

**Diss. Nr. 4612**

**Beitrag zum Koordinationsverhalten  
der  $4d^{10}$ -Kationen  $Ag^I$  und  $In^{III}$   
gegenüber S-Donoren**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH**

vorgelegt von

**KAHRAMAN TUNABOYLU**

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 2. September 1941

Türkischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach, Referent

Herrn Prof. Dr. G. Anderegg, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich  
1970

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Bestreben über die Koordinationstendenz von  $d^{10}$ -Ionen unterschiedlicher Ladung gegenüber anionischen Schwefel-Donoren Aufschluss zu bekommen, ist das Verhalten von In(III) gegenüber Sulfid und Thioglykol, sowie die Komplexbildung von Ag(I) mit Monothiopentaerythrit untersucht worden.

1. Die Indiumsulfid-Komplexe wurden durch die Bestimmung der Löslichkeit von  $\{In_2S_3\}$  in Gegenwart von überschüssigem  $H_2S$  zu erfassen versucht. Oberhalb  $pH = 2$  fällt Indiumsulfid in schlecht filtrierbarer Form und schlecht geordnetem Gitter, was röntgenographisch und mit dem Elektronenmikroskop gezeigt worden ist (Fig. 2). Es gelang hingegen, im Gebiet  $0 \leq pH \leq 2,1$  die sich äusserst langsam einstellenden Gleichgewichte zwischen gut kristallinem Festkörper und der Lösung zu ermitteln (Fig. 1). Die Löslichkeit ist in diesem Gebiet fast ausschliesslich durch die Mononuklearen  $InSH^{2+}$  und  $In(SH)_2^+$  bedingt. Das Löslichkeitsprodukt von  $\{In_2S_3\}$  wurde thermodynamisch berechnet und lieferte in Kombination mit den Löslichkeitsdaten die Stabilitätskonstanten der beiden Hydrogensulfid-Komplexe (s. S. 27).
2. Mit dem wasserlöslichen Mercaptan Thioglykol (= HSR) bilden sich die mononuklearen Komplexe  $In(SR)_n^{(3-n)}$  mit  $n = 1, 2, 3$  und 4. Wegen der Fällung von Indiumhydroxid könnten die Komplexbildungskurven aber nur in Gegenwart von Chlorid aufgenommen werden (Fig. 7). Es wurde aber auch die Abhängigkeit der Komplexbildungsfunktionen von der Chloridkonzentration untersucht, was es erlaubte, auf die Chloridkonzentration null zu extrapolieren und zu den wahren Bildungskonstanten der Komplexe  $In(SR)_n^{3-n}$  zu kommen (s. S. 43).

3. Mit Silber (I) bilden die Mercaptane gewöhnlich schwerlösliche Niederschläge. Im Tris-(hydroxymethyl)-mercaptomethyl-methan  $(\text{HO}-\text{CH}_2-)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SH}$  wurde ein Mercaptan gefunden, bei dem die Niederschlagsbildung mit Silber erst bei höheren Konzentrationen auftritt, sodass die Komplexbildung in homogener Lösung untersucht werden konnte. Der Argentierungsgrad  $\bar{m}$  des Mercaptidions  $\text{RS}^-$  konnte mit einer Silberelektrode unter Verwendung einer galvanischen Zelle ohne flüssig-flüssig-Phasengrenze mit grosser Genauigkeit bestimmt werden (Fig. 9 und 10). Mit verschiedenen mathematischen Methoden wurde überzeugend gezeigt, dass sich in saurer Lösung als einziges Addukt der polynukleare Komplex  $\text{Ag}_{10}(\text{SR})_9^+$  bildet, welcher mit überschüssigem Silberion in  $\text{Ag}_2\text{SR}^+$  und mit überschüssigem Mercaptid in  $\text{Ag}(\text{SR})_2^-$  aufspaltet. Neben den Stabilitätskonstanten dieser Komplexe gelang es auch, das Löslichkeitsprodukt des Festkörpers  $\{\text{AgSR}\}$  zu bestimmen, welcher bei höheren Mercaptankonzentrationen ausfällt (s. S. 67-71).

Im Ueberblick kommt man zum Schluss, dass sich die Koordinationstendenz in der Reihe der isoelektronischen  $d^{10}$ -Ionen  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  gegenüber den anionischen S-Donoren  $\text{HS}^-$  und  $\text{RS}^-$  nur wenig ändert, während sie gegenüber  $\text{OH}^-$  und  $\text{F}^-$  gewaltig zunimmt und gegenüber ungeladenen Liganden ( $\text{NH}_3$ , Phosphine) stark absinkt.