Über die Komplexbildung des Quecksilberrhodanids.

Von

HERMANN GROSSMANN.

Die nahen Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen zeigen sich in der starken Azidität der Rhodanwasserstoffsäure, der Schwerlöslichkeit analoger Metallsalze und der gleichstarken Tendenz zur Doppel- und Komplexsalzbildung. Wie früher qualitativ nachgewiesen wurde,¹ steht das Rhodanion besonders dem Bromion nahe. Während es sicher stärker komplexbildend als Chlorion, schwächer als Jodion wirkt, kann eine Entscheidung zwischen Brom- und Rhodanion nur eine relative sein, denn die sonst sicheren Merkmale, die Löslichkeit und die Tendenz und Stabilität der Komplexverbindungen geben bei den verschiedenen Metallen keine eindeutigen Resultate. So ist Bromsilber schwerer löslich als Rhodansilber,² hingegen ist die Beständigkeitskonstante des Kaliumsilberrhodanids $K_3Ag(SCN)_4$ größer als diejenige des allerdings hypothetischen Bromids K_3AgBr_4 .³ Einfachere Verhältnisse waren beim Quecksilber zu erwarten. Hier existieren analog gebaute Doppelbromide und Rhodanide. SHERRILL⁴ hat gezeigt, daß sich Quecksilberbromid in wässrigem Bromkalium unter Bildung des Salzes K_2HgBr_4 löst, dessen Komplexkonstante er bestimmt hat. Quecksilberrhodanid vereinigt sich entsprechend mit Alkalirhodaniden zu komplexen Doppelverbindungen, von denen im festen Zustand zwei Reihen bekannt sind: Trirhodanide $RHg(SCN)_3$ und Tetrarhodanide $R_2Hg(SCN)_4$.⁵

¹ GROSSMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 428.

² KÜSTER u. THIEL, *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 139.

³ BODLÄNDER u. EBERLEIN, *Z. anorg. Chem.* **33** (1904), 197.

⁴ SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 705—40.

⁵ ROSENHEIM u. COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 286.

Dafs hier ausgesprochen komplexe Verbindungen vorliegen, geht aus analytischen Reaktionen, qualitativen Überführungsversuchen und Leitfähigkeitsbestimmungen hervor.

Der Grad der Komplexbildung läfst sich jedoch nach diesen Methoden nicht quantitativ erfassen.

Die BODLÄNDERSche Methode der Messung von Konzentrationsketten verdünnter Lösungen erlaubt aber diese Frage experimentell zu lösen. Ferner läfst sich durch Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilberrhodanür in Rhodankalium in ähnlicher Weise, wie es SHERRILL für das Bromür und Jodür gezeigt hat, ein Einblick in die Zusammensetzung des gelösten Komplexsalzes gewinnen.

Quecksilberrhodanür löst sich in verdünnten wässerigen Alkalirhodanidlösungen zu einem Salz der Merkurirhodanwasserstoffsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Die Abwesenheit von Merkurionen in der Lösung wurde noch speziell analytisch nachgewiesen. Für die in Frage kommenden Gleichgewichte gelten demnach dieselben Überlegungen, wie sie SHERRILL bei der Untersuchung der Merkurchloride entwickelt hat.

$$K = \frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_2]}{[\text{Hg}_2(\text{SCN})_2]} \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{D}{[\text{Hg}(\text{SCN})_2]^m [\text{SCN}]^n} \quad (2)$$

wenn man das Komplexion mit D bezeichnet.

Bei Verwendung von überschüssigem Rhodanür als Bodenkörper ist die Konzentration desselben konstant, ebenso diejenige des freien Neutralteiles $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

Das Merkurrhodanür verhält sich nach ABEGG gleich den Merkurhaloiden wie eine schwerer lösliche Form des betreffenden Oxydsalzes.

Bei Variierung der Konzentration des Alkalirhodanids ist demnach bei eingetretenem Gleichgewicht

$$\frac{D}{(\text{SCN})^n} = K_1 [\text{Hg}(\text{SCN})_2]^m = K_2.$$

Bezeichnet man mit a die Anfangskonzentration an Rhodanion, mit c diejenige des komplexen Ions, so gilt unter der Annahme, daß sämtliches Merkurirhodanid komplex gebunden ist, die Beziehung

$$K_2 = \frac{\frac{c}{m}}{\left(a - \frac{nc}{m}\right)^n}.$$

Die Konzentration des Komplexions wurde durch gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid ermittelt, das sich in den mit überschüssigem getrockneten Quecksilberrhodanür im Thermostaten bis zum Gleichgewicht bei 25° geschüttelten Lösungen befand. Der Gehalt an Gesamtrhodanion wurde titrimetrisch ermittelt.

Es ergab sich für $n = 2$ n. $m = 1$ gute Konstanz, wie die Tabelle I ergibt.

Tabelle I.

a = Konzentration der Rhodanidlösung	c = Konzentration des Komplexsalzes	$K_2 = \frac{c}{(a - 2c)^2}$
0.4630	0.1367	3.78
0.3173	0.0785	3.05
0.2100	0.0438	2.92
0.2315	0.0513	3.08
0.1157	0.0185	2.99
0.0952	0.0137	2.98
0.0771	0.00992	3.01
0.0529	0.00502	2.91

Es vollzieht sich demnach in verdünnter Lösung — der erste Wert fällt heraus, da bei Anwendung von konzentrierten Lösungen der Bodenkörper unlösliches Trirhodanid enthält — zwischen Quecksilberrhodanür und Kaliumrhodanid die umkehrbare Reaktion

Merkurirhodanid löst sich gleichfalls und zwar bedeutend leichter als das Merkurisalz in wässrigem Rhodankalium. Jedoch bildet sich hierbei auch Trirhodanid. Einige Messungen hat bereits JANDER¹ ausgeführt, allerdings ohne Berücksichtigung der Eigenlöslichkeit des Quecksilberrhodanids in Wasser. Zieht man diesen Wert,

¹ JANDER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 688.

welcher bei 25° zu 0.00218 n. im Liter gefunden wurde, von der durch die Analyse gefundenen Quecksilbermenge ab, so ergeben sich, wie in der Tabelle II angegeben, die Werte für $\frac{a}{c}$, welches Verhältnis nach SHERRILL annähernd dem Verhältnis $\frac{n}{m}$ entspricht. Die ersten mit der erwähnten Korrektur versehenen Werte rühren von JANDER her, die beiden übrigen von mir.

Der dritten Bestimmung JANDERS, bei welcher eine Lösung von Rhodankalium zur Anwendung kam, die 0.542 n. war, ist kein Wert zuzuschreiben, da bei Benutzung derartiger Konzentrationen sich Trirhodanid im Bodenkörper vorfindet. Eine weitere Fehlerquelle bietet die Leichtigkeit von Übersättigungserscheinungen, die gerade diese Verbindung zeigt.

Tabelle II.

a = Konzentration der Rhodanidlösung	e = Löslichkeitserhöhung	$\alpha = \frac{a}{c}$
0.101	0.0549	1.84
0.248	0.1382	1.79
0.095	0.0524	1.82
0.056	0.0308	1.82

Zum nämlichen Gleichgewicht muß man durch Schütteln von Kaliumtrirhodanid mit Wasser kommen. Es wurde gefunden:

$$\text{KSCN} = 0.1716 \text{ normal}$$

$$\text{Hg}^{++} = 0.0925 \quad ,,$$

woraus mit Berücksichtigung der erwähnten Korrektur sich $\alpha = 1.85$ ergibt.

Da alle Werte von α kleiner als 2 sind, so ist anzunehmen, daß sich in der Lösung tatsächlich neben dem überwiegend vorhandenen Tetra- und Trirhodanid etwas Trirhodanid findet. Bei Anwendung von stark überschüssigem Rhodankalium, wie es bei den Löslichkeitsversuchen mit Merkurorhodanid der Fall ist, bildet sich dagegen praktisch nur Tetra- und Trirhodanid.

Aus den Löslichkeitsversuchen allein läßt sich jedoch nur das Verhältnis $\frac{n}{m}$, nicht jeder Einzelwert bestimmen. Wir haben die

Annahme gemacht, das $m = 1$ ist. Diese Voraussetzung wird aber erst exakt mit Hilfe der BODLÄNDERSchen Methode, welche bei der Untersuchung anorganischer Komplexverbindungen vielfach erfolgreiche Anwendung gefunden hat, bewiesen.¹

Besitzt ein komplexes Ion die allgemeine Formel $D = M_m R_n$, wo M das Metall, R den Säurerest bedeutet, so ist eine geringe Menge in die Bestandteile $m M + n R$ gespalten. Bei konstanter Temperatur gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{D}{M^m R^n} = \text{konst.}$$

Hieraus folgt:

$$M = \sqrt[m]{\frac{D}{(R)^n} \text{ konst.}}$$

Das Verhältnis der freien Metallionen in zwei verschiedenen Lösungen läßt sich demnach darstellen als:

$$\frac{M_1}{M_2} = \sqrt[m]{\frac{D_1(R_2)^n}{D_2(R_1)^n}}$$

Dieses Verhältnis läßt sich durch Anwendung von Konzentrationsketten bestimmen. Nach der Formel von NERNST ist:

$$E = 0.058 \log \frac{M_1}{M_2}.$$

Kennen wir D und R genau und sind wir berechtigt anzunehmen, daß alles Metall praktisch in Form des Komplexsalzes gelöst ist, so können wir aus diesen beiden Gleichungen m bestimmen.

In der folgenden Tabelle bedeutet E die gemessene elektromotorische Kraft in Volt. Die Bestimmung geschah nach der POGGENDORFFSchen Kompensationsmethode unter Anwendung eines Spiegelgalvanometers als Nullinstrument. Als Elektroden dienten in Glas eingeschmolzene Platinspitzen, die in das Quecksilber tauchten, welches in beiden Schenkeln des U-förmigen Meßgefäßes mit der Merkurisalzlösung in Berührung stand. Die elektromotorischen Kräfte erwiesen sich als sehr konstant. Schütteln brachte keine

¹ BODLÄNDER u. STORBECK, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 458. — BODLÄNDER und EBERLEIN, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 197—240. — KUNSCHERT, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 338—76. — SHERRILL, l. c. — EULER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2818. 3400 ff.

Änderungen hervor, ebensowenig Durchleiten von Wasserstoffgas. Das metallische Quecksilber erscheint demnach gegen Rhodanidlösung bedeutend unempfindlicher zu sein als das Silber, welches bei Luftzutritt sich in Rhodankalium merklich löst und inkonstante Werte ergibt.¹

Da die Rhodanionkonzentrationen nicht genau gleich waren, so ergibt sich die elektromotorische Kraft unter der Annahme der Formel $K_2Hg(SCN)_4$ für das gelöste Komplexsalz und Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Quecksilbers wie folgt:

$$E = -\frac{0.058}{2m} \left(\log \frac{D_1}{D_2} + \log \left[\frac{(SCN_2)}{(SCN_1)} \right]^4 \right)$$

woraus m zu berechnen ist.

Tabelle III.

$t = 18^\circ$

Konzentration der Rhodanid- lösung I		D ₁ Konzentration d. Komplexsalzes	D ₂ Konzentration d. Komplexsalzes	E Volt	m
0.4368 0.2184 0.1092	0.4662	0.0196	0.0049	0.0198	1.04
	0.2331	0.0098	0.00245	0.0197	1.05
	0.1166	0.0049	0.00123	0.0197	1.05

Das Salz enthält demnach tatsächlich wie die Haloiddoppelsalze 1 Atom Quecksilber. Der Wert für n , d. h. in diesem Falle die Gesamtzahl der im Komplex vorhandenen Rhodanreste ergab sich durch Messung von Konzentrationsketten, welche gleiche Konzentration an Komplexsalz, dagegen verschiedene an freiem Rhodanid zeigten.

Da unter diesen Umständen $D_1 = D_2$ ist, so ergibt sich die Formel:

$$E = -\frac{0.058n}{2m} \log \frac{(SCN)_1}{(SCN)_2}$$

Da diese Beziehung nur dann streng gilt, wenn der Dissoziationsgrad in beiden Lösungen gleich bleibt, so wurden die Verdünnungen in einem Schenkel mit Rhodankalium gleicher Konzentration wie die Anfangslösung im anderen mit äquivalent normaler Kaliumnitratlösung ausgeführt, so daß beide Lösungen inbezug auf das Kation

¹ BODLÄNDER u. EBERLEIN, *Z. anorg. Chem.*, l. c. S. 222.

gleich konzentriert sind. Hierdurch fällt die sonst notwendige Berücksichtigung des Dissoziationsgrades aus der Berechnung fort. Auch bei den Löslichkeitsbestimmungen des Quecksilberrhodanürs in Rhodankalium werden die Verdünnungen mit äquivalent normaler Kaliumnitratlösung ausgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, daß Kaliumnitratlösung praktisch kein Rhodanür löst.

Diese Verbesserung der Methode wurde auf Vorschlag von Herrn Prof. BODLÄNDER, der ihre Brauchbarkeit in einigen Fällen erprobt hatte (diese Versuche sind zurzeit noch nicht publiziert), auch hier benutzt.

Auch hier wurden für jedes Molekül Merkurirhodanid zwei Rhodanreste in Abzug gebracht. Ferner wurde die Konzentration des Rhodankaliums derartig gewählt, daß sich kein Rhodanür abscheiden konnte. Die Daten hierfür waren aus den Löslichkeitsbestimmungen ja bereits bekannt. Eine Korrektur für die Flüssigkeitskette (mit KNO_3 -Lösung getränktes Filtrierpapier, welches sich in der Bohrung des beide Schenkel verbindenden Hahnes befand),¹ wurde nicht angebracht, da eine Überschlagsrechnung ergab, daß das Ergebnis dadurch nicht verändert wurde.

Tabelle IV.

D = Konzentration des Komplexsalzes	Konzentration der Calciumrhodanidlösung I	Konzentration der Kaliumrhodanidlösung II	E Volt	$\frac{n}{2m}$
0.00245	0.4711	0.2331	0.0371	2.09
0.001225	0.4727	0.1554	0.0587	2.12
0.000817	0.4735	0.1166	0.0733	2.07
0.000612	0.4740	0.0932	0.0850	2.07
0.000490	0.4744	0.0776	0.0942	2.07
0.000408	0.4746	0.0666	0.1013	2.05
0.000350	0.4748	0.0570	0.1085	2.03
0.000306	0.4750	0.0508	0.1137	2.02
0.000245	0.04711	0.02331	0.0340	1.92
0.000125	0.04727	0.01554	0.0527	1.87
0.000817	0.04735	0.01166	0.0652	1.85
0.000612	0.04740	0.00932	0.0749	1.86
0.000490	0.04744	0.00776	0.0819	1.83
0.000408	0.04746	0.00666	0.0886	1.79
0.000305	0.04748	0.00508	0.0953	1.79

¹ BODLÄNDER u. EBERLEIN, S. 207.

Da nach Tabelle III $m = 1$ ist n nach obigen Messungen $\frac{n}{2m} = 2$, so folgt $n = 4$.

Die Formel des in der Lösung vorhandenen Salzes ist demnach $K_2Hg(SCN)_4$. In sehr stark verdünnten Lösungen scheint daneben noch $KHg(SCN)_3$ zu existieren, wie aus dem Sinken des Quotienten $\frac{n}{2m}$ hervorgeht.

Zur Bestimmung der Komplexkonstante $K = \frac{D}{Hg^{++}(SCN)^4}$ ist die Kenntnis der Merkurionenkonzentration notwendig. Mit ihrer Hilfe läßt sich, falls D und $(SCN)^-$ bekannt sind, diese für die Stabilität des Komplexes wichtige Größe berechnen.

Durch Messung der Potentialdifferenz einer Lösung von bekanntem Gehalt gegen die $\frac{1}{10}$ n. Kalomelektrode, die hierbei positiver Pol war, ergibt sich die Merkurionenkonzentration. Als Konzentration der Merkurionen in der $\frac{1}{10}$ -Elektrode wurde nach dem Vorgang von SHERRILL in der dort abgeleiteten Weise, der Wert $[Hg_2^{++}]_{\frac{1}{10} \text{ n. E.}} = 4 \cdot 10^{-16}$ angenommen.

Daraus ergibt sich mit Berücksichtigung der Beziehung

$$\frac{[Hg_2^{++}]}{[Hg^{++}]} = 120,$$

die Konzentration der Merkurionen als

$$[Hg^{++}]_{\frac{1}{10} \text{ n. E.}} = 3.3 \cdot 10^{-18}.$$

Als elektromotorische Kraft der Kette $\frac{1}{10}$ n. Kalomelektrode gegen Quecksilber in einer Lösung die für das Komplexsalz 0.195 n., für Rhodankalium 0.437 n. war, ergab sich + 0.145 Volt.

Daraus berechnet sich bei Zimmertemperatur ($t = 18^\circ$) nach der NERNSTschen Formel die Konzentration X der Merkurionen in der Komplexsalzlösung:

$$E = \frac{0.058}{2} \cdot \frac{\log [Hg^{++}]_{\frac{1}{10} \text{ n. E.}}}{X}$$

$$X = 3.3 \cdot 10^{-23}.$$

Für die Komplexkonstante ergibt sich mit Berücksichtigung der Tatsache, daß der Dissoziationsgrad eines zweiwertigen Salzes gleich dem Quadrat eines einwertigen ist:¹

¹ BODLÄNDER u. STORBECK, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 19. — BODLÄNDER und EBERLEIN l. c. S. 201.

$$K = \frac{D \cdot \alpha^2}{\text{Hg}^{++}(\text{SCN})^4 \alpha^4} = \frac{D}{\text{Hg}^{++}(\text{SCN})^4 \alpha^2}.$$

Der Dissoziationsgrad des Rhodankaliums wurde dem des Chlorkaliums gleichgesetzt und aus den Tabellen von KOHLRAUSCH entnommen.

Es ergab sich:

$K = 2.5 \cdot 10^{22}$, woraus sich die Dissoziationskonstante

$$\frac{1}{K} = 0.4 \cdot 10^{-22} \text{ als reziproker Wert berechnet.}$$

SHERRILL fand ohne Berücksichtigung des Dissoziationsgrades für das Doppelbromid K_2HgBr_4

$$K = \frac{D}{\text{Hg}^{++}\text{Br}^4} \text{ den Wert } 4.3 \cdot 10^{21}.$$

Beide Werte liegen einander sehr nahe und zeigen die engen Beziehungen des Broms und des Rhodanions, denn für das Doppelchlorid und Jodid ergaben sich nach SHERRILL die Werte $9 \cdot 10^{15}$ und $1.9 \cdot 10^{30}$.

In einer bei 25° mit Quecksilberrhodanür gesättigten Lösung von Rhodankalium (0.1224 n. an freiem KSCN), die zugleich 0.0438 n. in bezug auf das Komplexsalz war, ergab sich $E = 0.072$ Volt, woraus $K = 2.3 \cdot 10^{22}$ berechnet wurde. Es sei jedoch erwähnt, daß zuerst in der gesättigten Lösung sich schwankende Werte für E ergaben, erst nach fast völliger Filtration des Bodenkörpers blieb der Wert konstant. Da bei jeder Filtration jedoch eine, wenn auch geringe Veränderung der Konzentration eintreten muß, so ist der erste Wert als zuverlässiger anzusehen.

Mit Hilfe dieser Konstante läßt sich jetzt das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberrhodanürs K_2 berechnen. Hierzu stehen zwei Wege offen.

Entweder mit Berücksichtigung der Merkuroionenkonzentration aus der mit Rhodanür gesättigten Lösung. Es ist

$$K_2 = [\text{Hg}_2^{++}](\text{SCN})^2 \alpha^2.$$

Diese Größen sind aus den vorhandenen Daten leicht zu berechnen.

Ein zweiter Weg liegt im folgenden.

Bezeichnen wir mit K_1 die Dissoziationskonstante des Rhodanidkomplexes, so ist

$$K_1 = \frac{[\text{Hg}^{++}](\text{SCN})^4 \alpha^2}{D} = 0.4 \cdot 10^{-22}$$

nach OGG und ABEL¹ gilt für das Gleichgewicht zwischen Merkuro und Merkurionen die Beziehung.

$$\frac{[\text{Hg}_2^{++}]}{[\text{Hg}^{++}]} = 120 = K_3.$$

Demnach kann man für K_2 den Wert

$$K_2 = K_3 \text{Hg}^{++}(\text{SCN})^2 \alpha^2 \text{ setzen.}$$

Ferner ist

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{K_3 D \cdot \alpha^2 \cdot [\text{Hg}^{++}] \cdot (\text{SCN})^2}{(\text{SCN})^4 \cdot \alpha^2 \cdot [\text{Hg}^{++}]} = \frac{K_3 D}{(\text{SCN})^2}.$$

Da aber $\frac{D}{(\text{SCN})^2}$ aus den Löslichkeitsversuchen bekannt ist und den Mittelwert 3 besitzt, so ist

$$K_2 = 3 \cdot K_1 \cdot K_3 = 3 \cdot 0.4 \cdot 10^{-22} \cdot 120 = 1.44 \cdot 10^{-20} = s.$$

Die maximale Löslichkeit in reinem Wasser L ist demnach

$$L = \sqrt[3]{\frac{1}{4} s} = 1.5 \cdot 10^{-7}.$$

Es scheint demnach das Rhodanür wie beim Silber etwas leichter löslich zu sein als das Bromür, dessen Löslichkeit nach SHERRILL $7 \cdot 10^{-8}$ ist.

Um jedoch diese Tatsachen noch auf eine sicherere Basis zu stellen, denn die Gefahr, daß kleine Versuchsfehler bei so nahestehenden Größen wie den Komplexkonstanten des Doppelbromids und des Rhodanids das Resultat im umgekehrten Sinne beeinflussen können, ist immerhin vorhanden, wurde die elektromotorische Kraft der Kette

gemessen. Da in beiden Lösungen der analoge Komplex HgR_4'' anzunehmen ist, so mußte die Potentialdifferenz n die Stromrichtung

¹ OGG, *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1902), 402. — ABEL, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 377.

direkt angeben, welches Komplexion mehr in die Einzelionen gespalten war. Der Strom ging im Element von der Rhodanid- zur Bromidlösung. Die elektromotorische Kraft der Kette betrug 0.0151 Volt bei 18°. Danach wäre der Rhodankomplex bei dieser Temperatur etwa 5 mal so stabil als der Bromkomplex. Dieses Resultat steht im Einklang mit Versuchen von BERSCH,¹ welche zeigen, daß bei 25° die Reaktion

beim Rhodanid etwas weiter geht als beim Bromid.

BERSH fand 6.36 % Alkali für Bromkalium
8.78 „ für Rhodankalium.

Bei höherer Temperatur dagegen sind die Verhältnisse umgekehrt, den 6.80 % Alkali beim Bromid bei 50° stehen nur 6.45 % beim Rhodanid gegenüber. Bei 47° dürften beide Systeme die gleichen Mengen Alkali liefern.

Beruhete dieses auffällige Verhalten nun auf der verschieden großen Stabilität der Komplexsalze bei höherer Temperatur, so mußte sich auch in der Konzentrationskette bei Temperaturerhöhung ein Wechsel der Stromrichtung bemerkbar machen. Dies wurde tatsächlich beobachtet.

Das Meßgefäß wurde langsam in einem großen Wasserbade erwärmt und die Temperatur längere Zeit konstant gehalten. Auch bei Wiederholung des Versuches zeigte sich keine Änderung in den elektromotorischen Kräften. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle V.

t °	E (Volt)	t °	E (Volt)
18	+0.0154	54	— 0.003
35	+0.0080	57	— 0.0010
39	+0.0055	60	— 0.0020
46	+0.0032	62	— 0.0031
48.5	+0.0017	67	— 0.0055
51	+0.0005	71	— 0.0065
52—53	± 0		

¹ BERSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 383—95.

Beim Abkühlen ging der Wert von E unter Umkehrung der Stromrichtung wieder auf den Anfangswert zurück.

Der Verlauf der Temperaturkurve ist linear, bei 52—53° besteht keine Potentialdifferenz zwischen beiden Systemen. Es hängt beim Quecksilber demnach von der Temperatur ab, ob der Rhodanoder der Bromkomplex als stabiler anzusehen ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Rhodanidkomplex stabiler, bei höherer der Bromidkomplex. Hierdurch werden also die Resultate hinsichtlich der Dissoziations- (resp. Komplex-)konstanten bestätigt. Dieses Ergebnis ist insofern besonders bemerkenswert, als es in dieser Anordnung zum ersten Mal eine direkte Anwendung der elektrischen Meßmethoden zu der Frage nach der größeren oder kleineren Tendenz zur Komplexbildung darstellt und diese Größen bei nahestehenden Ionen als stark abhängig von der Temperatur erweist.

Durch dieses Ergebnis werden auch frühere ergebene Versuche, die infolge der leichten Bildung mehrerer Verbindungstypen von Rhodanobromiden des Quecksilbers auf die nahen Beziehungen beider Ionen schlossen,¹ vollkommen bestätigt. Das auf der Verschiedenheit der Komplexbildung beruhende Thermoelement, dessen elektromotorische Kraft allerdings gering ist, läßt sich in gewisser Beziehung mit dem Umwandlungselement von COHEN und BREDIG² vergleichen, jedoch läßt sich im Gegensatz zu diesem wie zu den Versuchen von COHEN³ über graues und gewöhnliches Zinn der Vorgang beliebig oft und ohne Schwierigkeit wiederholen.

Mit Hilfe der Zahlen von BERSCH läßt sich ferner das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds berechnen.

Es ist

$K_1 = \text{Hg}^{++}(\text{OH})^2$ (Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds)

$K_2 = \frac{\text{Hg}^{++} \cdot \text{R}^4}{\text{D}}$ (Dissoziationskonstante des gebildeten Komplexsalzes
R = Br oder SCN.)

Da bei den Versuchen von BERSCH Gleichgewicht eingetreten war, so ergibt sich

$$\frac{(\text{OH})^2 \cdot \text{D}}{\text{R}^4} = \frac{K_1}{K_2}.$$

¹ GROSSMANN l. c.

² COHEN u. BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **14** (1894), 535.

³ COHEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 601; **33** (1900), 57; **35** (1900), 588; **36** (1901), 514.

Da $\text{Hg}(\text{OH})_2 + 4\text{R}' = \text{HgR}_4'' + 2\text{OH}$ ist, so folgt:

$$\text{D} = \frac{1}{2} \text{OH}.$$

Setzt man diesen Wert ein, so folgt:

$$\frac{\frac{1}{2}(\text{OH})^3}{\text{R}^4} = \frac{\text{K}_1}{\text{K}_2}$$

$$\text{K}_1 = \frac{\frac{1}{2}(\text{OH})^3 \cdot \text{K}_2}{\text{R}^4}$$

Es ist demnach unter Berücksichtigung der Tatsache, daß für jedes $(\text{OH})' \cdot 2\text{Br}'$ von der normalen Konzentration des Alkalihaloids abzuziehen sind, das Löslichkeitsprodukt des Oxyds für das Bromid, bei 25° :

$$\text{K}_{\text{Br}} = \frac{(0.0636)^3 \cdot 2.33 \cdot 10^{-22}}{2 \cdot (0.8728)^4},$$

für das Rhodanid:

$$\text{K}_{\text{SCN}} = \frac{(0.4 \cdot 10^{-22} \cdot 0.0878)^3}{2 \cdot (0.8244)^4}.$$

Es ergaben sich als abgerundete Werte:

$$\text{K}_{\text{Br}} = 5 \cdot 10^{-26} \quad \text{und} \quad \text{K}_{\text{SCN}} = 3 \cdot 10^{-26},$$

im Mittel $4 \cdot 10^{-26}$. Dieser angeführte Wert für das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds stimmt in der Größenordnung bemerkenswerter Weise mit dem Werte von ABEGG und FULDA¹ $1.5 \cdot 10^{-26}$ überein.

Bei gewöhnlicher Temperatur geht demnach beim Quecksilber die komplexbildende Kraft der Halogenionen, des Rhodan und des Cyanions in der Reihenfolge vor sich: Cl' , Br' , SCN' , J' , CN' . Parallel mit dieser Tendenz geht die abnehmende Beständigkeit der einfachen Merkuroverbindungen. Das Cyanür ist nicht existenzfähig, das Jodür sehr unbeständig, das Chlorür am stabilsten. Bromür und Rhodanür stimmen in der Löslichkeit und der Beständigkeit wieder nahezu überein.

Umgekehrt verhalten sich die Oxydulverbindungen des Kupfers. Hier zeigen die Oxydsalze des zweiwertigen Kupfers vom Chlor bis zum Cyan steigende Tendenz zur Bildung der Oxydulformen. Kupfer-

¹ ABEGG u. FULDA, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 80.

cyanid ist kaum bekannt, Kupferjodid äußerst zersetzlich, beide Verbindungen gehen leicht in Oxydulsalze über und bilden mit Alkalihaloiden komplexe Verbindungen, von welchen der Cyan-komplex am beständigsten ist.¹

Kupferrhodanid ist schon bei gewöhnlicher Temperatur darstellbar und geht jedenfalls leichter in die Oxydulform über als das Bromid, letzteres leichter als das Chlorid. Die Beständigkeit der Cuprisalzkomplexe nimmt entsprechend vom Chlorid an und ab.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

I. Quecksilberrhodanür löst sich in Rhodankalium wie die Haloidsalze unter Bildung des Merkurikkomplexes $K_2Hg(SCN)_4$ und Abscheidung von metallischem Quecksilber.

II. Dem Tetrarhodanid $K_2Hg(SCN)_4$ kommt auch in Lösung die vorstehende Formel zu, da, wie sich aus der Messung von Konzentrationsketten nach der BODLÄNDERSCHEN Methode ergab, auf 1 Atom Quecksilber 4 Rhodanreste kommen. In sehr verdünnter Lösung scheint daneben etwas Trirhodanid zu existieren.

III. Die Komplexkonstante des Tetrarhodanids $2.5 \cdot 10^{22}$, welche bei Zimmertemperatur größer als die Komplexkonstante des Bromids gefunden wurde, nimmt mit der Temperatur ab, bei 52° werden beide Größen gleich. Bei höherer Temperatur besitzt Bromion in dem Quecksilberkomplex HgR_4 größere „komplexbildende Kraft“, bei tieferer Rhodanion.

IV. Aus den Versuchen von BERSCH läßt sich angenähert das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds berechnen.

V. Die nahen Beziehungen des Brom und Rhodanions erfahren durch diese Versuche erneute Bestätigung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1904 im elektrochemischen Institut der technischen Hochschule zu Braunschweig ausgeführt.

Dem der Wissenschaft allzufrüh entrissenen ehemaligen Leiter desselben, Herrn Prof. G. BODLÄNDER, erlaube ich mir für seinen mir jederzeit freundlichst gewährten Rat meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

¹ KUNSCHERT l. c.

Berlin, November 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1904.