

Für $[H] \rightarrow 0$ und $[D] \rightarrow 0$ erhält man

$$[D]/[H] = \gamma = \sqrt{2}.$$

Diese Beziehung gilt für Gemische nur näherungsweise, da HD-Moleküle nicht berücksichtigt wurden.

Allgemein kann man bei Gemischen $\gamma = \alpha \beta$ setzen, wobei α eine stetige Funktion von C_a mit den Grenzwerten $\alpha = 1$ für $C_a = 1$ und $\alpha \rightarrow \sqrt{2}$ für $C_a \rightarrow 0$ ist.

Die Deuterium - Atomkonzentration überwiegt die Wasserstoffatomkonzentration also im Falle $\beta = 1$ um maximal 19%.

Herrn Prof. Dr. W. Groth möchten wir für die Förderung dieser Arbeit danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln und für das besonders im Teil III³ dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer.

Die Komplexbildung zwischen Silber- und Rhodanidionen in wässrigen Lösungen

Von I. LEDEN und R. NILSSON

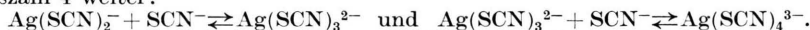
Aus dem Institut für anorganische Chemie der Chalmers Technischen Hochschule und dem Institut für Kernchemie*, Göteborg, Schweden

(Z. Naturforschg. 10a, 67—76 [1955]; eingegangen am 21. Juli 1954)

I. Die Komplexbildung zwischen Silber- und Rhodanidionen bei wachsender SCN^- -Konzentration kann wie folgt beschrieben werden:

1. $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN}$ und $\text{AgSCN} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{SCN})_2^-$. Für ca. 10^{-3} m. SCN^- -Konzentrationen endet die Komplexbildung bei diesem Schritt (vgl. \bar{n} -Kurve, Abb. 2).

2. Die Komplexbildung geht dann bis zur „maximalen“ (vgl. Bjerrum**) Koordinationszahl 4 weiter:



3. $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$ -Ionen kondensieren gemäß Reaktionsschema (5) zu mehrkernigen Komplexen $\text{Ag}_m(\text{SCN})_{\frac{m(m+2)}{2}}$, was in gesättigten Lösungen um $[\text{SCN}^-] = 1/4$ m. merkbar wird.

II. Die Löslichkeit l des Silberrhodanids kann durch Gl. (16) mit den Konstanten aus Tab. 4 beschrieben werden.

III. Die Löslichkeit l_d des Natriumdirhodanoargentats folgt der Gleichung: $l_d = 0,12 [\text{SCN}^-]^2$ (Ionenstärke 4 m.). Danach kommt das Silber in den mit $\text{NaAg}(\text{SCN})_2$ gesättigten Lösungen praktisch nur als $\text{Ag}_m(\text{SCN})_{\frac{m(m+2)}{2}}$ vor. Die Umwandlung von $\text{AgSCN}(s)$ zu $\text{NaAg}(\text{SCN})_2(s)$ findet statt, wenn $[\text{SCN}^-]$ den Wert 0,53 m. überschreitet. ($[\text{Na}^+] = 4$ m.).

IV. l und l_d sind neben sämtlichen Komplexkonzentrationen der gesättigten Lösungen in Abb. 2 eingetragen. Wegen der obengenannten Umwandlung der festen Phasen ändert sich die Neigung sämtlicher Kurven diskontinuierlich für $[\text{SCN}^-] = 0,53$ m.

V. Wo die Löslichkeit genügend groß war, um stabile EMK zu erhalten, wurden potentiometrische Messungen in ungesättigten Lösungen durchgeführt. Solch große Löslichkeit wird nur erreicht, wenn praktisch alles Silber als $\text{Ag}_m(\text{SCN})_{\frac{m(m+2)}{2}}$ vorhanden ist. Die Komplexkonstanten dieser Ionen können mithin nach beiden Methoden — Löslichkeit und Potentiometrie — berechnet werden (vgl. Tab. 9).

Das Ziel dieser Untersuchung war eine Bestimmung der Art und Stärke der Silber-Rhodanid-Komplexe in wässrigen Lösungen mit Rhodanidionenkonzentrationen zwischen 10^{-6} und 4 m. Gemessen wurde vor allem die Löslichkeit von Silberrhodanid AgSCN und Natriumdirhodanoargentat $\text{NaAg}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ in Natriumrhodanidlösungen, deren Ionenstärke durch Zusatz von Natriumperchlorat konstant gehalten wurde. Außer-

dem wurden auch einige potentiometrische Messungen in ungesättigten Silberrhodanidlösungen mit ziemlich hohen Konzentrationen von Natriumrhodanid gemacht. Einkernige Komplexe $\text{Ag}(\text{SCN})_n^{1-n}$ mit $n = 1, 2, 3$ und 4 wurden gefunden. Die mehrkernigen Komplexe sind wahrscheinlich $\text{Ag}_m(\text{SCN})_{\frac{m(m+2)}{2}}$, wo m alle ganzzahligen Werte, auch sehr große, annehmen kann. Alle Messungen wurden bei 25°C durchgeführt.

* Betrieben von der schwedischen Atomenergiekommission an der Chalmers Techn. Hochschule.

** J. Bjerrum, Diss. Kopenhagen 1941.



Autor	Methode	Gefundene Komplexe	Gleichgewichtskonstante *
Hellwig ¹ Bodländer u. Eberlein ²	Löslichkeit EMK	Komplexbildung findet statt. $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$, $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$\left\{ \begin{array}{l} \beta_{1,4} = 1,5 \cdot 10^{11}; \beta_{1,2} = 6 \cdot 10^9 \\ \text{Nichtkonstante Ionenstärke} \end{array} \right.$
Randall u. Halford ³	Löslichkeit	$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ u. a.	
Masaki ⁴	EMK	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	
Brintzinger u. Ratanarat ⁵	Dialyse	$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	
Jaenicke u. Hauffe ⁶	Löslichkeit (Kinetik)	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$, $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$\left\{ \begin{array}{l} k_{1,3} = 0,079; k_{1,2} = 8 \cdot 10^{-3}; k_{1,1} = 2,5 \cdot 10^{-4} \\ \text{Ionenstärke } 2,0 \text{ m. (KNO}_3\text{)} \end{array} \right.$
Cave u. Hume ⁷	Löslichkeit	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$; $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$; $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	

* Bezeichnungen gemäß Berne und Leden⁸.

Tab. 1. Zusammenstellung früherer Messungen.

1. Frühere Messungen

Eine Zusammenstellung früherer Arbeiten über diese Komplexbildung gibt Tab. 1. Nur die Berechnungen von Cave und Hume, deren Resultate uns erst zugänglich waren, nachdem wir unsere eigenen Untersuchungen schon abgeschlossen hatten, sind in Übereinstimmung mit den modernen Vorstellungen von schrittweiser Komplexbildung. Bei den höchsten Rhodanidkonzentrationen, die Cave und Hume anwandten, reichen die drei von ihnen vorgeschlagenen Komplexe nicht aus, um ihre Messungen zu beschreiben. Die Verfasser nehmen darum an, daß auch mehrkernige Komplexe in ihren Lösungen vorkommen, machen aber keine Aussagen, über die Art dieser Komplexe. Dieses Problem wird im folgenden besonders durch die Löslichkeitsbestimmungen von $\text{NaAg}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ beleuchtet. Da sich die Ergebnisse dieser Messungen in einer mathematisch sehr einfachen Form darstellen lassen, wollen wir diese Messungen zuerst beschreiben.

2. Die Löslichkeit von Natriumdirhodanoargentat

Die Herstellung des Komplexsalzes $\text{NaAg}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ wurde an anderer Stelle beschrieben⁹. Die gesättigten Lösungen wurden durch Rotieren von festem Komplexsalz in Lösungen mit konstanter Ionenstärke (4 m.) und variierenden, bekannten Konzentrationen von Natriumrhodanid C_{NaSCN} erhalten. Die Löslich-

keit wurde dann durch Elektroanalyse des Silbers aus Natriumcyanidlösungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Zeit der Rotation in Tagen	Feste Phase*	C_{NaSCN} m.	Löslichkeit l_1 m.	Gesamtgehalt Rhodanid C_{SCN} m.	\bar{n}	$[\text{SCN}^-]$ m.	$\frac{l_1 \cdot 10^3}{[\text{SCN}^-]^2}$
6	A	0,400	0,0173		3,41	0,374	124**
3	B	0,400	0,0120		3,41		
4	A + B	0,500	0,0346		3,43		
4	A + B	0,500	0,0349		3,43		
2,5	A + B	0,500	0,0354	0,666	3,43	0,539	122
2,5	A + B	0,550	0,0366	0,685	3,43	0,558	118
3	A	0,600	0,0384		3,43	0,543	130
7	A	0,600	0,0374		3,43	0,543	
3	A	0,800	0,0640		3,44	0,705	129
6	A	0,800	0,0637		3,44	0,705	
3	A	1,00	0,0942		3,45	0,862	126
6	A	1,00	0,0927		3,45	0,862	
3	A	1,20	0,131		3,45	1,01	127
6	A	1,20	0,127		3,45	1,01	
16	A	4,00	0,827		3,46	2,78	(107)

* A: $\text{NaAg}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$; B: AgSCN .

** Metastabiles Gleichgewicht.

Tab. 2. Die Löslichkeit von $\text{NaAg}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Ionenstärke 4 m.

Das Natriumdirhodanoargentat ist nur stabil, wenn die Lösungen konzentrierter als 0,53 m. an Rhodanidionen sind. Zur Bestimmung der Löslichkeit am Umwandlungspunkt wurden in vier Fällen sowohl AgSCN wie $\text{NaAg}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ zu etwa 0,5 m. Rhodanidlösungen gesetzt. Der Gesamtgehalt an Rhodanid C_{SCN} in der gesättigten Lösung wurde dann durch Titration nach Volhard bestimmt.

Zur Auswertung der Messungen muß die Konzentration der freien Rhodanidionen berechnet werden, was mit Hilfe der mittleren Liganden-

¹ K. Hellwig, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 157 [1900].

² B. Bodländer u. W. Eberlein, Z. anorg. allg. Chem. **39**, 197 [1904].

³ M. Randall u. J. O. Halford, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 178 [1930].

⁴ K. Masaki, Bull. Chem. Soc. Japan **5**, 345 [1930].

⁵ H. Brintzinger u. C. Ratanarat, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 106 [1935].

⁶ W. Jaenicke u. K. Hauffe, Z. Naturforschg. **4a**, 353 [1949].

⁷ G. C. B. Cave u. D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2893 [1953].

⁸ E. Berne u. I. Leden, Z. Naturforschg. **8a**, 719 [1953].

⁹ I. Leden u. R. Nilsson, Svensk Kem. Tidskr. **66**, 126 [1954].

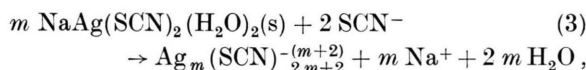
zahl \bar{n} [siehe Berne und Leden⁸, Gl. (6)] gemäß den folgenden Gleichungen geschieht:

$$[\text{SCN}^-] = C_{\text{NaSCN}} - (\bar{n}-2) \cdot l_d \quad (1)$$

oder

$$[\text{SCN}^-] = C_{\text{SCN}} - \bar{n} \cdot l_d. \quad (2)$$

Die Berechnung von \bar{n} wird später erörtert werden. In der letzten Spalte der Tab. 2 steht der Quotient $l_d/[\text{SCN}^-]^2$. Da dieser im ganzen Meßbereich konstant ist, muß die Auflösung durch folgende Reaktionsformel beschrieben werden:



wobei die Anzahl 2 der Rhodanidionen aus dem Massenwirkungsgesetz unmittelbar folgt, wenn das Konstantbleiben des obengenannten Quotienten berücksichtigt wird. Über den Koeffizienten m kann dagegen aus diesen Messungen nichts ausgesagt werden. Demnach ist das Ergebnis dieser Messungen, daß *ein oder mehrere Komplexe in der Reihe $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$, $\text{Ag}_2(\text{SCN})_6^{4-}$, $\text{Ag}_3(\text{SCN})_8^{5-}$ usw. in diesem Konzentrationsbereich ganz dominieren.*

mit ^{110}Ag markiertes Silberrhodanid wurde in Lösungen mit der Zusammensetzung C_{NaSCN} m. Natriumrhodanid und $(0,113 - C_{\text{NaSCN}})$ m. NaClO_4 geschüttelt. Es stellte sich heraus, daß die Reproduzierbarkeit für $C_{\text{NaSCN}} < 10^{-3}$ m. ziemlich schlecht war. Vermutlich wirken u. a. strahlungschemische Effekte (Sulfidbildung?) störend. In reinen Natriumperchloratlösungen ($C_{\text{NaSCN}} = 0$) nahm die aus den Radioaktivitätsmessungen berechnete Löslichkeit regelmäßig ab. Daher konnte man den „richtigen“ Wert durch geradlinige Extrapolation auf die Zeit $t=0$ in einem $\log l$ -Zeit-Diagramm erhalten. In den anderen Lösungen schwankten die Resultate ziemlich unregelmäßig, und die Löslichkeit wurde einfach als Mittelwert der Bestimmungen während der ersten Woche nach Anfang der Rotation gewählt. Nach längerer Zeit nahm auch hier die scheinbare Löslichkeit in den meisten Fällen stetig ab. Die Ergebnisse von zwei Meßserien zeigt Tab. 3.

Die letzte Spalte der Tab. 3 ist aus

$$l = \sum_{n=-1}^3 k_{1,n} [\text{SCN}^-]^n \quad (4)$$

C_{NaSCN} m.	Löslichkeit (in $\mu\text{m.}$) nach t Tagen							$l_{\text{gef}} \cdot 10^6$	$l_{\text{ber}} \cdot 10^6$
	Serie 1		Serie 2						
	$t = 4$	$t = 7$	$t = 1,67$	$t = 3,4$	$t = 5,3$	$t = 11$	$t = 36$		
0		1,14	1,03	0,79	0,55	0,28	0,03	$1,33 \pm 0,03^*$	1,32
$2,26 \cdot 10^{-6}$	0,68							$0,68 \pm 0,1$	0,76
$5,65 \cdot 10^{-6}$		0,24	0,42	0,38	0,24	0,21	0,08	$0,32 \pm 0,1$	0,33
$11,3 \cdot 10^{-6}$		0,17	0,23	0,26	0,17	0,15	0,08	$0,21 \pm 0,05$	0,20
$22,6 \cdot 10^{-6}$		0,12	0,36	0,27	0,26	0,24		$0,25 \pm 0,1$	0,13
$56,5 \cdot 10^{-6}$		0,13	(0,04)	0,11	0,10	0,08	0,15	$0,11 \pm 0,03$	0,09
$113 \cdot 10^{-6}$	0,085		0,13	0,10	0,08	0,14	0,31	$0,10 \pm 0,03$	0,09
$226 \cdot 10^{-6}$	(0,38)		0,13	0,09	0,10	0,15	0,06	$0,11 \pm 0,03$	0,10
$565 \cdot 10^{-6}$	0,16		0,19	0,13	0,11	0,07	0,08	$0,15 \pm 0,03$	0,16
$1,13 \cdot 10^{-3}$		0,21	0,38	0,14	0,15	0,15	0,12	$0,22 \pm 0,1$	0,26
$2,26 \cdot 10^{-3}$		0,52						$0,52 \pm 0,1$	0,53
$5,65 \cdot 10^{-3}$		1,35						$1,35 \pm 0,1$	1,38
$11,3 \cdot 10^{-3}$		(1,50)							3,2
$22,6 \cdot 10^{-3}$	7,85							$7,9 \pm 0,5$	8,5
$56,5 \cdot 10^{-3}$	37,9							$37,9 \pm 0,5$	38
$113 \cdot 10^{-3}$		133							155

* Durch Extrapolation erhalten.

Tab. 3. Die Löslichkeit von Silberrhodanid. Ionenstärke 0,113 m.

3. Die Löslichkeit von Silberrhodanid

A. Ionenstärke 0,113 m. (NaClO_4)

Die Löslichkeit l_{gef} wurde mit Hilfe des Silberisotops ^{110}Ag bestimmt. Experimentelle Einzelheiten sind früher⁸ beschrieben worden. Festes,

mit den Werten der Tab. 4 ($I=0,113$ m.) berechnet. Die Konstanten können leicht, z. B. mit graphischen Methoden, ermittelt werden (vgl.⁸). Gl. (4) wird am einfachsten so gedeutet, daß das Silber als Ag^+ , AgSCN , $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$ und $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$ in diesen Lösungen vorkommt. Die

Konzentration von $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$ ist so niedrig bei diesen kleinen Rhodanidgehalten, daß der numerische Wert von $k_{1,3}$ sehr unsicher wird (vgl. Tab. 4). Aus den Konstanten der Gl. (4) für die Ionenstärke 0,113 m. werden die entsprechenden „thermodynamischen“ Konstanten für die Ionenstärke 0 berechnet (vgl.⁸).

Ionenstärke	$L \cdot 10^{12}$ *	$k_{1,0} \cdot 10^8$	$k_{1,1} \cdot 10^4$	$k_{1,2} \cdot 10^3$	$k_{1,3} \cdot 10^2$	$k_{2,4} \cdot 10^3$	k	b_0	b
0	1,08 $\pm 0,02$	6 ± 3	$1,8 \pm 0,1$	3 ± 2	$0,5 \pm 0,5$	—	—	—	—
0,113	1,58 $\pm 0,02$	6 ± 3	$1,8 \pm 0,1$	6 ± 3	4 ± 4	—	—	—	—
4,00	0,77 $\pm 0,02$	3 ± 2	$1,5 \pm 0,1$	9 ± 2	14 ± 2	$1,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,4$	0,6	9
2,0**	—	—	$2,5 \pm 0,1$	8	6,5	$0,9 \pm 0,7$	—	2	11

* Potentiometrisch bestimmt, vgl.⁹.

** Messungen in KNO_3 von Cave und Hume⁷. Die fünf letzten Konstanten sind aus ihren Löslichkeiten von uns berechnet.

Tab. 4. Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Komplexen durch Auflösung von AgSCN (s).

net. Hier waren die Messungen ziemlich gut reproduzierbar und von der Rotationszeit (> 1 Tag) unabhängig. (Die Doppelbestimmungen in Tab. 6 sind voneinander ganz unabhängig.) Wo nur eine Löslichkeit angegeben wurde, ist diese ein Mittelwert von mehreren Bestimmungen, die aber mit demselben Silberrhodanidpräparat und (oder) denselben Lösungen gemacht wurden.

Das Ergebnis ist in Abb. 1 graphisch dargestellt, wo $l/[\text{SCN}^-]^2$ als Funktion von $[\text{SCN}^-]$ gezeichnet ist. Wenn auch hier die Messungen durch Gl. (4) beschrieben werden könnten, was möglich wäre, wenn nur die einkernigen Komplexe $\text{Ag}(\text{SCN})_n^{1-n}$ ($0 \leq n \leq 4$) in den Lösungen vorkämen, würde für große Werte von $[\text{SCN}^-]$ die Funktion $l/[\text{SCN}^-]^2$ sich den Geraden $k_{1,2} + k_{1,3} [\text{SCN}^-]$ nähern. Diese Gerade ist in Abb. 1 gestrichelt eingezeichnet. Es

C_{NaSCN} m.	Löslichkeit ($\mu\text{m.}$) nach t Tagen							$l_{\text{gef}} \cdot 10^6$	$l_{\text{ber}} \cdot 10^6$
	Serie 1	Serie 2	Serie 3						
	$t = 4$	$t = 5$	$t = 1,67$	$t = 3,4$	$t = 5,3$	$t = 11$	$t = 36$		
0		0,50	0,69	0,51	0,34	0,13	0,13	0,95*	0,91
$5 \cdot 10^{-6}$		0,09	0,43	0,26	0,20	0,05	0,20	?	0,18
$1 \cdot 10^{-5}$	0,06	0,08	0,29	0,23	0,12	0,04	0,16	?	0,11
$2 \cdot 10^{-5}$	0,03	0,02	0,03	0,04	0,08	0,07	0,29	0,04	0,07
$5 \cdot 10^{-5}$	0,05	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01	0,45	0,03	0,05
$1 \cdot 10^{-4}$		0,05						0,05	0,05
$2 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,07	0,10	0,07	0,05	0,08	0,11	0,07	0,06
$5 \cdot 10^{-4}$	0,08							0,08	0,11
$1 \cdot 10^{-3}$	0,19		0,28	0,22	0,15	0,20	—	0,21	0,18

* Durch Extrapolation erhalten.

Tab. 5. Die Löslichkeit von Silberrhodanid, gemessen mit dem Silberisotop ^{110}Ag . Ionenstärke 4 m. (NaClO_4).

B. Ionenstärke 4 m. (NaClO_4)

Die kleinsten Löslichkeiten wurden auch hier mittels ^{110}Ag bestimmt. Die Versuchsergebnisse in Lösungen mit Rhodanidgehalten $< 10^{-3}$ m. sind in Tab. 5 zusammengestellt. Auch hier wurden die Messungen von Nebenreaktionen gestört. In reinen Natriumperchloratlösungen konnte aber wie früher die Löslichkeit durch Extrapolation der gefundenen Werte auf die Zeit 0 berechnet werden. Die so gefundene Löslichkeit stimmte hier und bei der Ionenstärke 0,113 gut mit dem potentiometrisch bestimmten Löslichkeitsprodukt (vgl.⁹) überein.

In Lösungen mit größeren Rhodanidkonzentrationen wurden drei Methoden für die Löslichkeitsbestimmungen angewandt, nämlich außer der radioaktiven Methode auch mikropotentiometrische Titrations und Elektroanalysen (vgl.⁸). Diese Messungen sind mit R, T und E in Tab. 6 bezeichnet.

stellt sich aber heraus, daß $l/[\text{SCN}^-]^2$ für die größten Rhodanidionenkonzentrationen viel steiler ansteigt. Das bedeutet, daß auch Komplexe mit größeren negativen Ladungen als -3 in den Lösungen gebildet worden sind (vgl.¹⁰). Diese Komplexe müssen selbstverständlich mit der Komplexserie $\text{Ag}_m(\text{SCN})_{-(m+2)}^{m-2}$ identifiziert werden, die oben aus den Löslichkeiten des Salzes $\text{NaAg}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ abgeleitet worden ist. Man findet leicht, daß es nicht möglich ist, die gefundene Löslichkeitskurve zu beschreiben, wenn man nur einen Komplex dieser Serie, z. B. $\text{Ag}_2(\text{SCN})_6^{4-}$, annimmt. Auch durch Annahme von zwei Komplexen ist es noch schwer, die Löslichkeitsdaten zu beschreiben, und es scheint auch ziemlich unwahrscheinlich, daß sich nur zwei oder drei beliebige

¹⁰ I. Leden, Svensk Kem. Tidskr. **64**, 255 [1952].

Me- thode	C_{NaSCN} m.	Lös- lichkeit m.	Rotations- zeit Tag	\bar{n}	$[\text{SCN}^-]$ m.	l_{ber} m.
R	0,002	$3,6 \cdot 10^{-7}$	4	2,03	0,002	$3,6 \cdot 10^{-7}$
R	0,005	$9,8 \cdot 10^{-7}$	4	2,26	0,005	$9,8 \cdot 10^{-7}$
R	0,01	$2,6 \cdot 10^{-6}$	4	2,44	0,010	$2,6 \cdot 10^{-6}$
R	0,02	$8,3 \cdot 10^{-6}$	5	2,75	0,020	$8,2 \cdot 10^{-6}$
T	0,03	$1,5 \cdot 10^{-5}$	11			
T	0,03	$1,4 \cdot 10^{-5}$	11	2,95	0,030	$1,6 \cdot 10^{-6}$
T	0,05	$5,2 \cdot 10^{-5}$	8			
T	0,05	$4,4 \cdot 10^{-5}$	8	3,23	0,050	$4,8 \cdot 10^{-5}$
R	0,05	$4,8 \cdot 10^{-5}$	4			
T	0,08	$1,4 \cdot 10^{-4}$	6	3,43	0,080	$1,4 \cdot 10^{-4}$
T	0,1	$2,8 \cdot 10^{-4}$	6	3,50	0,099	$2,5 \cdot 10^{-4}$
R	0,1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	5	3,50	0,099	
T	0,2	$1,52 \cdot 10^{-3}$	6	3,69	0,196	$1,58 \cdot 10^{-3}$
E	0,227	$2,02 \cdot 10^{-3}$	13	3,70	0,222	$2,07 \cdot 10^{-3}$
E	0,300	$4,45 \cdot 10^{-3}$	6	3,73	0,290	$4,54 \cdot 10^{-3}$
E	0,316	$5,18 \cdot 10^{-3}$	13	3,73	0,301	$5,13 \cdot 10^{-3}$
E	0,364	$7,56 \cdot 10^{-3}$	13	3,70	0,344	$7,65 \cdot 10^{-3}$
E	0,400	$1,06 \cdot 10^{-2}$	6	3,68	0,371	$0,98 \cdot 10^{-3}$
E	0,409	$1,05 \cdot 10^{-2}$	13	3,68	0,379	$1,02 \cdot 10^{-2}$
E	0,455	$1,39 \cdot 10^{-2}$	13	3,62	0,417	$1,39 \cdot 10^{-2}$
E	0,500	$1,84 \cdot 10^{-2}$	13			
E	0,500	$1,81 \cdot 10^{-2}$	7	3,55	0,453	$1,84 \cdot 10^{-2}$
E	0,550	$2,35 \cdot 10^{-2}$	0,5	3,43	0,480	$2,30 \cdot 10^{-2}$
E	0,550	$2,30 \cdot 10^{-2}$	2,5			

Tab. 6. Die Löslichkeit von AgSCN bei höheren Rhodanidkonzentrationen. Ionenstärke 4 m.

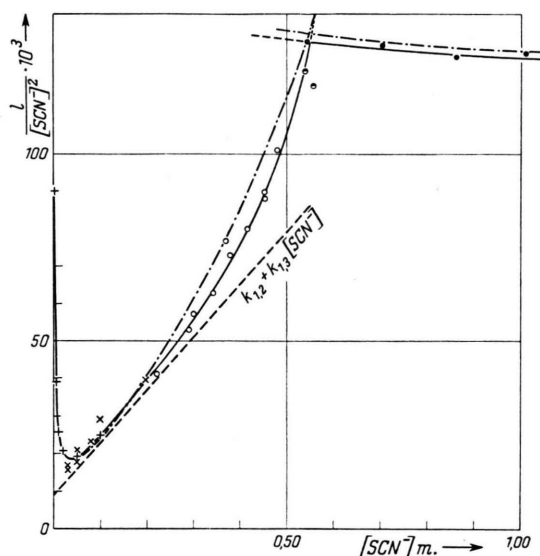


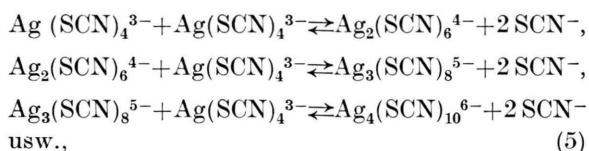
Abb. 1. $U/[\text{SCN}^-]^2$ als Funktion von $[\text{SCN}^-]$. Ionenstärke 4 m. $\text{NaAg}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ als feste Phase; Löslichkeit elektrolytisch bestimmt (\bullet). AgSCN als feste Phase, Bestimmung der Löslichkeit elektrolytisch (\circ), mikropotentiometrisch (\times) und durch Messung der Radioaktivität ($+$). —: Mit den Löslichkeitskonstanten in Tab. 4 gemäß Gl. (16) berechnet. - - -: Mit den potentiometrischen Konstanten in Tab. 9 berechnet.

Komplexe der Serie bilden, wenn die anderen nicht existenzfähig sind. Statt eine solche willkürliche Wahl zu treffen, erscheint die Annahme, daß die gesamten Komplexe der Serie durch irgendeinen einfachen Reaktionsmechanismus gebildet werden, viel plausibler.

4. Gleichungen zur Beschreibung der Komplexbildung

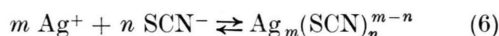
A. Ungesättigte Lösungen

Der folgende Mechanismus zur Bildung der obengenannten mehrkernigen Komplexe ergibt sich von selbst:



wodurch die ganze Serie $\text{Ag}_m(\text{SCN})^{-(m+2)}_{2m+2}$ schrittweise hergestellt wird. Wenn alle Werte von m in der Serie vorkommen, müßte man unendlich viele Gleichgewichtskonstanten einführen. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, muß man irgendeine Annahme über die Variation der Gleichgewichtskonstanten mit wachsendem m machen. Wir haben die einfachste Annahme gemacht, die möglich war, nämlich daß sämtliche Konstanten gleich groß ($=b$) sind, abgesehen von der ersten, die b_0 genannt wird (vgl. Granér und Sillén¹¹ und Brosset¹²).

Die Komplexkonstante für das Gleichgewicht



wird wie früher mit $\beta_{m,n}$ bezeichnet.

Dann ist gemäß dem Massenwirkungsgesetz

$$[\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}] = \beta_{1,4} \cdot [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^4 \quad (7)$$

und somit [vgl. Reaktionsschema (5)]:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}_2(\text{SCN})_6^{4-}] &= b_0 [\text{SCN}^-]^{-2} [\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}]^2 = \\ &= b_0 (\beta_{1,4})^2 \cdot [\text{Ag}^+]^2 [\text{SCN}^-]^6, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ag}_3(\text{SCN})_8^{5-}] &= b [\text{SCN}^-]^{-2} \cdot [\text{Ag}_2(\text{SCN})_6^{4-}] \cdot \\ &\cdot [\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}] = b_0 b (\beta_{1,4})^3 [\text{Ag}^+]^3 [\text{SCN}^-]^8, \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}_4(\text{SCN})_{10}^{6-}] = b_0 b^2 (\beta_{1,4})^4 [\text{Ag}^+]^4 [\text{SCN}^-]^{10} \quad (8)$$

usw.

¹¹ F. Granér u. L. G. Sillén, Acta Chem. Scand. 1, 631 [1947].

¹² C. Brosset, Acta Chem. Scand. 6, 910 [1952].

Wenn auch die vier einkernigen Komplexe mitgerechnet werden, gilt für die Gesamtkonzentration C_{Ag} des Silbers

$$C_{\text{Ag}} = \sum_{n=0}^4 [\text{Ag}(\text{SCN}^-)_n]^{1-n} + \sum_{m=2}^{\infty} m [\text{Ag}_m(\text{SCN}^-)_{2m+2}]^{-(m+2)}, \quad (9)$$

woraus nach Einsetzen der Komplexkonzentrationen aus (8) und nach einer einfach ausführbaren Summierung der unendlichen Reihe folgt:

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] \sum_{n=0}^4 \beta_{1,n} [\text{SCN}^-]^n + \beta_{2,6} [\text{Ag}^+]^2 [\text{SCN}^-]^6 \frac{2 - b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2}{(1 - b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2)^2} \quad (10)$$

mit $\beta_{2,6} = b_0 \cdot (\beta_{1,4})^2$ [vgl. (6) u. (8)] und $\beta_{1,0} = 1$. Die Reihe ist konvergent, wenn

$$b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2 < 1,$$

$$\bar{n} = \frac{[\text{Ag}^+] \sum_{n=1}^4 n \beta_{1,n} [\text{SCN}^-]^n + 2 \beta_{2,6} [\text{Ag}^+]^2 [\text{SCN}^-]^6 \frac{3 - 2b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2}{(1 - b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2)^2}}{[\text{Ag}^+] \sum_{n=0}^4 \beta_{1,n} [\text{SCN}^-]^n + \beta_{2,6} [\text{Ag}^+]^2 [\text{SCN}^-]^6 \frac{2 - b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2}{(1 - b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2)^2}}. \quad (13)$$

B. Mit AgSCN gesättigte Lösungen

Da das Produkt $[\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]$ konstant gleich L ist, kann (10) vereinfacht werden, wobei (vgl. 8)

$$\beta_{m,n} \cdot L^m = k_{m,n-m} = k_{m,x} \quad (14)$$

$$\text{und } b \cdot L \cdot \beta_{1,4} = k \quad (15)$$

eingeführt wird, wonach die Löslichkeit ($l = C_{\text{Ag}}$) folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$l = \sum_{x=-1}^3 k_{1,x} [\text{SCN}^-]^x + k_{2,4} [\text{SCN}^-]^4 \frac{2 - k [\text{SCN}^-]}{(1 - k [\text{SCN}^-])^2}, \quad (16)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{x=0}^3 (x+1) k_{1,x} [\text{SCN}^-]^x + 2 k_{2,4} [\text{SCN}^-]^4 \frac{3 - 2k [\text{SCN}^-]}{(1 - k [\text{SCN}^-])^2}}{\sum_{x=-1}^3 k_{1,x} [\text{SCN}^-]^x + k_{2,4} [\text{SCN}^-]^4 \frac{2 - k [\text{SCN}^-]}{(1 - k [\text{SCN}^-])^2}}. \quad (17)$$

C. Mit $\text{NaAg}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ gesättigte Lösungen

Hier ist $[\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2$ konstant gleich L_d und (10) vereinfacht sich zu ($C_{\text{Ag}} = l_d$):

$$\frac{l_d}{[\text{SCN}^-]^2} = \frac{L_d}{L} \left[\sum_{x=-1}^2 k_{1,x} [\text{SCN}^-]^{x-3} + k_{1,3} + k_{2,4} \cdot \frac{L_d}{L} \cdot \frac{2 - k \cdot L_d/L}{(1 - k \cdot L_d/L)^2} \right]. \quad (18)$$

Die Summe $\sum k_{1,x} [\text{SCN}^-]^{x-3}$ verschwindet mit wachsendem $[\text{SCN}^-]$. Aus dem Konstantbleiben

was immer der Fall ist. Ganz analog erhält man für die Gesamtkonzentration an Rhodanid

$$C_{\text{SCN}} = [\text{SCN}^-] + [\text{Ag}^+] \sum_{n=1}^4 n \beta_{1,n} [\text{SCN}^-]^n + 2 \beta_{2,6} [\text{Ag}^+]^2 [\text{SCN}^-]^6 \frac{3 - 2b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2}{(1 - b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2)^2}. \quad (11)$$

Ausgehend von (10) kann die zur Auswertung der potentiometrischen Messungen angewandte Größe F_4 als Funktion von $[\text{Ag}^+]$ und $[\text{SCN}^-]$ ausgedrückt werden:

$$F_4 = \frac{C_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^4} = \sum_{n=0}^4 \beta_{1,n} [\text{SCN}^-]^{n-4} + \beta_{2,6} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2 \frac{2 - b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2}{(1 - b\beta_{1,4} [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-]^2)^2}. \quad (12)$$

Durch Kombination von (10) u. (11) erhält man die mittlere Ligandenanzahl \bar{n} [vgl. 8, Gl. (6) u. (7a)]:

$$\text{wobei } k \cdot [\text{SCN}^-] < 1.$$

Wenn $[\text{SCN}^-]$ genügend klein ist, vereinfacht sich (16) zu (4).

Bei den meisten Löslichkeitsbestimmungen ist l so gering, daß $[\text{SCN}^-]$ gleich C_{NaSCN} gesetzt werden kann. Wenn dies nicht der Fall ist, wird $[\text{SCN}^-]$ aus (2) berechnet, wobei man zuerst \bar{n} als Funktion von $[\text{SCN}^-]$ bestimmt [Gl. (17)]. Diese Gleichung erhält man durch Vereinfachen von (13):

des Quotienten $l_d/[\text{SCN}^-]^2$ (vgl. Abschnitt 2) folgt, daß die Summe praktisch ohne Bedeutung ist schon bei den kleinsten Rhodanidkonzentrationen, wo $\text{NaAg}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ die beständige feste Phase ist.

D. Numerische Berechnung der Konstanten in Gl. (16)

Wie schon erörtert wurde, muß die Löslichkeit von AgSCN bei einer Ionenstärke 4 m. durch (16) beschrieben werden. Die Bestimmung der Konstanten konnte folgenderweise ausgeführt werden:

Wenn $[\text{SCN}^-] < 0,2 \text{ m.}$, ist das letzte Glied in (16) sehr klein, und die fünf Konstanten $k_{1,x}$ ($-1 \leq x \leq 3$) können wie früher, z. B. mit graphischen Methoden, einfach ermittelt werden. $k_{1,-1} = L$ war schon mit etwas größerer Genauigkeit aus potentiometrischen Messungen berechnet worden (vgl.⁹), wobei man einen übereinstimmenden Wert erhalten hatte. Der erhaltene Wert von $k_{1,3}$ war nur als eine erste Näherung anzusehen, weil er wegen der Vernachlässigung der mehrkernigen Komplexe etwas zu groß ausfallen muß. In diesen Lösungen ist die Löslichkeit so gering, daß mit hinreichender Genauigkeit $[\text{SCN}^-]$ gleich C_{NaSCN} gesetzt werden kann.

Nachdem die Konstanten $k_{1,x}$ wie oben berechnet sind, bildet man die Differenz

$$P = l_{\text{gef}} - \sum_{x=-1}^3 k_{1,x} [\text{SCN}^-]^x \quad (19)$$

im Gebiet $0,2 < [\text{SCN}^-] < 0,55$ und trägt in einem Diagramm $\log P/[\text{SCN}^-]^4$ als Funktion von

$$\log \frac{2 - k [\text{SCN}^-]}{(1 - k [\text{SCN}^-])^2}$$

auf, wobei k so gewählt wird, daß die eingezeichneten Punkte auf einer Geraden mit dem Neigungswinkel 45° liegen. Ein derartiger k -Wert ist ziemlich leicht zu finden. Aus der Lage der Geraden kann $k_{2,4}$ abgelesen werden, und damit sind die Konstanten gefunden, die die Meßpunkte gemäß (16) am besten beschreiben. In diesen Lösungen muß $[\text{SCN}^-]$ nach (2) berechnet werden, weil die Löslichkeit hier ziemlich groß ist, so daß $[\text{SCN}^-] < C_{\text{SCN}}$. Zu diesem Zweck wird in erster Näherung $\bar{n} \simeq 3,5$ in (2) gesetzt. Nachdem man die ersten Näherungswerte von $k_{1,x}$, k und $k_{2,4}$ erhalten hat, zeichnet man damit \bar{n} als Funktion von $[\text{SCN}^-]$ gemäß (17). Bessere Werte von $[\text{SCN}^-]$ bekommt man dann durch Einzeichnen von (17) und der Geraden nach (2) in dasselbe $[\text{SCN}^-]$ - \bar{n} -Diagramm, worin der gesuchte $[\text{SCN}^-]$ -Wert als Abszisse des Schnittpunktes abgelesen werden kann. Während dieser sukzessiven Approximation kann auch $k_{1,3}$ zur besten Übereinstimmung mit dem Experiment angepaßt werden. Die Resultate der Berechnungen sind in Tab. 6 eingeführt. Die endgültige \bar{n} -Kurve ist in Abb. 2 eingezeichnet, wo auch die Konzentrationen sämtlicher Komplexe als Funktion von $\log [\text{SCN}^-]$ eingetragen sind. Die zugehörigen Konstanten sind in Tab. 4 aufgeführt.

Aus dem früher⁹ bestimmten Wert von

$$L_d = 4,1 \cdot 10^{-13}$$

und den Konstanten L , $k_{1,3}$, $k_{2,4}$ und k in Tab. 4 kann man endlich auch den praktisch konstanten Wert von $l_d/[\text{SCN}^-]^2$ berechnen [vgl. (18)]. Er ergibt sich zu 0,12 in vollständiger Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Resultat (vgl. Tab. 2 oder Abb. 1, wo doch $l_d/[\text{SCN}^-]^2$ nicht ganz konstant gezeichnet ist, weil der Komplex $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$ gemäß dem Wert von $k_{1,2}$ einen allerdings kaum merkbaren Beitrag zur Löslichkeit l_d bei den kleinsten Rhodanidionenkonzentrationen liefert).

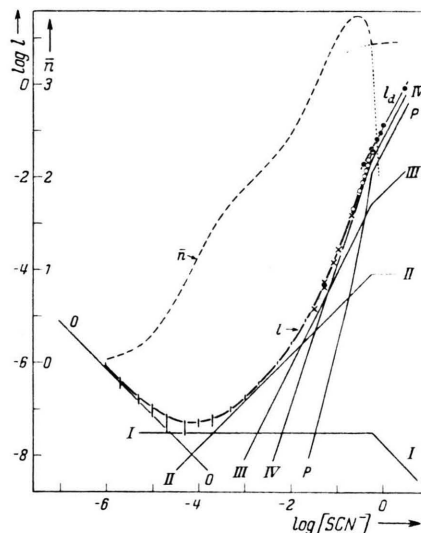
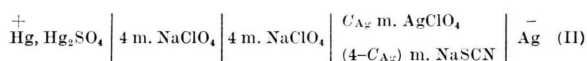
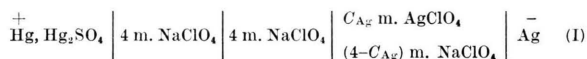


Abb. 2. $\log l$ und \bar{n} [Gl. (17)] als Funktion von $\log [\text{SCN}^-]$. l : Mit der radioaktiven Methode bestimmt. Die übrigen Bezeichnungen wie in Abb. 1. Die Geraden 0, I, II, III und IV und die Kurve P bezeichnen die Konzentrationen von Ag^+ , AgSCN , $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$ und $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$ bzw. die mehrkernigen Komplexe in gesättigten Lösungen. Ionenstärke 4 m.

5. Potentiometrische Messungen in ungesättigten Lösungen

Experimentelle Einzelheiten wurden früher^{8,9} beschrieben.

Die EMK, E_I und E_{II} , der folgenden Ketten wurden gemessen als Vorbereitung zu den Hauptserien



Nach Nernst gilt für E_I

$$E_I = E_0 - \frac{RT}{F} \ln C_{Ag}, \quad (20)$$

wo E_0 konstant sein soll, wenn die Aktivitätskoeffizienten sich nicht ändern. Gl. (20) gibt eine Möglichkeit, die Silberelektrode zu kontrollieren. Aus den Ergebnissen, die in Tab. 7 zusammengestellt sind, geht hervor, daß die Elektroden mit einer Genauigkeit von einigen zehntel mV funktionieren, wenn $C_{Ag} \geq 0,002$. $E_{I, \text{ber.}}$ in Tab. 7 ist mit Anwendung des Mittelwertes von E_0 aus (20) berechnet.

$C_{Ag} \cdot 10^3$	E_I	E_0	$E_{I, \text{ber.}}$	E_{II}	$E_{II} - E_{I, \text{ber.}}$
100	— 20,2	— 79,4	— 20,4	774,9	795,3
50	— 2,7	— 79,8	— 2,6	797,7	800,3
20	20,9	— 79,6	20,9	823,2	802,3
10	38,7	— 79,6	38,7	841,0	802,3
5	55,8	— 80,2	56,5	857,2	800,7
2	80,4	— 79,1	80,1	879,1	799,0
Mittelwert		— 79,6			

Tab. 7. Die EMK der Ketten I und II in mV.

Bei hohen Rhodanidkonzentrationen wurden die Silberelektroden langsam angegriffen, was durch eine Verfärbung der Elektroden sichtbar wurde, und die

Reproduzierbarkeit von E_{II} war besonders für kleine Werte von C_{Ag} ziemlich schlecht. In Tab. 7 ist der Mittelwert von vielen Messungen angegeben.

Die Hauptmessungen (Tab. 8) wurden dann so ausgeführt, daß in die Lösung des rechten Halbelements der Kette (II) Portionen einer Lösung mit der Zusammensetzung C_{Ag} m. $\text{AgClO}_4 + (4 - C_{Ag})$ m. NaClO_4 hineinpipettiert und die EMK nach jeder Portion gemessen wurden. Die Änderungen der EMK nach jedem solchen Zusatz waren besser reproduzierbar als die Absolutwerte, und die Resultate der Messungen sind darum in Tab. 8 so angegeben, daß sich die EMK E der folgenden Kette ergibt:

$$+ \text{Ag} \left| \begin{array}{c} C_{Ag} \text{ m. AgClO}_4 \\ (4 - C_{Ag}) \text{ m. NaClO}_4 \end{array} \right| 4 \text{ m. NaClO}_4 \left| \begin{array}{c} C_{Ag} \text{ m. AgClO}_4 \\ C_{SCN} \text{ m. NaSCN} \\ (4 - C_{Ag} - C_{SCN}) \text{ m. NaClO}_4 \end{array} \right| - \text{Ag},$$

wobei E durch einfache Differenzbildung zwischen den direkt gemessenen EMK erhalten ist. Der erste E -Wert ($= E_{II} - E_{I, \text{ber.}}$) für jedes C_{Ag} ist schon in Tab. 7 angegeben. Für E gilt dann

$$E = (RT/F) \ln (C_{Ag}/[\text{Ag}^+]), \quad (21)$$

wo $[\text{Ag}^+]$ die Konzentrationen der freien, d. h. nicht in Komplexen gebundenen, Silberionen in der rechten Lösung der letzten Kette darstellt.

$C_{Ag} = 0,002$					$C_{Ag} = 0,005$					$C_{Ag} = 0,01$				
C_{SCN}	E	\bar{n}	$[\text{SCN}^-]$	$F_4 \cdot 10^{-11}$	C_{SCN}	E	\bar{n}	$[\text{SCN}^-]$	$F_4 \cdot 10^{-11}$	C_{SCN}	E	\bar{n}	$[\text{SCN}^-]$	$F_4 \cdot 10^{-11}$
4,00	799,0	4,0	3,99	1,27	4,00	800,7	4,0	3,97	1,38	3,99	802,3	4,0	3,95	1,50
3,34	780,4	4,0	3,33	1,27	3,33	781,1	4,0	3,31	1,33	3,33	782,9	4,0	3,28	1,48
2,86	764,4	4,0	2,85	1,27	2,85	764,9	4,0	2,83	1,32	2,85	766,7	4,0	2,81	1,46
2,14	734,9	4,0	2,13	1,28	2,30	743,3	4,0	2,28	1,36	2,31	744,7	4,0	2,27	1,46
1,72	712,2	4,0	1,71	1,28	1,87	722,0	4,0	1,85	1,36	1,87	723,6	3,9	1,83	1,51
1,37	688,4	3,9	1,36	1,27	1,58	703,4	3,9	1,56	1,31	1,54	703,2	3,9	1,50	1,53
1,09	665,3	3,9	1,08	1,28	1,33	686,6	3,9	1,31	1,37	1,25	681,7	3,9	1,21	1,56
0,86	641,3	3,9	0,85	1,33	1,09	666,2	3,9	1,07	1,39	1,00	659,2	3,9	0,96	1,64
0,67	617,1	3,9	0,66	1,44	0,88	646,1	3,9	0,86	1,52	0,83	641,3	3,8	0,79	1,75
0,52	592,6	3,8	0,51	1,54	0,70	622,3	3,8	0,68	1,55	0,65	617,0	3,7	0,61	1,91
0,42	572,3	3,8	0,41	1,67	0,55	599,7	3,8	0,54	1,67	0,50	591,0	3,6	0,46	2,16
0,33	549,0	3,7	0,32	1,84	0,45	580,6	3,7	0,44	1,80	0,39	567,9	3,5	0,36	2,39
0,25	523,7	3,7	0,24	2,04	0,36	557,3	3,7	0,34	2,01					
0,19	500,1	3,6	0,19	2,37	0,29	538,3	3,6	0,27	2,33					

$C_{Ag} = 0,02$					$C_{Ag} = 0,05$					$C_{Ag} = 0,1$				
C_{SCN}	E	\bar{n}	$[\text{SCN}^-]$	$F_4 \cdot 10^{-11}$	C_{SCN}	E	\bar{n}	$[\text{SCN}^-]$	$F_4 \cdot 10^{-11}$	C_{SCN}	E	\bar{n}	$[\text{SCN}^-]$	$F_4 \cdot 10^{-11}$
3,98	802,3	4,0	3,90	1,57	3,95	800,3	3,98	3,75	1,71	3,90	795,3	3,96	3,50	1,80
3,55	789,7	4,0	3,47	1,54	3,66	791,7	3,97	3,46	1,69	3,61	786,3	3,95	3,21	1,83
3,02	772,4	4,0	2,94	1,52	3,40	783,6	3,96	3,20	1,60	3,36	778,0	3,93	2,96	1,84
2,55	755,0	3,9	2,47	1,55	2,99	769,5	3,94	2,79	1,68	2,57	747,7	3,84	2,18	1,92
2,12	735,8	3,9	2,04	1,58	2,67	757,3	3,93	2,47	1,71	1,95	717,6	3,72	1,58	2,16
1,72	714,0	3,9	1,64	1,64	2,24	739,0	3,89	2,05	1,76	1,63	698,5	3,63	1,27	2,47
1,42	694,4	3,9	1,34	1,69	1,76	713,5	3,83	1,58	1,85	1,39	681,8	3,51	1,03	2,97
1,13	670,4	3,8	1,05	1,75	1,33	683,1	3,73	1,14	2,03	1,25	670,8	3,42	0,91	3,19
0,92	650,1	3,8	0,85	1,91	1,05	658,4	3,63	0,87	2,35	1,13	661,1	3,32	0,80	3,66
0,75	630,0	3,7	0,68	2,11	0,91	644,5	3,55	0,74	2,67					
0,64	613,8	3,6	0,56	2,29	0,80	629,9	3,46	0,62	2,94					
0,53	596,0	3,5	0,46	2,72										

Tab. 8. Die Berechnung von F_4 .

Zur Berechnung von F_4 , woraus die Komplexkonstanten hervorgehen, muß außer $C_{\text{Ag}}/[\text{Ag}^+]$ [aus Gl. (21)] auch $[\text{SCN}^-]$, die Konzentration der freien Rhodanidionen, bekannt sein. $[\text{SCN}^-]$ wird durch eine sukzessive Approximation erhalten, wobei zuerst \bar{n} aus den E -Werten in Tab. 8 gemäß der erweiterten Bodländer-Gleichung [vgl. 8, Gl. (12)] berechnet wird. Diese Gleichung gilt zwar nur, wenn keine mehrkernigen Komplexe in den Lösungen vorkommen, aber die Genauigkeit genügt als erste Approximation für diejenigen Serien in Tab. 8, wo $C_{\text{Ag}} \leq 0,02$. Mit den so erhaltenen \bar{n} -Werten kann dann $[\text{SCN}^-]$ aus

$$[\text{SCN}^-] = C_{\text{SCN}} - \bar{n} \cdot C_{\text{Ag}} \quad (22)$$

berechnet werden und daraus endlich F_4 , definiert durch Gl. (12). F_4 , als Funktion von $1/[\text{SCN}^-]$ gezeichnet, wird auf $1/[\text{SCN}^-] = 0$ extrapoliert, was $\beta_{1,4}$ als Nullpunktsordinate gibt. Der Komplex

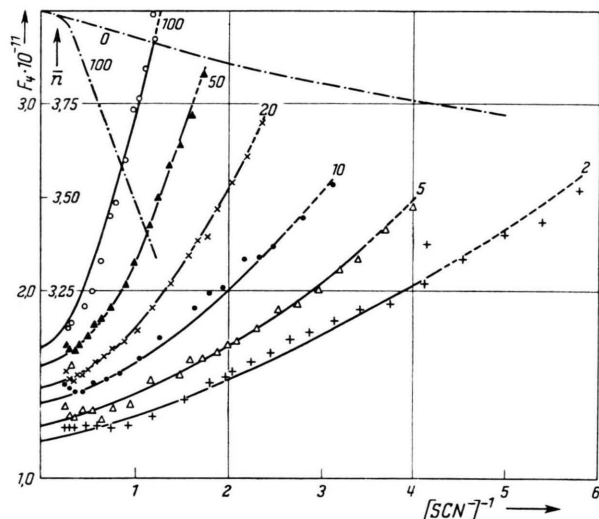


Abb. 3. —: Die Funktionen F_4 gemäß Gl. (12). - - - - -: F_4 in übersättigten Lösungen. - · - ·: \bar{n} gemäß Gl. (13) (Konstanten der Tab. 9). Die Zahlen geben $C_{\text{Ag}} \cdot 10^3$; Ionenstärke 4 m.

$\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$, der in F_4 durch das Glied $\beta_{1,3}/[\text{SCN}^-]$ repräsentiert wird, macht in den meisten Lösungen einen so kleinen Anteil des Silbergehaltes aus, daß es nicht möglich ist, $\beta_{1,3}$ aus den potentiometrischen Messungen zu berechnen. Darum wird $\beta_{1,3}$ aus den Löslichkeitsmessungen gemäß $\beta_{1,3} = k_{1,2}/L$ berechnet und in (12) eingesetzt. Endlich werden die Konstanten b und $\beta_{2,6}$ der Gl. (12) für jede C_{Ag} -Serie gemäß derselben Methode berechnet, wie früher für k und $k_{2,4}$ beschrieben worden ist

[vgl. (19) u. f.]. Jetzt kann \bar{n} für einige einfache Werte von $[\text{SCN}^-]$ gemäß (13) berechnet werden, wonach \bar{n} als Funktion von $[\text{SCN}^-]$ aufgezeichnet wird. In dasselbe Diagramm kann auch die Gerade nach (22) für jede Lösung der Tab. 8 eingezeichnet werden, wonach eine zweite Approximation von $[\text{SCN}^-]$ abgelesen werden kann. F_4 wird noch einmal berechnet usw. Für die zwei Serien mit $C_{\text{Ag}} = 0,05$ und $0,1$ m., wo die Bodländer-Gleichung wegen der größeren Konzentrationen von mehrkernigen Komplexen zu ungenau ist, wird zuerst \bar{n} mit Hilfe der schon berechneten Konstanten aus der Serie mit $C_{\text{Ag}} = 0,02$ als Funktion von $[\text{SCN}^-]$ aufgezeichnet, wonach die Approximationsrechnungen wie oben fortgesetzt werden, um die Konstanten zu berechnen, die am besten diese Messungen beschreiben. In Tab. 8 sind die endgültigen Werte von \bar{n} und $[\text{SCN}^-]$ gegeben. Die berechneten Konstanten sind in Tab. 9 aufgeführt, die resultierenden F_4 sind in Abb. 3 dargestellt. Die zugehörigen \bar{n} -Kurven zeigt Abb. 4.

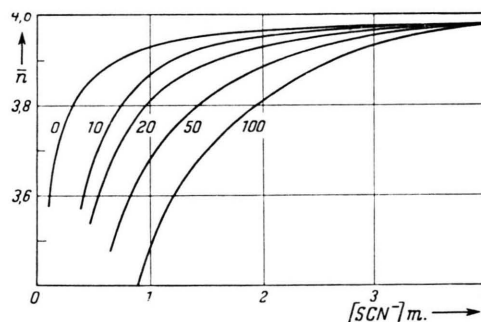


Abb. 4. \bar{n} nach Gl. (13) mit den Konstanten in Tab. 9 für $C_{\text{Ag}} \cdot 10^3 = 0, 10, 20, 50$ und 100 berechnet; Ionenstärke 4 m.

$C_{\text{Ag}} \cdot 10^3$	$\beta_{1,4} \cdot 10^{-11}$	$b \cdot \beta_{1,4} \cdot 10^{-11}$	$\beta_{2,6} \cdot 10^{-22}$	b_0	b
100	1,7	7	11	$2,5 \pm 1,5$	4 ± 2
50	1,6	8	7		
20	1,5	9	8		
10	1,4	5	8		
5	1,3	8	7		
2	1,2	4	10		
Konstanten aus Löslichkeitsmessungen (Tab. 4).	$1,8 \pm 0,2$	15 ± 5	2 ± 1	$0,6 \pm 0,3$	9 ± 2

Tab. 9. Die Komplexkonstanten zur Beschreibung der potentiometrischen Messungen ($\beta_{1,3} = 1,2 \cdot 10^{10}$ aus den Löslichkeitsmessungen erhalten).

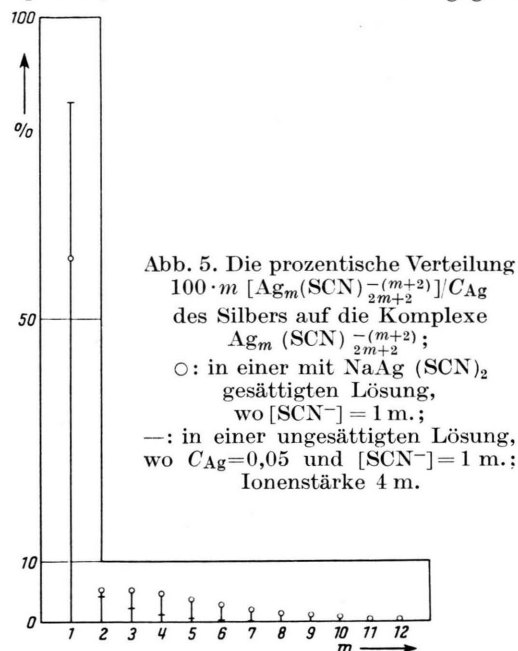
6. Diskussion

In Tab. 9 sind neben den potentiometrischen Resultaten auch die Konstanten angegeben, die aus den Löslichkeitsmessungen gemäß (14) und (15) berechnet werden können. Die potentiometrisch erhaltenen $\beta_{1,4}$ -Werte sind nicht ganz konstant, sondern nehmen mit abnehmenden C_{Ag} -Werten ab, was ohne Zweifel eine Folge der Elektrodenfehler in Lösungen mit kleinen Silber- und großen Rhodanid- und Perchloratgehalten ist (vgl.⁸, Abb. 1 u. 2). Wo C_{Ag} genügend groß ist, ist auch die Übereinstimmung mit dem $\beta_{1,4}$ -Wert aus den Löslichkeitsmessungen vorzüglich.

Betreffs der Konstanten b und $\beta_{2,6}$, die die Mehrkernigkeit beschreiben, kann man von vornherein voraussehen, daß es nur möglich sein kann, die Größenordnung der Konstanten zu berechnen. Erstens machen die mehrkernigen Komplexe maximal nur etwa 30% des totalen Silbergehalts aus — in den meisten Lösungen viel weniger. Zweitens scheint es ziemlich wahrscheinlich, daß der vorgeschlagene Kondensationsmechanismus (5) nicht andere Komplexe ganz ausschließt, obgleich die Komplexe in der Serie $Ag_m(SCN)^{-(m+2)}_{2m+2}$ über andere mehrkernige Komplexe sehr stark dominieren. So kann man vermuten, daß z. B. der dreikernige Komplex $Ag_3(SCN)^{5-}_9$ Rhodanidionen aufnehmen oder abdissoziieren kann, so daß kleinere Mengen $Ag_3(SCN)^{4-}_7$ und $Ag_3(SCN)^{6-}_9$ in den Lösungen vorkommen. Solche Komplexe neben der Hauptserie wirken als Fehlerquelle in verschiedener Weise auf die zwei Methoden (Löslichkeit und Potentiometrie) zur Berechnung der Konstanten. Drittens arbeiten die Silberelektroden nicht so gut, wie es wünschenswert wäre, was auch aus den berechneten $\beta_{1,4}$ -Werten hervorgeht, die doch nicht gleich empfindlich für Potentialfehler sind. Darum sind wahrscheinlich die Konstanten aus den Löslichkeitsmessungen am sichersten. Aus den potentiometrischen Konstanten kann die Löslichkeit berechnet werden. Die Übereinstimmung mit l_{exp} ist ziemlich gut (vgl. Abb. 1). Die Ergebnisse von Messungen mit $NaAg(SCN)_2$ und $AgSCN$ stimmen miteinander und auch mit den Resultaten von Cave und Hume ziemlich gut überein, obgleich diese Autoren bei der Ionenstärke 2 m. (KNO_3) gearbeitet haben. Die Berechnung der Konstanten der mehrkernigen Komplexe aus ihren Messungen dürfte genauer als unsere eigenen Resultate sein, weil sie Kaliumsalze angewandt haben, wobei das Auskristallisieren von Doppelsalzen vermieden wird,

so daß größere Löslichkeiten und damit ein größerer Anteil mehrkerniger Komplexe erreicht werden.

Die anfängliche Kondensation wird von b_0 , die folgenden Kondensationsschritte von b bestimmt. Sämtliche Ergebnisse (auch die von Cave und Hume, Tab. 4) zeigen, daß b nur wenig größer als b_0 ist und daß die Konstanten von der Größenordnung 1 bis 10 sind. Daraus läßt sich die Verteilung von Komplexen in einer gegebenen Lösung leicht berechnen. Als ein Beispiel ist die praktisch von der Rhodanidionenkonzentration unabhängige [vgl. Gl. (8) und (18)] prozentische Verteilung der Komplexe in einer gesättigten Lösung von Natriumdirhodanoargentat in Abb. 5 gezeigt. Als Vergleich ist auch die entsprechende Komplexverteilung in einer ungesättigten Lösung mit $C_{Ag} = 0,05$ und $[SCN^-] = 1$ m. in derselben Abb. angegeben.



Von den einkernigen Komplexen ist $Ag(SCN)_2^-$ etwas stabiler als die übrigen, wie aus den Komplexkonstanten und der \bar{n} -Kurve (Abb. 2) hervorgeht. Dies wird mit abnehmender Ionenstärke noch deutlicher (vgl.⁸). Die Dissoziationskonstante des ungeladenen Moleküls $AgSCN$, $L/k_{1,0} = 2 \cdot 10^{-5}$, zeigt, daß Silber-rhodanid ein ebenso schwacher Elektrolyt wie z. B. Essigsäure ist. Wegen der geringen Löslichkeit (etwa $1 \mu\text{m.}$) ist jedoch $AgSCN$, in reinem Wasser bis zur Sättigung gelöst, zu etwa 95% dissoziiert. In 10^{-4} m. Natriumrhodanid gelöst kommen dagegen mehr als 60% des gelösten Silber-rhodanids als ungeladene Moleküle vor (vgl. Abb. 2).