



Doctoral Thesis

Beitrag zum Koordinationsverhalten der 4d-10-Kationen Ag-I und In-III gegenüber S-Donoren

Author(s):

Tunaboylu, Kahraman

Publication Date:

1970

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000150374> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

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 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 Ag_2SR^+ 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 Ag^+ , Cd^{2+} , In^{3+} gegenüber den anionischen S-Donoren HS^- und RS^- nur wenig ändert, während sie gegenüber OH^- und F^- gewaltig zunimmt und gegenüber ungeladenen Liganden (NH_3 , Phosphine) stark absinkt.