungen der das Gleichgewicht regelnden Konzentrationen zu den analytischen Daten festgestellt werden.

Die elektrolytische Dissoziation läßt sich in folgender Weise berücksichtigen. Bezeichnen wir mit $[\text{Cl}]_Z$ die Gesamtkonzentration des Chlorids, also:

$$[\text{Cl}]_Z = [\text{Cl}] + [\text{NaCl}]$$

und analog:

$$[\text{SO}_3'']_Z = [\text{SO}_3''] + [\text{Na}_2\text{SO}_3] \text{ resp.}$$

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2'']_Z = [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2'''] + [\text{Na}_3\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]$$

und ferner mit γ die Dissoziationsgrade der Salze, wobei der Index die Wertigkeit des Anions andeutet, so haben wir:

$$[\text{Cl}] = \gamma_1 [\text{Cl}]_Z \quad (\text{VI})$$

$$[\text{SO}_3''] = \gamma_2 [\text{SO}_3'']_Z \quad (\text{VII})$$

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2'''] = \gamma_3 [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2''']_Z \quad (\text{VIII})$$

Setzen wir die Gleichungen (VI), (VII), (VIII) in die Gleichung (V) ein, so erhalten wir:

$$K \cdot L = \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_3}{\gamma_2^2} \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2''']_Z \cdot [\text{Cl}]_Z}{[\text{SO}_3'']_Z^2} \quad (\text{IX})$$

Da nur ein einwertiges Alkalikation (Na^+) vorhanden ist, so beziehen sich die Dissoziationsgrade nach der bekannten ARRHENIUSschen Berechnungsweise auf die gleiche Äquivalentkonzentration der verschiedenen Salze, und für diesen Fall gilt:

$$\gamma_1 > \gamma_2 > \gamma_3, \text{ so daß } \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_3}{\gamma_2^2} \approx 1 \quad (\text{X})$$

Die zu prüfende Gleichung (IX) nimmt die Gestalt an

$$K \cdot L = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2''']_Z \cdot [\text{Cl}]_Z}{[\text{SO}_3'']_Z^2} \quad (\text{XI})$$

Die Beziehung der in Gleichung (XI) vorkommenden Konzentrationen zu den analytischen Daten ergibt sich aus folgender Überlegung. Da die Konzentration des freien Silberions und des gelösten undissoziierten Halogensilbers praktisch neben der des Komplexes zu vernachlässigen ist, so entspricht das titrierbare Silber der Gesamtkonzentration des Komplexes:

$$[\text{Ag}]_T = [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2''']_Z \quad (\text{XII})$$

Das titrierbare Sulfit $[\text{SO}_3'']_T$ setzt sich ferner zusammen aus der Konzentration des freien Sulfits und dem als Komplex vorhandenen Sulfit:

$$[\text{SO}_3'']_T = [\text{SO}_3'']_Z + 2[\text{Ag}(\text{SO}_3''')_Z] \quad (\text{XIII})$$

Haben wir ferner ein gelöstes Chlorid in solchen Mengen zugesetzt, daß dieses allein die Konzentration $[\text{Cl}']_+$ ergeben würde, so gilt für die Gesamtchloridkonzentration $[\text{Cl}']_Z$

$$[\text{Cl}']_Z = [\text{Cl}']_t + [\text{Ag}']_+ \quad (\text{XIV})$$

weil für jedes entstehende Komplexmol 1 Mol Chlorid entsteht, entsprechend der Gleichung (XV):

Setzen wir die Gleichungen (XII), (XIII), (XIV) in die Gleichung (XI) ein, so erhalten wir folgende aus lauter experimentellen Daten bestehende Gleichung:

$$K \cdot L = \frac{[\text{Ag}']_t ([\text{Ag}']_T + [\text{Cl}']_+)}{([\text{SO}_3'']_T - 2[\text{Ag}']_T)^2} \quad (\text{XVI})$$

Wenn kein Chlorid zugesetzt ist, d. h. $[\text{Cl}']_+ = 0$, dann kann die Gleichung (XVI) auch in der Gestalt:

$$\frac{1}{\sqrt{K \cdot L}} + 2 = \frac{[\text{SO}_3'']_T}{[\text{Ag}']_T}$$

geschrieben werden.

Hieraus folgt, daß die „Löslichkeit“ von Chlor- und Bromsilber in haloidfreien Sulfitlösungen proportional der Konzentration des Sulfits ist, wie bereits VALENTA gefunden hatte.

Aus $K \cdot L$ kann man weiter die Komplexkonstante K berechnen, wenn man für (L) das Löslichkeitsprodukt des Bromsilbers und Chlorsilbers in Wasser einsetzt. Zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Chlorsilber verwendeten wir die von THIEL¹ elektrometrisch gefundene Löslichkeit von AgCl in Wasser für 25° C $\sqrt{L} = 1.41 \cdot 10^{-5}$. Für Bromsilber benutzen wir die von KOHLRAUSCH und DOLEZALEK² angegebenen Werte $\sqrt{L} = 7.1 \cdot 10^{-7}$.

Im folgenden teilen wir unsere Versuchsergebnisse mit.

¹ THIEL, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1900), 57.

² KOHLRAUSCH-DOLEZALEK, B. Akad. Berlin 1901, S. 101.

Chlorsilber als Bodenkörper.

Temp.	$[\text{SO}_3'']_T$	$[\text{Ag}']_T$	$[\text{Cl}']_+$	$K \cdot L$	K
25° C	0.470	0.070	0	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{+8}$
	0.470	0.070	0	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{+8}$
	0.472	0.070	0	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{+8}$
	0.234	0.036	0	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{+8}$
	0.220	0.033	0	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{+8}$
	0.219	0.034	0	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{+8}$
	0.937	0.142	0	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{+8}$
	0.890	0.140	0	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{+8}$
	0.652	0.103	0	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{+8}$
	0.106	0.017	0	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{+8}$
	0.080	0.011	0	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{+8}$
	0.079	0.012	0	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{+8}$
	0.478	0.057	0.05	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{+8}$
	0.483	0.059	0.05	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{+8}$

Bromsilber als Bodenkörper.

Temp.	$[\text{SO}_3'']_T$	$[\text{Ag}']_T$	$[\text{Br}']_+$	$K \cdot L$	K
25° C	0.474	0.0055	0	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{+8}$
	0.466	0.0053	0	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{+8}$
	0.232	0.0025	0	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{+8}$
	0.675	0.0084	0	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{+8}$
	0.406	0.0023	0.01	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{+8}$
	0.448	0.0023	0.01	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{+8}$

In Anbetracht des Umstandes, daß diese vorläufigen Versuche ein recht erhebliches Konzentrationsintervall umfassen (z. B. für $[\text{Ag}']_T$ 1:70) und die Konstante keinen Gang zeigt, ist die Übereinstimmung eine brauchbare und das Mittel $K = 2.5 \cdot 10^{+8}$ kann als vorläufiger Wert der Konstanten gelten.

Diese Zahlen bestätigen, daß dem Komplex bei den von uns gewählten Konzentrationen die Konstitution $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2'''$ zukommt, da jede andere Annahme zu Gleichungen führt, deren Konstante einen starken Gang aufweist.

Zusammenfassung.

Silberionen bilden mit Sulfiten Komplexe nach der Gleichung:

Die Bildungskonstante des Komplexes $\frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{'''}]}{[\text{Ag}^{'}][\text{SO}_3^{''}]^2}$ hat bei 25°C den Wert von rund $2.5 \cdot 10^{+8}$.

Entsprechend der Bildungsgleichung ist die Löslichkeit von Halogensilber in halogenfreien Natriumsulfitlösungen proportional der Konzentration des Sulfits, wie VALENTA experimentell fand.

Dresden, Wiss. phot. Institut d. techn. Hochschule, Januar 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1912.