Über die Kinetik der Auflösung schwer löslicher Silbersalze durch Komplexbildung II

Zur Theorie des photographischen Fixierprozesses

Von WALTHER JAENICKE

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin

(Z. Naturforschg. 4a, 363–368 [1949]; eingegangen am 12. Februar 1949)

Die in der I. Mitt. experimentell gefundene Konstante K , die zusammen mit den Diffusionskoeffizienten die Auflösungs-geschwindigkeit der Salze regelt, wird in einer Reihe von Fällen als Funktion der Löslichkeitsprodukte K_1 der Silberhalogenide und der Beständigkeitskonstanten K_2 der Komplexe gedeutet. Die so formulierte Reaktionsgleichung enthält die Konzentration des Lösungsreagens in einer Potenz, die von der Konstitution des Komplexes abhängt. Sowohl diese Abhängigkeit wie die Zahlenwerte der Konstanten stimmen mit den Versuchen gut überein. Die Grundannahme dieser Betrachtung ist, daß sich auch während der Auflösung an der Kristalloberfläche das Lösungsgleichgewicht einstellt, die Reaktion also in der wäßrigen Phase vor sich geht. Das Gleichgewicht bedingt je nach der vorliegenden Reaktion bestimmte Mindestkonzentrationen an Lösungsreagens auf der Oberfläche. Die Reaktionsgeschwindigkeit errechnet sich dann mit Hilfe des so gefundenen Konzentrationsgefälles aus dem Diffusionsgesetz. Als Beispiel für die annähernde Gültigkeit des Gleichgewichts während des Lösungsvorganges werden Messungen der Auflösung von Silberjodid in Natriumthiosulfat bei Zusätzen von Kaliumjodid benutzt, aus denen die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden.

Die Überlegungen werden angewandt, um eine Reihe von unbekannten Gleichgewichtskonstanten und die Reaktionsenthalpien für die Bildung verschiedener Komplexe zu berechnen.

Für die Bildung löslicher Komplexe aus schwer löslichen Silbersalzen war in der I. Mitt. gefunden worden¹, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit v/q an der Kristalloberfläche durch eine Gleichung darstellen läßt, die die Konzentration c_1 des Lösungsmittels an der Phasengrenze in einer einfachen Potenz enthält:

$$v/q = K c_1^n. \quad (1)$$

Die Konstante K war gleichzeitig ein Maß dafür, welche Konzentrationen sich im stationären Fall an der Phasengrenze einstellen: kleines K entspricht hohen Konzentrationen an Lösungsmittel und niedrigen an Reaktionsprodukten und umgekehrt. Wie im folgenden gezeigt wird, hängt diese Konstante mit den Löslichkeitsprodukten und Komplexkonstanten der beteiligten Stoffe zusammen; ihr Maximalwert, der in vielen Fällen gleich dem experimentell gefundenen ist, läßt sich aus ihnen berechnen.

Ganz allgemein wird sich ein Stoff nur solange auflösen, als sein Löslichkeitsprodukt noch nicht

erreicht ist. Die Auflösung schwer löslicher Verbindungen durch Komplexbildung ist dadurch möglich, daß die Ionenkonzentration des dissoziierten Komplexes unter der des zu lösenden Stoffes liegt. Diese ist durch das Löslichkeitsprodukt gegeben, erstere durch die Beständigkeitskonstante des Komplexes.

Die folgenden Betrachtungen sind zunächst für eine spezielle Reaktion durchgeführt. Das Ergebnis ist leicht zu verallgemeinern. Für das Beispiel der Lösung von Silberjodid in Thiosulfat sind die in Frage kommenden Gleichgewichte ($T = 25^\circ \text{C}$)

$$[\text{Ag}^+][\text{J}^-] = [\text{Ag}^+]c_3 = K_1 = 2,6 \cdot 10^{-16}, \quad (2)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{---}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{--}]^2} = \frac{c_2}{[\text{Ag}^+]c_1^2} = K_2 = 0,98 \cdot 10^{13}. \quad (3)$$

Gleichgewicht ist vorhanden (Auflösungsgeschwindigkeit ist Null), wenn für beide Reaktionen die Silberionenkonzentrationen gleich sind.

Nimmt man nun an, daß sich auch während der Reaktion an der Schicht stets das Lösungsgleichgewicht annähernd einstellt, die eigentliche chemische Reaktion der Umwandlung der Silberionen

¹ I. Mitt.: W. Jaenicke u. K. Hauffe, Z. Naturforschg. 4a, 353 [1949].

in die Komplexe also in der flüssigen Phase vor sich geht und mit sehr großer Geschwindigkeit abläuft, so können (2) und (3) auch während der Umsetzung an der Phasengrenze als gleichzeitig gültig angenommen werden, so daß die Silberionenkonzentration zu eliminieren ist, wobei sich ergibt²:

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{---}][\text{J}^-]}{K_1[\text{S}_2\text{O}_3^{--}]^2} = \frac{c_2 c_3}{K_1 c_1^2}. \quad (4)$$

Unter der Annahme, daß sämtliches Jodid durch Auflösung von Silberjodid gebildet wurde, ist $c_2 = c_3$. Genauer gilt, da ja die gebildeten Stoffe mit verschiedenem Diffusionskoeffizienten wegdiffundieren,

$$c_3 = c_2 D_2 / D_3.$$

Daraus folgt:

$$\frac{c_2^2 D_2}{c_1^2 D_3} = K_1 K_2,$$

oder

$$c_2 = \left(\frac{D_3 K_1 K_2}{D_2} \right)^{1/2} c_1. \quad (5)$$

Die Konzentration des komplexen Silberthiosulfats ist also stets proportional der Konzentration an Thiosulfationen auf der Schichtoberfläche.

Gleichzeitig muß im stationären Zustand die Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Diffusionsgeschwindigkeit des Komplexes sein. Also:

$$\frac{v}{q} = \frac{D_2}{x} c_2. \quad (6)$$

Die beiden letztgenannten Gleichungen liefern, wenn aus ihnen c_2 eliminiert wird, eine Beziehung zwischen v und c_1 , nämlich

$$\frac{v}{q} = \frac{D_2}{x} \sqrt{\frac{D_3}{D_2} K_1 K_2} c_1. \quad (7)$$

Vergleicht man dies mit Gl. (1), so ergibt sich, daß hier eine in c_1 lineare Grenzflächenreaktion vorliegt und daß beide Gleichungen identisch werden, wenn man

$$K = \frac{1}{x} \sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2} \quad (8)$$

setzt. Unter den oben gemachten Voraussetzungen läßt sich also die empirische Gl. (1) begründen, und man erhält für K eine Konstante, die an ex-

perimentellen Werten nur noch die Diffusionsschichtdicke enthält.

Diese Berechnungsweise läßt sich in das früher³ gegebene Reaktionsschema einordnen, da es identisch ist mit der zeitbestimmenden Wegdiffusion der Reaktionsprodukte (Reaktionsschritt IV).

Setzt man den so gefundenen Wert von K in die früher für lineare Grenzflächenreaktion aufgestellte allgemeine Reaktionsgleichung ein, so erhält man:

$$\frac{v}{q} = \frac{\sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2}}{1 + 2 \sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2} / D_1} \frac{c_1'}{x} = \frac{R}{x} c_1' \quad (9)$$

(c_1' = Konzentration an Lösungsreagens).

Dies ist eine dem 1. Fickschen Gesetz genau analoge Beziehung mit einem verallgemeinerten Diffusionskoeffizienten R .

Diese Gleichung gilt nur für eine in c_1 lineare Grenzflächenreaktion, und diese ist, wie die Ableitung zeigt, nur bei der ausschließlichen Bildung von Komplexen der Zusammensetzung $[\text{MX}_2]$ aus schwerlöslichen Salzen der Formel MY zu erwarten.

Bilden sich primär Komplexe der Konstitution $[\text{AgX}_3]$, so führt die oben angegebene Berechnung zu der Beziehung

$$\frac{v}{q} = \frac{1}{x} \sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2} c_1^{3/2} = K c_1^{3/2}. \quad (10)$$

Sind ausschließlich Komplexe der Konstitution $[\text{AgX}_4]$ vorhanden, so wird

$$\frac{v}{q} = \frac{1}{x} \sqrt{D_2 D_3 K_1 K_2} c_1^2 = K c_1^2. \quad (11)$$

Unter den oben gemachten Voraussetzungen bietet der experimentelle Befund über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Grenzflächenkonzentration des Lösungsmittels die Möglichkeit, die Zusammensetzung der primär gebildeten Komplexe zu ermitteln. Wendet man dies Ergebnis auf die früher untersuchten Komplexe an, so liefert die Reaktion mit Ammoniak bei allen Halogeniden den Komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, die mit Thioharnstoff bei niedrigen Konzentrationen $[\text{Ag}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$, bei höheren $[\text{Ag}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3]^+$.

Die Auflösung des Silberjodids in Thiosulfat führt zu $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{---}$, die in Rhodanid bei niedrigen Konzentrationen zu $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$, bei

² Vgl. W. Meidinger in dem Handb. d. wiss. u. angew. Photographie, hrsg. von Hay u. Rohr, Bd. V, S. 333, Wien 1932; G. Bodländer u. Fittig, Z. physik. Chem. **39**, 597 [1902].

³ W. Jaenicke u. K. Hauffe¹, S. 355.

Zugesetzte Konzentration an KJ [Mol/l]	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit $\frac{v}{q c_1'} \cdot 10^4 [\text{cmsec}^{-1}]$
0	1,34
0,001	1,28
0,004	1,13
0,010	0,647
0,032	0,281
0,100	0,120

Tab. 1. Auflösungsgeschwindigkeit von Silberjodid in Natriumthiosulfat bei verschiedenen Zusätzen von Kaliumjodid (25°).

hohen Konzentrationen im wesentlichen zu $[\text{Ag}(\text{CNS})_4]---$. Über die Zusammensetzung der Komplexe, die Silberchlorid und -bromid primär mit Thiosulfat oder Rhodanid bilden, kann die oben durchgeführte Betrachtung keine Aussagen machen, da die Vorbedingung für sie der annähernde Gleichgewichtszustand ist. Diese Reaktionen sind jedoch fast unempfindlich gegen Zusätze der Reaktionsprodukte. Es liegt also kein Gleichgewicht vor. Ein Zusatz etwa von Chloridionen müßte nämlich über das Löslichkeitsprodukt (2) die Silberionenkonzentration herabdrücken, wobei auch die dem Gleichgewicht (3) entsprechende Silberionenkonzentration absinken muß, was zu einer Verminderung der Komplexkonzentration und damit zu niedrigerer Reaktionsgeschwindigkeit führen sollte.

Die Berechtigung der Annahme, daß während der Auflösung die Ionenkonzentration des beiden Verbindungen gemeinsamen Ions Ag^+ annähernd gleich sein muß, läßt sich experimentell prüfen, da aus den Diffusionsgleichungen für die einzelnen Reaktionsteilnehmer deren Konzentrationen an der Schichtoberfläche zu berechnen sind, wenn v/q gemessen würde. Es sind also in den Gln. (2) und (3) sämtliche zur Bestimmung der Silber-

ionenkonzentration notwendigen Werte bekannt.

Im folgenden soll am Beispiel des Silberjodids in Thiosulfat gezeigt werden, wie genau in manchen Fällen diese Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist und sich die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Konzentration der freien Silberionen einstellt.

Für die Grenzflächenkonzentration c_1 des Thiosulfats ergibt sich

$$c_1 = c_1' - \frac{2x}{D_1} \frac{v}{q}, \quad (12)$$

für die Jodidkonzentration c_3

$$c_3 = c_3' + \frac{x}{D_3} \frac{v}{q}, \quad (13)$$

und für diejenige des Komplexes:

$$c_2 = c_2' + \frac{x}{D_2} \frac{v}{q}. \quad (14)$$

c_1' , c_2' , c_3' sind die entsprechenden Konzentrationen im Innern der Lösung. c_2' kann hier gleich 0 gesetzt werden, c_3' wird variiert. Für x setzt man den experimentell gefundenen Wert $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ ein.

$$D_1 = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}, D_2 = 0,69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}, \\ D_3 = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (25^\circ).$$

In Tab. 1 sind die nach der früher beschriebenen Methode gemessenen Auflösungsgeschwindigkeiten des Silberjodids bei 25° in 0,158-m. Natriumthiosulfat angeführt, dem verschiedene Mengen an KJ zugesetzt wurden.

Tab. 2 zeigt die aus diesen Werten berechneten Grenzflächenkonzentrationen sowie die sich aus den beiden Gleichgewichtskonstanten ergebenden Silberionenkonzentrationen.

In der Tat stimmen beide für alle Werte von c_3' praktisch überein, wie die letzte Spalte zeigt, die

1 Zugesetzte Menge an KJ [Mol/l]	2 Wahre Jodidkonz. $c_3 \cdot 10^3$ [Mol/l]	3 Thiosulfatkonz. c_1 [Mol/l]	4 Komplexkonz. $c_2 \cdot 10^2$ [Mol/l]	5 [Ag ⁺] aus Lös- lichkeitsprod. $K_1 \cdot 10^{14}$	6 [Ag ⁺] aus Bestän- digkeitskonst. $K_2 \cdot 10^{14}$	7 $\alpha = \frac{[\text{Ag}]_{K_1}}{[\text{Ag}]_{K_2}}$
0,000	4,49	0,142	1,33	5,79	6,73	0,86
0,001	5,29	0,143	1,26	4,92	6,28	0,78
0,004	7,79	0,1445	1,12	3,34	5,48	0,61
0,010	12,17	0,1502	0,637	2,13	2,88	0,74
0,032	32,93	0,1545	0,277	0,79	1,18	0,67
0,100	100,5	0,1565	0,119	0,26	0,49	0,52

Tab. 2. Grenzflächenkonzentrationen für die Reaktionspartner der Auflösung von Silberjodid in Natriumthiosulfat.

1 Gebildete Verbindung	2 Beständigkeits- konstante K_2 des Komplexes	3 Gelöstes Halogenid	4 Löslichkeits- produkt K_1	5 Reaktions- konstante K berechnet	6 Reaktions- konstante K gemessen	7 $\frac{D}{m \cdot x}$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$	$1,6 \cdot 10^7$	AgCl	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$
		AgBr	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$	
		AgJ	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$	$0,98 \cdot 10^{13}$	AgJ	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_2$	$6 \cdot 10^9$	AgJ	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_4$	$1,5 \cdot 10^{11}$	AgJ	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	
$\text{Ag}(\text{CN})_2$	$1,1 \cdot 10^{21}$	AgCl	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^3$	—	$2,4 \cdot 10^{-3}$
		AgBr	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$1,15 \cdot 10^2$	—	
		AgJ	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$2,24$	—	
AgJ	$3,8 \cdot 10^{15}$	AgCl	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^3$	—	$4,8 \cdot 10^{-3}$
		AgBr	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$1,15 \cdot 10^1$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$	$0,98 \cdot 10^{13}$	AgCl	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	—	$1,3 \cdot 10^{-3}$
		AgBr	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	—	

Tab. 3. Berechnung der Reaktionskonstanten aus den Beständigkeitskonstanten der Komplexe (25°).

den Quotienten a beider Größen angibt. Daß der zum Löslichkeitsprodukt des Silberjodids gehörige Wert von Ag^+ etwas niedriger ist als der andere, obwohl das Gegenteil der Fall sein müßte, dürfte daran liegen, daß viele der Zahlenwerte nicht genau genug bekannt sind.

In allen Fällen, in denen die Auflösung im Gleichgewicht erfolgt, müssen sich die gemessenen Reaktionskonstanten der einzelnen Silberhalogenide wie deren Löslichkeiten verhalten, also bei 25°

$$K_{\text{AgJ}} : K_{\text{AgBr}} : K_{\text{AgCl}} = 1 : 50 : 900.$$

Dies ist, wie Spalte 6 von Tab. 3 zeigt, bei den Stoffen, bei denen Werte für mehrere Silberhalogenide vorliegen, recht gut erfüllt.

Falls die Beständigkeitskonstanten der einzelnen Komplexe bekannt sind, kann K direkt berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen werden.

In Tab. 3 sind die Beständigkeitskonstanten der in Frage kommenden Komplexe⁴, die Ionenprodukte der Silberhalogenide sowie die aus ihnen berechneten Konstanten K angegeben und mit dem experimentell gefundenen Wert bei 25° verglichen. (Als Diffusionskoeffizient der Komplexionen ist bei 1-wertigen Komplexen $= \frac{9}{10}$ von dem des Ag^+ angenommen, bei mehrwertigen der entsprechende Bruchteil.) Die Übereinstimmung muß im allgemeinen als sehr gut bezeichnet werden.

⁴ Vgl. z. B. G. Bodländer, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3933 [1903].

Im 2. Teil der Tab. 3 stehen die berechneten Reaktionskonstanten für die Reaktionen, von denen experimentell gefunden wurde, daß sie mit Grenzgeschwindigkeit erfolgen⁵. Der Vergleich mit der letzten Spalte, in der der für die Diffusion des Lösungsmittels maßgebliche Faktor eingetragen ist, zeigt, daß K wesentlich größer ist als D/mx , so daß die Annahme von Grenzgeschwindigkeit durchaus berechtigt ist. Auch für eine direkte Bildung von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ aus AgCl wäre Grenzgeschwindigkeit möglich, nicht dagegen bei der Auflösung von AgBr (vgl. die letzten zwei Zeilen der Tab. 3).

Diese Reaktionen fallen jedoch genau wie die Reaktionen des Silberchlorids und -bromids mit Rhodanid anscheinend nicht unter die Fälle, bei denen Gleichgewicht während der Reaktion angenommen werden kann.

Berechnung von Beständigkeitskonstanten

Gl. (8) ergibt sogar die Möglichkeit, unbekannte Beständigkeitskonstanten K_2 von Komplexen mit einiger Sicherheit aus dem experimentellen Wert von K zu berechnen. Dies ist in Tab. 4 für die beiden vermuteten Thioharnstoffkomplexe ge-

⁵ Der Wert von K für die Umwandlung von $\text{AgCl}(\text{Br})$ in AgJ errechnet sich ähnlich wie oben zu

$$K = \frac{D_3}{x} \frac{K_1(\text{AgCl})}{K_1(\text{AgJ})} \text{ und zu } \frac{D_3}{x} \frac{K_1(\text{AgBr})}{K_1(\text{AgJ})}.$$

Komplex	Berechnet aus der Auflösung von	Gemessene Reaktionskonstante K	Beständigkeitskonstante
$\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2$	AgCl AgBr	$7,68 \cdot 10^{-3}$ $4,45 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{10}$ $[l^2 \text{Mol}^{-2}]$ $4,4 \cdot 10^{10}$
$\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3$	AgBr AgJ	$1,53 \cdot 10^{-1}$ $3,08 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{12}$ $[l^3 \text{Mol}^{-3}]$ $7,5 \cdot 10^{12}$

Tab. 4. Beständigkeitskonstanten der Silber-Thioharnstoff-Komplexe (20°).

schehen:

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{Thi})_2]}{[\text{Ag}][\text{Thi}]^2}, \quad K_2' = \frac{[\text{Ag}(\text{Thi})_3]}{[\text{Ag}][\text{Thi}]^3}.$$

Eine Probe für die Richtigkeit des Ergebnisses liefert die Übereinstimmung der Werte aus der Auflösung der verschiedenen Silbersalze.

Berechnung von Reaktionsenthalpien

Da die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten bekannt ist, liefert der gemessene Temperaturkoeffizient von K die Temperaturabhängigkeit von $\sqrt{K_1 K_2}$.

Nach der van 't Hoffschen Gleichung gilt:

$$\frac{\partial}{\partial(1/T)} \log \sqrt{K_1 K_2} = -\frac{1}{2 \cdot 2,3 R} (\Delta H_1 + \Delta H_2). \quad (15)$$

Bildet man also $Kx / \sqrt{D_2 D_3}$ ($= \sqrt{K_1 K_2}$) für die verschiedenen Temperaturen und trägt den Logarithmus dieser Größe gegen $1/T$ auf, so ist aus der Steigung der erhaltenen Geraden $\Delta H_1 + \Delta H_2$ abzulesen. Die Lösungswärme der Halogenide $= \frac{1}{2} \Delta H_1$ ist aus den Ionenenthalpien und Bildungswärmen der Halogenide zu berechnen⁶, so daß ΔH_2 , die Reaktionsenthalpie der Komplexbildung, für die einzelnen Reaktionen entnommen werden kann. ΔH_1 und ΔH_2 haben stets entgegengesetztes Vorzeichen, da die Komplexbildung ein exothermer Vorgang ist. Daraus folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur durchaus abnehmen kann, wie bei der Auflösung von Silberchlorid in Rhodanid auch gefunden wurde. Dadurch, daß D mit wachsender Temperatur immer steigt, wird jedoch ein abnehmender Wert von $\sqrt{K_1 K_2}$ häufig kompensiert.

Die aus der Auflösung der einzelnen Halogenide berechnete Reaktionsenthalpie jeder Reaktion muß

⁶ Werte z. B. in Ulich, Lehrb. d. physik. Chemie, Tabellenanhang. Dresden 1944.

gleich sein. Da die Lösungswärmen in der Reihenfolge AgCl — AgBr — AgJ steigen (7,9, 10,2, 13,6 Kcal), bedeutet dies, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Silberjodids stets den größten, die des Silberchlorids den kleinsten Tempe-

Abb. 1. Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Bildung von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ — aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten K der Lösung von AgJ in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und der Lösungswärme von Silberjodid. K_1 = Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts von AgJ , K_2 = Temperaturabhängigkeit der Beständigkeitskonstanten des Komplexes.

raturkoeffizienten haben muß. Dies wurde tatsächlich gefunden, wenn auch die Übereinstimmung nicht ganz quantitativ ist.

Reaktion	ΔH_2 Kcal/Mol
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	— 13
$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{--}$	— 19
$\text{Ag}^+ + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow [\text{Ag}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$	— 21
$\text{Ag}^+ + 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow [\text{Ag}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3]^+$	— 23
$\text{Ag}^+ + 4\text{CNS}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CNS})_4]^{--}$	— 28

Tab. 5. Reaktionsenthalpien für die Bildung einiger Silberkomplexe, berechnet aus der Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeiten.

Abb. 1 zeigt den Temperaturverlauf von $\log K_1 K_2$, $\log K_1$ und $\log K_2$ für die Reaktion des

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Beständigkeitskonstanten der 2 Thioharnstoffkomplexe des Silbers, berechnet aus der Auflösungsgeschwindigkeit der Silberhalogenide bei verschiedenen Temperaturen.

Silberjodids mit Thiosulfat, Abb. 2 den Temperaturverlauf von K_2 , berechnet aus den Reaktionen der verschiedenen Silberhalogenide mit Thioharnstoff. In Tab. 5 sind die so berechneten Werte der Reaktionsenthalpien angegeben.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die oben angegebenen Geschwindigkeitsgleichungen einfache Spezialfälle der allgemeinen Bedingung sind, die stets erfüllt sein muß, wenn die Reaktion in der Nähe des Gleichgewichtszustandes verläuft:

$$K_1 K_2 = \frac{\left(c_2' + \frac{D_2 v}{x q}\right) \left(c_3' + \frac{D_3 v}{x q}\right)}{\left(c_1 - \frac{D_1 v}{m x q}\right)^m} \quad (16)$$

Sie ist nichts anderes als die Gleichgewichtsbeziehung (4), in der die Grenzflächenkonzentrationen mit Hilfe der Diffusionsgleichungen der einzelnen Reaktionspartner ausgedrückt sind.

Auch diese Gleichung bedarf noch verschiedener Modifikationen, wenn mehrere Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen. Jedoch genügt die oben angegebene Gl. (8) schon, um viele Beobachtungen gut wiederzugeben.

Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe

V. Dipolmoment und Assoziation von Alkoholen und substituierten Phenolen

Von REINHARD MECKE und ALBERT REUTER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 4 a, 368—378 [1949]; eingegangen am 2. Mai 1949)

Es werden einige Anwendungen der Formeln gebracht, die für die Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes assoziierender Stoffe in Lösungen abgeleitet wurden. Bei Alkoholen gelangt man damit zu einer Abschätzung des OH-Bindungsmomentes im Assoziat. Es ist etwa halb so groß wie das Moment des freien Einermoleküls. Durch Messungen an substituierten Phenolen wird gezeigt, wie sich der Verlauf des Dipolmomentes mit der Konzentration beim Übergang von stark assoziierenden zu nicht assoziierenden Substanzen ändert.

In den letzten 20 Jahren hat man oft versucht, durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Dipolmomente Aufklärung über den Assoziationszustand von Flüssigkeiten (z. B. Alkoholen) zu bekommen. Den Hypothesen, die zu diesem Zwecke aufgestellt wurden, lagen fast durchweg Dipolmoment-Kurven zugrunde, die nach der Theorie von Debye-Clausius-Mosotti aus DK-Messungen gewonnen waren. Schon Debye selbst

und zahlreiche andere Autoren haben darauf hingewiesen, daß es bedenklich ist, die Formeln ohne weiteres auf polare und assoziierende Flüssigkeiten bzw. Lösungen hoher Konzentrationen anzuwenden.

Im Jahre 1936 hat nun Onsager¹ eine Theorie des „inneren Feldes“ in polaren Flüssigkeiten aufgestellt, die erlaubt, auch aus der DK von

¹ L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 [1936].