

DIE RHODANIDE DES GOLDES

UND DAS FREIE RHODAN

MIT EINEM ANHANG ÜBER DAS GOLDCHLORID

VON

NIELS BJERRUM UND AAGE KIRSCHNER

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD., 8. RÆKKE, V. 1



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1918

DIE RHODANDE DES GOLDES

UND DAS FREIE RHODAN

DES FÜRSTEN VON SACHSEN-COBURG-GOETTERHOEHE

1874

MIT 2 TAFELN VON LAON KIRSCHNER

In der Buchhandlung des Verlegers, K. G. Neumann, Neudamm, No. 11, Berlin, S. W.

1874

K. G. NEUMANN

VERLAGER, ALLE STRASSE 11, NEUDAMM, S. W. BERLIN

DRUCK VON G. H. W. WITTMANN

1874

In der vorliegenden Arbeit werden die Rhodanide des Goldes untersucht. Diese Verbindungen sind alle komplex, und sie verbinden eine grosse Komplexität mit einer kleinen Robustheit, d. h. sie besitzen trotz geringer Abspaltung von Goldionen eine grosse Reaktionsgeschwindigkeit bei Doppeldekompositionen. Die Goldrhodanide haben uns interessiert, erstens als Vertreter von stark komplexen, aber nur wenig robusten Salzen und zweitens, weil sie Untersuchungen über die Umwandlungen der verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalles ineinander erlaubt haben. Unsere Untersuchungen über das Verhalten des Aurirhodanids haben uns dazu geführt, in diesen Lösungen die Existenz des freien Rhodans anzunehmen, und wir haben eine Reihe Eigenschaften dieses freien Rhodans bestimmt.

In dem ersten Abschnitt dieser Arbeit wird eine Übersicht über den Gang und die Resultate unserer Untersuchungen gegeben, und in den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Einzelheiten ausführlicher mitgeteilt.

I. Übersicht.

Feste goldrhodanidhaltige Verbindungen. Die Goldrhodanide sind bisher nur wenig untersucht worden, was um so merkwürdiger ist, als sie in verschiedenen Weisen technische Anwendung gefunden haben, z. B. zur Tönung von photographischen Kopien. Die einzige grössere Arbeit über die Goldrhodanide ist die 1863 von P. T. CLEVE¹⁾ publizierte.

CLEVE hat sich hauptsächlich mit der Darstellung von festen Verbindungen beschäftigt. Nach ihm ist es nicht möglich, die einfachen Goldrhodanide selbst in fester Form darzustellen. Dagegen kann man leicht aus Kaliumrhodanid und Goldchlorid ein Doppelsalz mit der Zusammensetzung, $AuRh_3, KRh$, gewinnen. Dieses Kaliumaurirhodanid ist ziegelrot und schwerlöslich in kaltem Wasser; in heissem Wasser wird es leicht aufgenommen, aber nur unter gleichzeitiger Zersetzung; denn durch Eindampfen der gelben Lösung erhält man nicht Kaliumaurirhodanid, sondern ein unreines Gemenge, in welchem es CLEVE gelang, ein leichtlösliches Doppelsalz von Aurorhodanid und Kaliumrhodanid, das Kaliumaurorhodanid, $AuRh, KRh$, nachzuweisen.

¹⁾ Öfversigt af Kgl. Vet.-Akad. Förh. 20, 233 (1863). Auszug in: Journ. f. prakt. Chem. 94, 14 (1865).

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir sowohl das CLEVE'sche Kaliumaurirhodanid wie analog zusammengesetzte Doppelsalze von Ammonium und Natrium dargestellt und analysiert. Diese Salze werden leicht aus den entsprechenden Rhodaniden durch Zusatz von Aurichlorid gewonnen, wenn man nur mit Überschuss von Rhodanid und in saurer Lösung arbeitet, um Zersetzung zu verhindern. Das Ammoniumaurirhodanid ist ebenso schwerlöslich wie das Kaliumsalz; aber das Natriumaurirhodanid ist bedeutend leichter löslich, wenn auch nicht leicht löslich. Für das Kaliumsalz ist das Löslichkeitsprodukt ca. $8 \cdot 10^{-5}$ und für das Natriumsalz ca. $2 \cdot 10^{-3}$. Eine ähnliche Löslichkeit wie das Natriumsalz besitzt das Baryumsalz, das wir jedoch nicht analysiert haben. Auch das entsprechende Wasserstoffaurirhodanid, $H Rh$, $Au Rh_3$, $2 H_2O$, haben wir in schön krystallinischer Form gewonnen. Es krystallisiert mit zwei Molekülen Wasser. Man kann diese Säure aus einer salzsauren Lösung von Natriumrhodanid und Aurichlorid mit Äther ausschütteln und durch Eindampfen der ätherischen Schicht in krystallinischer Form gewinnen.

Für das CLEVE'sche Kaliumaurorhodanid haben wir eine neue und bessere Darstellungsweise gefunden. Aus einer salzsauren Lösung von Natriumrhodanid und Aurichlorid wird durch Reduktion mit Natriumsulfit eine aurorhodanidhaltige Lösung gewonnen; hieraus wird mit Äther das Wasserstoffaurorhodanid ausgeschüttelt, und durch Neutralisation der ätherischen Lösung mit Kaliumbikarbonat wird das Kaliumaurorhodanid gewonnen. In dieser Weise dargestellt ist es schneeweiss, während CLEVE es als strohgelb bezeichnet; wir schliessen hieraus, dass er es nicht rein in Händen gehabt hat. Durch Neutralisation der ätherischen Schicht mit Ammoniak haben wir das entsprechende Ammoniumaurorhodanid erhalten.

Aus der ätherischen Lösung von Wasserstoffaurorhodanid wird durch längeres Behandeln mit Überschuss von Ammoniak das schon von CLEVE dargestellte Monamminaurorhodanid, $Au NH_3 Rh$, in Form eines schneeweissen Niederschlags gewonnen. In dieser Weise kann man diese Verbindung leicht rein und in grosser Menge erhalten, während CLEVE sie nur in ganz kleiner Menge dargestellt hat.

Darstellung von goldrhodanidhaltigen Lösungen. Wenn man Natriumrhodanid in verdünnter Salzsäure löst und Aurichlorid in geringer Menge zufügt, so erhält man eine rotbraune Lösung, in welcher das Gold als ein rotbrauner Aurirhodanidkomplex vorhanden ist. Die rote Farbe stellt sich augenblicklich mit voller Stärke ein, und man kann daraus schliessen, dass die Rhodanionen momentan Chlorionen aus dem Aurichloridkomplex austreiben. Zur Darstellung von aurirhodanidhaltigen Lösungen sind Kaliumrhodanid und Ammoniumrhodanid wegen der Schwerlöslichkeit von Kalium- und Ammoniumaurirhodanid nicht so geeignet wie Natriumrhodanid und Baryumrhodanid.

Die rotbraunen Aurirhodanidlösungen können durch vorsichtigen Zusatz von Natriumsulfit entfärbt werden; hierdurch wird der rote Aurirhodanidkomplex zu einem farblosen Aurorhodanidkomplex reduziert, und man erhält in dieser Weise leicht aurorhodanidhaltige Lösungen. Die Entfärbung geht so glatt und schnell vor sich, dass man mit guter Genauigkeit die Menge von Aurigold in einer rhodanidhaltigen Lösung durch Titration mit einer verdünnten Lösung von Natriumsulfit bis zur Entfärbung bestimmen kann (Sulfittitrierung).

Zusammensetzung und Komplexität der farblosen Aurorhodanidkomplexe. Um den

Zustand des Goldes in den farblosen Aurorhōdanidlösungen zu bestimmen, haben wir das elektrische Potential einer Goldelektrode, die in eine solche Lösung eintaucht, gemessen. Es zeigte sich dabei, dass dieses Potential mit der Aurogoldkonzentration, $[Au^I]$, und der Rhodanionenkonzentration, $[Rh^-]$, nach der folgenden Formel variiert:

$$E_h = 0,689 + 0,058 \log \frac{[Au^I]}{[Rh^-]^2}.$$

Das Potential ist hier in Volt angegeben, und der Index h deutet an, dass das Potential gegen eine Normal-Wasserstoffelektrode gemessen wird. Aus der Form des zweiten Gliedes kann man nach BODLÄNDER¹⁾ schliessen, dass das Gold in der Lösung als Dirhōdanioauroat-Ion, $AuRh_2^-$, vorhanden ist. Die Potentialmessungen geben uns aber nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Komplexität des Aurorhōdanidkomplexes; denn der Zahlenwert des ersten Gliedes, 0,689, das sogenannte Normalpotential Gold-Aurorhōdanid, ist ein Mass der Affinität zwischen Gold und Rhodan in dem Komplex. Je kleiner das Normalpotential für einen Aurokomplex ist, um so grösser ist seine Komplexität.

Um aus dem Normalpotential die Komplexitätskonstante des Aurorhōdanids,

$$K = \frac{[AuRh_2^-]}{[Au^+] \cdot [Rh^-]^2},$$

berechnen zu können, muss man das Normalpotential Gold-Auroion kennen. Nach ABEGG und CAMPBELL²⁾ ist dieses Normalpotential ca. 1,5. Sie haben gefunden, dass Aurooxyd in konzentrierter Salpetersäure ein wenig löslich ist, und haben das Potential einer Goldelektrode in solchen Lösungen gemessen. Aus ihren Messungen haben sie den Wert des Normalpotentials Gold-Auroion berechnet, unter der Annahme, dass alles Gold in der Lösung als Auroion vorhanden ist, und dass der potentialbestimmende Vorgang die Entladung dieser Auroionen ist. Schon die erste Annahme ist wohl sehr zweifelhaft, und was die zweite betrifft, so haben wir für eine platierte Platinelektrode in goldfreier Salpetersäure ähnliche Potentialwerte gefunden, wie ABEGG und CAMPBELL für eine Goldelektrode in der goldhaltigen Salpetersäure. In Tabelle 1 sind unsere Messungen mit denjenigen von ABEGG und CAMPBELL zusammengestellt.

Tabelle 1.

Potential von Pt oder $Au | HNO_3 |$ gesätt. $NH_4NO_3 | 1 m KCl, HgCl | Hg$ bei 25° .

Konz. von HNO_3	Au in HNO_3 mit Au_2O gesättigt. A. u. C.	Pt in goldfreier HNO_3 K. u. B.
11,66 n	0,998 Volt	0,973
7,76 n	0,901 -	0,913
3,32 n	0,835 -	0,800

¹⁾ DEDEKIND-Festschrift, Braunschweig 1901, 151. Ber. deut. chem. Ges. **36**, 3933 (1903).

²⁾ Zeitschr. für Elektrochemie **13**, 440 (1907). Trans. Faraday Soc. **3**, Mai 1907.

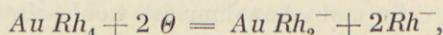
Wir schliessen aus der annähernden Übereinstimmung zwischen den beiden verschiedenen Messungsreihen, dass das von ABEGG und CAMPBELL gemessene Potential einfach das Oxydationspotential der Salpetersäure ist. Hiernach ist das Normalpotential Gold-Auroion noch nicht bekannt, und wir können also aus dem Normalpotential Gold-Aurorhodanid die Komplexitätskonstante des Aurorhodanids noch nicht berechnen.

Mit Hilfe des Normalpotentials Gold-Aurorhodanid kann man aber trotzdem die Komplexität des Aurorhodanids mit denen anderer Aurokomplexe vergleichen, für welche die Normalpotentiale gegen Gold bekannt sind. Mit Hilfe des von BODLÄNDER gemessenen Normalpotentials Gold-Aurocyanid, $-0,611$, haben wir z. B. berechnet, dass die Komplexitätskonstante des Dirhodanoauroatkomplexes $10^{22,4}$ mal kleiner ist als die des Dicyanoauroatkomplexes.

Zusammensetzung und Komplexität der rotbraunen Aurirhodanidkomplexe. Um den Zustand des Goldes in den rotbraunen Aurirhodanidlösungen zu bestimmen, war es notwendig, etwas anders als bei Aurorhodanid zu verfahren. Das Potential Gold-Aurirhodanid ist nämlich nicht direkt messbar, weil Gold in Aurirhodanid unter Bildung von Aurorhodanid gelöst wird. Wir haben das Potential einer Platinelektrode gemessen, die in eine gemischte Lösung von Aurorhodanid und Aurirhodanid eintaucht. Das Platin wirkt hier als indifferente Elektrode, und man misst das Potential Aurorhodanid-Aurirhodanid. Für dieses Potential wurde gefunden:

$$E_h = 0,645 + \frac{0,058}{2} \log \frac{[Au^{III}]}{[Au^I] \cdot [Rh]^2}.$$

Hier bedeutet $[Au^{III}]$ die molare Konzentration des Aurigoldes. Diese Formel zeigt, dass der Aurirhodanidkomplex zwei Rhodangruppen mehr enthält als der Aurorhodanidkomplex; da der Aurorhodanidkomplex die Formel $AuRh_2^-$ besitzt, muss somit der Aurirhodanidkomplex die Formel $AuRh_4^-$ besitzen, und als chemische Gleichung des Elektrodenvorganges ergibt sich:



wenn man ein negatives Elektron mit θ bezeichnet.

Die Grösse $0,645$ wird das Normalpotential Aurorhodanid-Aurirhodanid genannt.

Um für die Komplexität des Aurirhodanids ein Mass zu erhalten, muss man das Normalpotential Gold-Aurirhodanid kennen. Dieses Potential ist, wie oben bemerkt wurde, nicht direkt messbar; man kann es aber nach einem Verfahren von LUTHER¹⁾ aus den Normalpotentialen Gold-Aurorhodanid ($0,689$) und Aurorhodanid-Aurirhodanid ($0,645$) berechnen, und wir haben in dieser Weise den Wert $0,660$ gefunden.

$$3E_h = 0,689 + 2 \cdot 0,645; E_h = 0,660.$$

Diese Berechnungsweise beruht darauf, dass die elektrische Energie, die zur Bildung von Aurirhodanid aus Gold und Rhodanionen notwendig ist, dieselbe sein muss, sei es dass das Aurirhodanid über die Zwischenstufe Aurorhodanid oder direkt gebildet wird.

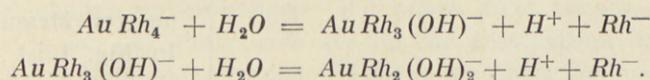
¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. **36**, 385 (1901).

Aus dem Normalpotential Gold-Aurirrhodanid ist es nicht möglich, die Komplexitätskonstante des Aurirrhodanidkomplexes,

$$K = \frac{[AuRh_4^-]}{[Au^{+++}] \cdot [Rh^-]^4},$$

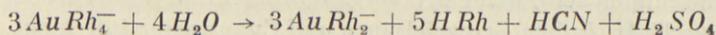
zu berechnen, da das Normalpotential Gold-Aurion zur Zeit nicht bekannt ist. Wir können aber mit seiner Hilfe die Komplexität des Aurirrhodanids mit der anderer Aurikomplexe vergleichen. Um einen solchen Vergleich ausführen zu können, haben wir das Normalpotential Gold-Aurichlorid gemessen¹⁾; es beträgt 1,001. Hieraus berechnet man, dass die Komplexitätskonstante des Aurirrhodanids $10^{17,7}$ mal grösser ist als die des Aurichlorids.

Aus unseren Potentialmessungen können wir schliessen, dass das Aurirrhodanid in den angewandten Lösungen als Tetraurirrhodanoauriation vorhanden ist. In diesen Lösungen war die Rhodanionenkonzentration 0,1 bis 0,4 molar und die Wasserstoffionenkonzentration ca. 1 molar. Durch spektrophotometrische Messungen und Löslichkeitsbestimmungen von Natriumaurirrhodanid haben wir gefunden, dass bei höheren Rhodanionenkonzentrationen rhodanreichere Komplexe gebildet werden, und dass diese bei einer Rhodanionenkonzentration von 2 bis 4 molar überwiegen. Aus spektrophotometrischen Messungen von Lösungen mit kleinerer Rhodanionenkonzentration und Wasserstoffionenkonzentration glauben wir weiter schliessen zu dürfen, dass der Tetraurirrhodanoauriatkomplex in solchen Lösungen unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von hydroxylhaltigen Komplexen hydrolysiert wird, z. B.:

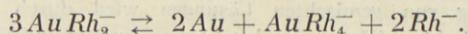


Diese Hydrolyse scheint doch erst gross zu werden, wenn das Produkt der Wasserstoffionenkonzentration und der Rhodanionenkonzentration kleiner als 0,01 wird. Für den Dirrhodanoauratkomplex tritt eine ähnliche Hydrolyse erst viel später ein; in rhodanionenreicher Lösung ist sie noch beim Umschlagspunkt des Phenolphthaleins nicht merkbar; denn man kann in Gegenwart von reichlichem Rhodanid den Säuregehalt einer Aurorhodanidlösung mit Phenolphthalein als Indikator titrieren.

Über die Unbeständigkeit der Goldrhodanide. Alle goldrhodanidhaltigen Lösungen sind unbeständig. Sie scheiden je nach den äusseren Umständen nach kürzerer oder längerer Zeit das Gold in metallischer Form aus. Wir haben gefunden, dass bei dieser Zersetzung hauptsächlich zwei Vorgänge wirksam sind, erstens eine nicht umkehrbare Autoreduktion nach dem Schema:



und zweitens eine umkehrbare Goldausscheidung aus Aurorhodanid unter gleichzeitiger Bildung von Aurirrhodanid:



¹⁾ Vgl. den Anhang dieser Abhandlung.

Durch das Zusammenspiel dieser beiden Vorgänge entstehen die oft recht verwickelten Verhältnisse, die sich bei der Zersetzung der Goldrhodanide zeigen. Wir haben diese beiden Vorgänge einer ausführlichen Untersuchung unterworfen.

Die Autoreduktion. In verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur geht die Goldausscheidung so langsam vor sich, dass man die Autoreduktion des Aurirhodanids untersuchen kann, ohne durch Goldausscheidung gestört zu werden. Wir haben

deshalb die oben angegebene Gleichung für die Autoreduktion durch gewichtanalytische Schwefelsäurebestimmungen und durch massanalytische Säurebestimmungen verifizieren können.

Den zeitlichen Verlauf der Autoreduktion kann man verfolgen, indem man beobachtet, wie die rotbraune Farbe des Aurirhodanids nach und nach schwächer wird. Besser ist es aber, das noch vorhandene Aurirhodanid durch Sulfittitrierung zu bestimmen, und in dieser Weise haben wir die meisten unserer Messungen ausgeführt. In Fig. 1 ist als Beispiel der Verlauf in 0,004 m $H Au Cl_4$, 0,3 m $Na Rh$, 0,1 m HCl ¹⁾ aufgezeichnet; die einzelnen experimentellen Bestimmungen sind durch kleine Kreuze markiert.

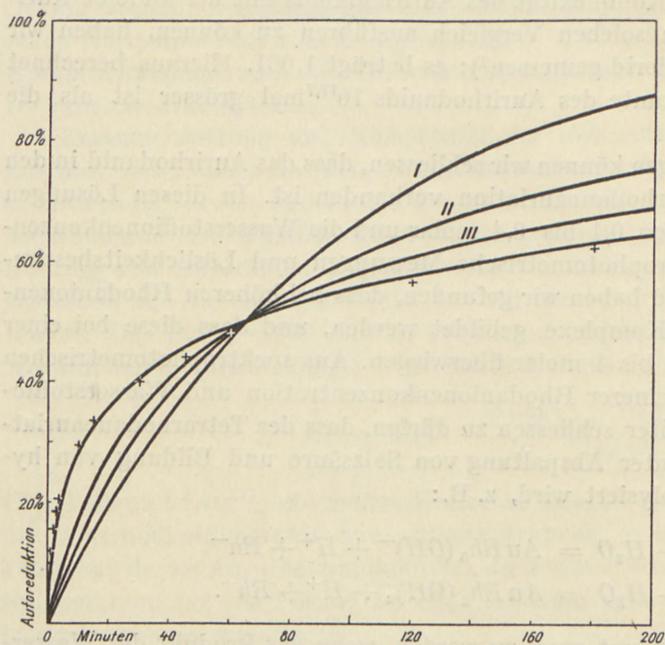
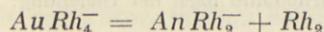


Fig. 1. Die Autoreduktion in 0,004 m $H Au Cl_4$, 0,3 m $Na Rh$, 0,1 m HCl bei 18°.

Der Reaktionsverlauf stimmt gar nicht mit den gewöhnlichen Verläufen für mono-, di- und trimolekulare Reaktionen, die in der Figur durch die Kurven I, II und III angegeben sind. Für die Autoreduktion nimmt die Geschwindigkeit mit der Zeit viel schneller ab als für mono- und di-, ja selbst trimolekulare Reaktionen. Wir entdeckten bald, dass diese schnelle Geschwindigkeitsabnahme damit in Verbindung stand, dass das gebildete Aurorhodanid hemmend wirkte; denn wir konnten durch Zusatz von Aurorhodanid die Geschwindigkeit schon von Anfang an weit hinunterdrücken. Eine solche Hemmung würde leicht verständlich sein, wenn der Vorgang umkehrbar wäre; da der Vorgang aber sicher einseitig verläuft, indem Schwefelsäure und Cyanwasserstoff nicht Aurorhodanid zu Aurirhodanid oxydieren können, muss man hierfür eine besondere Erklärung finden.

¹⁾ Die Zusammensetzung von gemischten Lösungen wird durch die Konzentrationen angegeben, die die zusammengemischten Körper in der Lösung besitzen würden, wenn sie nicht miteinander reagierten.

Lange gelang es trotz vieler Bemühungen nicht, eine befriedigende Erklärung zu finden, ja es gelang nicht einmal, eine empirische Formel aufzustellen, die den zeitlichen Verlauf in allen untersuchten Lösungen darstellen konnte. Erst nachdem wir durch fortgesetzte Untersuchungen entdeckt hatten, dass der Aurirhodanidkomplex nach der Gleichung



etwas dissoziiert ist, gelang es, das Rätsel zu lösen.

Die Dissoziation des Aurirhodanids zu Aurorhodanid und Rhodan. Das erste Anzeichen einer Dissoziation von Aurirhodanid unter Bildung von Aurorhodanid wurde durch einige Potentialmessungen von Platinelektroden in frischen Aurirhodanidlösungen erhalten. Aus der Messung des Potentials einer Platinelektrode kann man nach der Formel auf Seite 6 das Verhältnis zwischen Aurorhodanid und Aurirhodanid in der Lösung berechnen. Unsere Potentialmessungen zeigten nun, dass in den untersuchten frischen Aurirhodanidlösungen 10 bis 20 % des Goldes als Aurorhodanid vorhanden waren. Da in denselben Lösungen, nach Sulfitfittierungen zu urteilen, alles Gold als Aurirhodanid vorhanden war, wurden wir zu der Annahme geführt, dass das elektrometrisch nachweisbare Aurorhodanid durch eine umkehrbare Dissoziation aus dem Aurirhodanid gebildet sein musste; denn nur dann bleibt das elektrometrisch nachweisbare Aurorhodanid bei der Sulfitfittierung unentdeckt.

Diese Dissoziationshypothese haben wir durch spektrophotometrische Messungen bestätigen können. Nach der Hypothese muss die Farbe einer Aurirhodanidlösung durch Zusatz von Aurorhodanid stärker werden; denn das Aurorhodanid muss die Dissoziation des Aurirhodanids zurückdrängen. Wir haben diese Zunahme der Farbstärke festgestellt und haben aus ihr ähnliche Werte für die Dissoziation des Aurirhodanids berechnet wie nach den Potentialmessungen. Tabelle 2 enthält die nach den zwei verschiedenen Verfahren berechneten Dissoziationsgrade.

Tabelle 2.

Dissoziation von Aurirhodanid nach der Gleichung $AuRh_4^- = AuRh_2^- + Rh_2$.

mol. Konz.	spektro- photometrisch	elektrometrisch	
		I	II
0,001	—	16,1 %	—
0,002	14,4 %	12,5 %	17,6 %
0,004	—	9,9 %	11,2 %
0,005	9,5 %	—	—

Unsere Versuche ergeben als unmittelbares Resultat, dass das eine Dissoziationsprodukt von dem Tetrarhodanoauriation das Dirhodanoauriation ist. Das zweite Dissoziationsprodukt muss die Zusammensetzung Rh_2 besitzen und muss also das bisher unbekannte freie Rhodan sein¹⁾. Wir haben diesen Schluss daraus gezogen, dass der

¹⁾ Nach Abschluss dieser Arbeit, deren Resultate der königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften in der Sitzung 8. Febr. 1918 vorgelegt wurden, ist die Darstellung des freien Rhodans in einer Inaugural-Dissertation, Upsala April 1918, von SÖDERBÄCK beschrieben worden.

Dissoziationsgrad von der Wasserstoffionenkonzentration und der Rhodanionenkonzentration unabhängig ist, wie man aus Tabelle 3 ersehen kann.

Tabelle 3.

Dissoziationsgrad von Aurirhodanid nach der Gleichung: $AuRh_4^- = AuRh_2^- + Rh_2$.

	0,002 m $H Au Cl_4$	0,005 m $H Au Cl_4$
0,056 m $Na Rh$, 1 m $H Cl$	14,2 %	11,7 %
0,14 m — 1 m —	14,4 %	9,7 %
0,28 m — 1 m —	14,7 %	9,4 %
0,28 m — 0,5 m —	—	6,8 %
0,28 m — 0,2 m —	—	9,8 %

Daraus folgt nämlich, dass Wasserstoffionen und Rhodanionen bei der Dissoziation weder gebildet noch verbraucht werden. Da weiter der Dissoziationsgrad sich mit der Aurirhodanidkonzentration nach dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz, $C \cdot \frac{a^2}{1-a} = K$, ändert, können wir schliessen, dass der Aurirhodanidkomplex, $AuRh_4^-$, nur in zwei Teile dissoziiert wird; da der eine Teil der Aurorhodanidkomplex, $AuRh_2^-$, ist, muss der zweite Teil das freie Dirhodan, Rh_2 , sein (oder möglicherweise ein Hydrat davon). Für die Dissoziationskonstante des Aurirhodanids haben wir als Mittel aus unseren Messungen den Wert $0,49 \cdot 10^{-4}$ berechnet. Es gilt also:

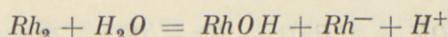
$$\frac{[AuRh_2^-] \cdot [Rh_2]}{[AuRh_4^-]} = 0,49 \cdot 10^{-4}.$$

Die Deutung des Verlaufes der Autoreduktion. Da das freie Rhodan bisher nicht entdeckt worden war, musste es ohne Zweifel recht unbeständig sein; es lag daher nahe, anzunehmen, dass die Autoreduktion des Aurirhodanids durch diese Unbeständigkeit des freien Rhodans verursacht wurde. Man sieht leicht ein, dass diese Annahme jedenfalls qualitativ den anomalen Reaktionsverlauf der Autoreduktion erklären kann. Wenn die Reaktion fortschreitet, bildet sich Aurorhodanid; hierdurch wird die Dissoziation des Aurirhodanids zurückgedrängt, und die Menge des freien Rhodans nimmt stark ab. Wenn also die Autoreduktion über das freie Rhodan verläuft, so wird hiernach die grosse Verminderung der Geschwindigkeit bei fortschreitender Autoreduktion leicht verständlich, und man versteht weiter auch die hemmende Wirkung eines Zusatzes von Aurorhodanid. Wenn man den Ansatz macht, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Rhodans der zweiten Potenz der Rhodankonzentration proportional ist, und wenn man die Rhodankonzentration nach der oben aufgestellten Dissoziationsgleichung berechnet, erhält man sogleich die früher vergebens gesuchte Formel des zeitlichen Verlaufes der Autoreduktion. Den Grad der gefundenen Übereinstimmung kann man aus Figur 1, Seite 8 ersehen. Wenn man für die Geschwindigkeitskonstante bei der Zersetzung des Rhodans den Wert 3600 benutzt, erhält man für den Verlauf der Autoreduktion die 4. Kurve die sich den Messungsergebnissen mit genügender Annäherung anschmiegt. Eine ähnliche Übereinstimmung fanden wir bei der Berechnung unserer anderen Ver-

Die Autoreduktion wird von Wasserstoffionen und Rhodanionen sehr stark gehemmt, und deshalb ist auch die Geschwindigkeitskonstante, die man für die Zersetzung des Rhodans aus unseren Autoreduktionsmessungen berechnet, um so kleiner, je grösser die Wasserstoffionenkonzentration und die Rhodanionenkonzentration sind. Sie ist annähernd den Quadraten von diesen Konzentrationen umgekehrt proportional. Unsere Messungen der Geschwindigkeit der Autoreduktion bei 18° können mit grober Annäherung in folgende Formel zusammengefasst werden:

$$-\frac{d[Au^{III}]}{dt} = 5 \cdot \frac{[Rh_2]^2}{[H^+]^2 \cdot [Rh^-]^2}$$

Es ist leicht, eine einfache Erklärung dieser Formel zu finden. Wir brauchen nur anzunehmen, dass das freie Rhodan analog dem Chlor nach der Gleichung:



etwas hydrolysiert ist. Die Verbindung $RhOH$ können wir passend unterrhodanige Säure nennen. Wenn dieses Hydrolysegleichgewicht sich momentan einstellt, und die Autoreduktion in der Weise vor sich geht, dass zwei Moleküle unterrhodanige Säure miteinander reagieren, muss die Geschwindigkeit der zweiten Potenz der Konzentration der unterrhodanigen Säure proportional sein:

$$-\frac{d[Au^{III}]}{dt} = k' \cdot [RhOH]^2 \quad (1)$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

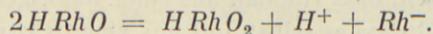
$$\frac{[RhOH] \cdot [Rh^-] \cdot [H^+]}{[Rh_2]} = K \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt durch Elimination von $[RhOH]$:

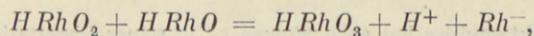
$$-\frac{d[Au^{III}]}{dt} = k' \cdot K^2 \cdot \frac{[Rh_2]^2}{[H^+]^2 \cdot [Rh^-]^2}$$

d. h. ein Ausdruck von der gewünschten Form.

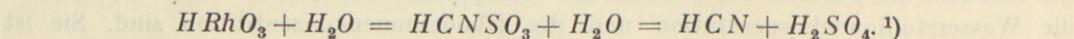
Nachdem wir durch unsere kinetischen Untersuchungen zu dem Resultate gekommen sind, dass der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang eine Reaktion zwischen zwei Molekülen unterrhodanige Säure ist, haben wir weiter zu erwägen, was aus diesen zwei Molekülen entstehen kann. Wahrscheinlicherweise wird hierbei rhodanige Säure, $HRhO_2$, gebildet:



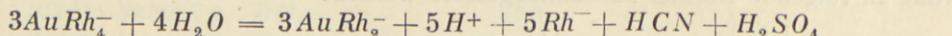
Die rhodanige Säure wird dann augenblicklich nach ihrer Bildung von einem dritten Molekül $HRhO$ zu Rhodansäure, $HRhO_3$, oxydiert:



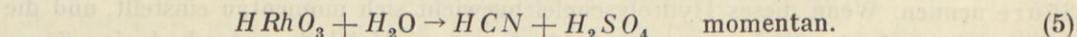
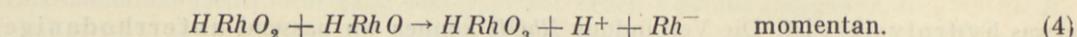
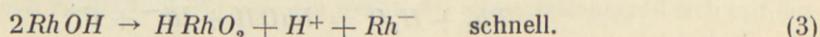
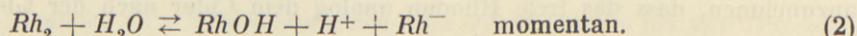
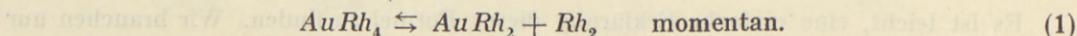
und Rhodansäure ergibt endlich durch Hydrolyse die beobachtbaren Endprodukte Schwefelsäure und Cyanwasserstoff:



Hiernach haben wir die für die Autoreduktion charakteristische Bruttogleichung:



in die folgenden fünf Partialgleichungen aufgelöst:



Von diesen Vorgängen sind (1), (2), (4) und (5) momentan verlaufend, und (3) allein bestimmt durch seinen nicht momentanen Verlauf die Geschwindigkeit der Autoreduktion. (1) und (2) sind reversibel, und (3), (4) und (5) sind irreversibel.

Über das freie Rhodan. Nachdem wir gefunden haben, dass eine Aurirhodanidlösung freies Rhodan enthält, und dass man zu dem für die Autoreduktion gefundenen Reaktionsverlauf kommt, wenn man einen Verlauf über das freie Rhodan als Zwischenprodukt annimmt, ist nach unserer Meinung diese Annahme von Rhodan als Zwischenprodukt vollständig berechtigt. Um aber dieser Annahme jeden hypothetischen Charakter zu nehmen, haben wir durch direkte Messungen festgestellt, dass die Zersetzung des freien Rhodans wirklich nach den Gesetzen und mit der Geschwindigkeit vor sich geht, die wir aus unseren Autoreduktionsuntersuchungen berechnet haben. Dabei verfahren wir folgendermassen.

Aus dem Normalpotential Aurorhodanid-Aurirhodanid, E , und der Dissoziationskonstante des Aurirhodanids, K , durch welche die Konzentration des freien Rhodans in einer Aurorhodanid-Aurirhodanid-Lösung bestimmt ist, kann man das Normalpotential Rhodan-Rhodanion, E' , berechnen, indem: $E' = E - \frac{RT}{2F} \cdot \ln K$. Nach dieser Formel findet man für das Normalpotential Rhodan-Rhodanion den Wert 0,769; für Jod ist das entsprechende Normalpotential 0,54, und für Brom ist es 1,09. Aus diesen Werten kann man schliessen, dass Rhodan aus einer wässrigen Rhodanionenlösung von Brom freigemacht wird, und dass es selbst Jod aus einer wässrigen Jodionenlösung freimachen kann. Das freie Rhodan liegt also in der Reihe der freien Halogene zwischen Brom und Jod. Wenn man Brom zu einer salzsauren Lösung von Natriumrhodanid setzt, verschwindet die Farbe des Broms wirklich auch sogleich, und man erhält eine

¹⁾ Eine ähnliche Reaktionsfolge hat auch SÖDERBÄCK in seiner Dissertation, Upsala 1918.

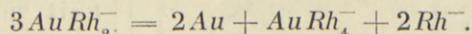
farblose Lösung, die Jod aus Kaliumjodid freimacht; das braune Brom bildet also augenblicklich farbloses freies Rhodan, und dies farblose Rhodan macht wieder aus Kaliumjodid braunes Jod frei. Die Fähigkeit der mit Brom versetzten Rhodanidlösung zur Jodausscheidung verschwindet aber schnell, ganz in Übereinstimmung damit, dass das freie Rhodan unbeständig ist und schnell in Schwefelsäure und Cyanwasserstoff umgewandelt wird. Durch Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher die Fähigkeit zur Jodausscheidung bei einer mit Brom versetzten salzsauren Natriumrhodanidlösung verschwindet, haben wir gefunden, dass die Zersetzung des Rhodans bimolekular verläuft und sowohl dem Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration wie dem der Rhodanionenkonzentration proportional ist; und für die Geschwindigkeitskonstante, k , in der Gleichung:

$$-\frac{d[Rh_2]}{dt} = k \cdot \frac{[Rh_2]^2}{[H^+]^2 \cdot [Rh^-]^2},$$

haben wir Werte in der Umgebung von 5 erhalten. Unsere früher aufgestellte Formel für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Rhodans wird hierdurch vollständig bestätigt, und unsere Hypothese, wonach die Autoreduktion über das freie Rhodan verläuft, wird zur Gewissheit erhoben.

Über die Berechnung von Oxydationsgeschwindigkeiten aus Oxydationspotentialen. Ohne Zweifel werden viele Oxydationsmittel, wenn sie zur Oxydation von Rhodaniden benutzt werden, nach einem ähnlichen Mechanismus wie das Aurigold wirken. Zuerst wird durch einen schnellen umkehrbaren Vorgang freies Rhodan gebildet, und dieses zersetzt sich dann langsamer. Wahrscheinlicherweise werden Oxydationsmittel wie Jod, Ferrisalze, Kuprisalze Rhodanide in dieser Weise oxydieren. Für diese Oxydationsmittel wird es dann möglich sein, die Geschwindigkeit ihrer oxydierenden Wirkung auf Rhodanide aus ihren Oxydationspotentialen zu berechnen. Bekanntlich gehört die Aufgabe, einen Zusammenhang zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit zu finden, zu den nicht gelösten Problemen der Chemie, und wahrscheinlicherweise ist diese Aufgabe überhaupt nicht allgemein zu lösen. Um so grösser ist aber das Interesse, das sich an partielle Lösungen dieser Aufgabe knüpft.

Die Goldausscheidung. Das bei der Autoreduktion gebildete Aurorhodanid ist nicht das Endprodukt, sondern spaltet sich langsam in Aurirhodanid und Gold nach der Gleichung:



Unter Bedingungen, wo die Autoreduktion sehr langsam verläuft, haben wir experimentell das von der obenstehenden Gleichung geforderte Verhältnis zwischen dem gebildeten Aurirhodanid und Gold gefunden. Wir werden diese Reaktion kurz als die Goldausscheidung bezeichnen. Die Goldausscheidung ist im Gegensatz zu der Autoreduktion umkehrbar: von einer reinen Aurirhodanidlösung wird Gold unter Bildung von Aurorhodanid gelöst. Für Goldrhodanidlösungen, die mit metallischem Gold in Gleichgewicht sind, muss nach dem Massenwirkungsgesetz die folgende Gleichung erfüllt sein:

$$\frac{[AuRh_4^-] \cdot [Rh^-]^2}{[AuRh_2^-]^3} = K.$$

Den Wert von K , die Gleichgewichtskonstante, haben wir nicht direkt durch Analyse von Gleichgewichtslösungen bestimmen können; ein vollständiges Erreichen des Gleichgewichts wird nämlich durch die Autoreduktion unmöglich gemacht, da durch sie das Aurirhodanid ständig entfernt wird. Wir haben aber ihren Wert aus den Normalpotentialen Gold-Aurorhodanid (0,645) und Aurorhodanid-Aurirhodanid (0,689) zu 33 berechnet. Denn

$$\frac{RT}{2F} \ln K = 0,689 - 0,645$$

gibt $K = 33$.

Die Gleichgewichtsbedingung kann in folgender Form geschrieben werden:

$$33x^2 = y : (1 - y)^3,$$

wo

$$x = \frac{[AuRh_2] + [AuRh_4]}{[Rh^-]} = \frac{[Au]}{[Rh^-]} \text{ und } y = \frac{[AuRh_4]}{[AuRh_2] + [AuRh_4]} = \frac{[AuRh_4]}{[Au]}.$$

Nach dieser Bedingung ist das Verhältnis zwischen Auro- und Aurirhodanid in den Gleichgewichtslösungen durch das Verhältnis zwischen der gesamten Goldkonzentration

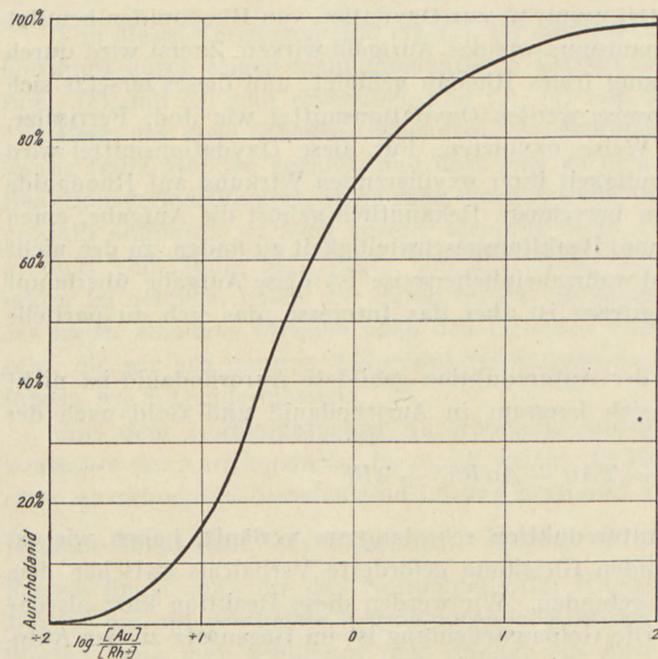


Fig. 2. Die Zusammensetzung der mit Gold gesättigten Goldrhodanidlösungen.

und der Rhodanienkonzentration bestimmt. In Fig. 2 ist diese Abhängigkeit durch eine Kurve graphisch dargestellt. In goldarmen, rhodanienreichen Lösungen liegt das Gleichgewicht stark nach der Seite des Aurorhodanids verschoben, und in goldreichen, rhodanienarmen Lösungen liegt das Gleichgewicht umgekehrt stark nach der Seite des Aurirhodanids verschoben.

Über die Geschwindigkeit, mit welcher Aurorhodanid sich unter Ausscheidung von Gold und Bildung von Aurirhodanid umsetzt, haben wir viele Messungen durch Wägen des ausgeschiedenen Goldes angestellt. Es ist uns indessen nicht gelungen, für diesen Vorgang quantitative Zeitgesetze aufzustellen,

da der Vorgang recht unregelmässig verläuft. Die Ursache hierzu ist sicher darin zu suchen, dass der Vorgang heterogen ist; heterogene Reaktionen verlaufen gewöhnlich unregelmässig, indem sie von der Oberflächenbeschaffenheit in schwierig definierbarer

Weise abhängen. Wir haben gefunden, dass Goldpulver eine deutliche katalytische Wirkung auf die Goldausscheidung ausübt. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist so klein, dass selbst bei 40° im Laufe von 24 Stunden nur ein geringer Bruchteil des Goldes ausgeschieden wird. Der ausgeschiedene Bruchteil ist ziemlich unabhängig von der Goldkonzentration, wächst stark mit sinkender Rhodanionkonzentration und scheint, wenigstens bei den kleineren Wasserstoffionkonzentrationen, auch mit sinkender Wasserstoffionkonzentration etwas zu wachsen.

Über die Deutung der Eigenschaften der Goldrhodanide mit Hilfe der gewonnenen Kenntnisse. Zu Anfang unserer Untersuchungen schienen uns die chemischen Verhältnisse der Goldrhodanide immer komplizierter zu werden, je mehr sie untersucht wurden; aber nach Auffindung der Gesetze der Autoreduktion und der Goldausscheidung hat es sich gezeigt, dass man durch das Zusammenspiel dieser beiden Reaktionen alle Beobachtungen erklären kann.

Durch die an und für sich reversible Goldausscheidung wird nach genügend langer Zeit jede Goldrhodanidlösung vollständig zersetzt; denn das bei der reversiblen Goldausscheidung gebildete Aurirhodanid wird immer aufs neue durch die irreversible Autoreduktion entfernt.

Wenn man von einer reinen Aurirhodanidlösung ausgeht, setzt die Autoreduktion sogleich ein; hierdurch nimmt die Konzentration des Aurirhodanids ab und die des Aurorhodanids zu. Nach einiger Zeit wird dasjenige Verhältnis zwischen Aurirhodanid und Aurorhodanid erreicht, bei dem die betreffende Lösung mit Gold in Gleichgewicht ist. Da die Autoreduktion immer weiter fortschreitet, setzt von diesem Zeitpunkt an eine Goldausscheidung ein. Diese wird nach und nach stärker, und zuletzt wird ein Zustand erreicht, bei dem die Menge des bei der Goldausscheidung gebildeten Aurirhodanids gerade durch das bei der Autoreduktion verbrauchte Aurirhodanid kompensiert wird. Von jetzt an nimmt sowohl die Aurorhodanidmenge wie die Aurirhodanidmenge ständig ab.

Wenn man umgekehrt von einer reinen Aurorhodanidlösung ausgeht, nimmt die Aurorhodanidmenge ständig ab, und die Aurirhodanidmenge wächst zuerst

durch die reversible Goldausscheidung, bis ihr Zuwachs durch diese Reaktion von der Autoreduktion gerade kompensiert wird; in diesem Augenblick geht die Konzentration des Aurirhodanids durch ein Maximum, um danach ständig abzunehmen.

In den Figuren 3 und 4 ist schematisch gezeigt, wie die Mengen von Aurirhodanid und Aurorhodanid sich mit der Zeit ändern, je nach dem man von Aurirhodanid und von Aurorhodanid ausgeht. Die von den verschiedenen Arealen abgeschnittenen Ordinatenstücke geben die prozentischen Mengen der betreffenden Goldarten an. Sei es dass man von Aurirhodanid oder von Aurorhodanid ausgeht, so hat man nach einiger Zeit ungefähr

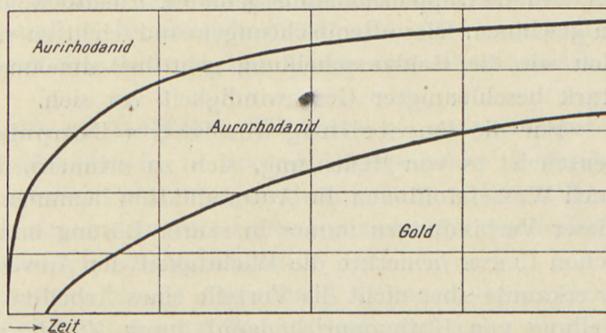


Fig. 3. Schematische Darstellung der Zustandsänderungen einer Aurirhodanidlösung.

dasselbe Verhältnis zwischen Auro- und Aurirrhodanid; die späteren Zeiten in dem Leben der Goldrhodanidlösungen spielen sich, wie das Verhältnis zwischen Auri- und Aurogold ursprünglich auch war, in derselben Weise ab. Bei der Autoreduktion findet eine geringe

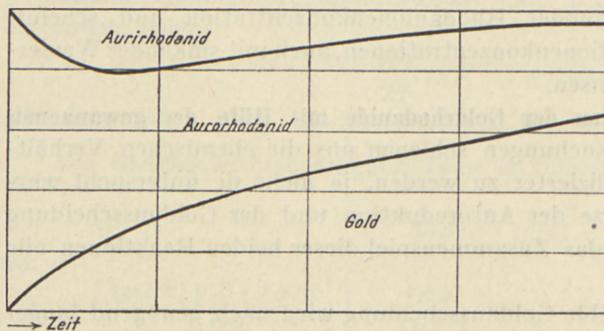


Fig. 4. Schematische Darstellung der Zustandsänderungen einer Aurorhodanidlösung.

in welchen es durch unsere Untersuchungen möglich wurde, Anomalien zu erklären, die von CLEVE oder von uns beobachtet worden sind.

CLEVE fand, dass es nicht möglich ist, die einfachen Goldrhodanide darzustellen. Wenn er Kaliumrhodanidlösung mit Aurichlorid in Überschuss oder auch nur in äquivalenter Menge versetzte, so trat immer Zersetzung ein. Nur mit Rhodanid in Überschuss wurde diese Zersetzung verhindert, dann wurden aber nicht die einfachen Salze, sondern die Doppelrhodanide gebildet. Ebenso wenig gelang es CLEVE, das Aurorhodanid zu gewinnen. Diese Beobachtungen sind leicht zu verstehen; denn sowohl die Autoreduktion wie die Goldausscheidung geht bei abnehmender Rhodanionenkonzentration mit stark beschleunigter Geschwindigkeit vor sich.

Für die Darstellung der festen Doppelsalze mit Aurirrhodanid als Komponenten ist es von Bedeutung, sich zu erinnern, dass nicht nur Rhodanionen, sondern auch Wasserstoffionen die Autoreduktion hemmen. Man soll deshalb bei der Darstellung dieser Verbindungen immer in saurer Lösung mit Überschuss von Rhodanid arbeiten. Schon CLEVE bemerkte die Wichtigkeit der Anwesenheit von Rhodanid in Überschuss; er erkannte aber nicht die Vorteile eines Arbeitens in saurer Lösung; denn bei der Darstellung von Kaliumaurirrhodanid durch Zusatz von Aurichlorid zu Kaliumrhodanid neutralisiert er zuerst das Aurichlorid mit Kalilauge. Hierdurch verstärkt er die Autoreduktion und vermindert die Ausbeute.

Wenn man Kaliumcyanid zu einer Aurirrhodanidlösung setzt, wird die Autoreduktion stark beschleunigt, und die Lösung verliert schnell ihre rote Farbe. Die Ursache dieser Beschleunigung ist ohne Zweifel, dass der Aurorhodanidkomplex, $AuRh_2^-$, in Anwesenheit von Kaliumcyanid in hohem Grade in Aurocyanidkomplex, $Au[CN]_2^-$, umgewandelt wird, und da die Anwesenheit von Aurorhodanid auf die Autoreduktion hemmend wirkt, muss seine Entfernung die Autoreduktion verstärken. Man könnte meinen, dass das Kaliumcyanid auch das Aurirrhodanid in Cyanid umwandeln würde; eine solche Doppeldekomposition würde aber, wenn sie überhaupt stattfände, sicher momentan ver-

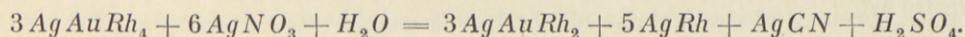
Bildung von Cyanwasserstoff statt, und dieser Cyanwasserstoff wird einen kleinen Teil des Aurorhodanidkomplexes in den weit beständigeren Aurocyanidkomplex umwandeln. Die hierdurch verursachte Komplikation haben wir bei der obengegebenen Übersicht nicht berücksichtigt, und ihre Berücksichtigung ändert die Verhältnisse auch nur unwesentlich.

Erklärung einiger Anomalien.

Wir schliessen diese Übersicht mit der Angabe einer Reihe von Fällen,

laufen, und da die rote Farbe einer Aurirhodanidlösung von Kaliumcyanid nicht augenblicklich abgeschwächt wird, glauben wir es berechtigt, von dieser Möglichkeit abzusehen.

CLEVE fand, dass eine alkoholische Lösung von Kaliumaurirhodanid mit Silbernitrat einen Niederschlag gibt, der zuerst rotbraun und gelatinös ist, aber schnell weiss und käsigt wird, und in dieser Form annähernd die Zusammensetzung Ag_3AuRh_4 besitzt. CLEVE deutet an, dass der Niederschlag als eine Mischung von Silberaurorhodanid und Silberrhodanid, $AgAuRh_2 + 2AgRh$, aufzufassen ist. Die Bildung einer ähnlichen Mischung ist nach unseren Untersuchungen auch zu erwarten. Durch Zusatz von Silbernitrat entfernt man aus der Lösung sowohl die Rhodanionen wie die Dirhodanoanionen als Silbersalze, und man muss somit eine sehr schnelle Autoreduktion erwarten. Daher wandelt sich der ursprüngliche Niederschlag von Silberaurirhodanid schnell in eine Mischung von Silberaurorhodanid, Silberrhodanid und Silbercyanid um:



Nur noch eine Beobachtung soll erwähnt werden. Wenn eine konzentrierte, saure Lösung von Kaliumaurorhodanid aufbewahrt wird, scheiden sich in einigen Tagen schön tiefrote Krystalle aus, die annähernd die Zusammensetzung KAu_3Rh_4 besitzen. Wir meinten deshalb zuerst, ein neues Kaliumaurorhodanid gefunden zu haben. Die nähere Untersuchung der Krystalle zeigte aber, dass es trotz des schönen und homogenen Aussehens nur eine Mischung von rotem Kaliumaurirhodanid und Gold, $KAuRh_4 + 2Au$, war; denn durch Pulverisieren und Schlemmen mit etwas Wasser konnten wir schweres metallisches Goldpulver von den leichteren Kaliumaurirhodanidpartikeln trennen, und durch Behandlung mit Quecksilber konnten die Krystalle fast quantitativ in Goldamalgam und Kaliumaurirhodanid umgewandelt werden. Das bei der Zersetzung der Kaliumaurorhodanidlösung entstandene Gold und Kaliumaurirhodanid wird also wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Kaliumaurirhodanids in der Form von »Pseudomischkrystallen« ausgeschieden.

Über die Anwendung der Goldrhodanide zu Tonbädern. Wir haben bei unseren Untersuchungen auf die Anwendung der Goldrhodanide in der photographischen Technik kein besonderes Gewicht gelegt. Die folgenden Bemerkungen sind deshalb nicht als Resultate besonderer Untersuchungen aufzufassen, sondern enthalten nur theoretische Erklärungen einiger aus der Technik bekannten Erscheinungen.

Wenn man durch Zusatz einer geringen Menge Aurichlorid zu einer verdünnten Lösung von Ammoniumrhodanid ein Goldtonbad herstellt, arbeitet man unter Bedingungen (wenig Wasserstoff- und Rhodanionen), bei welchen die Autoreduktion sehr schnell verläuft, und man sieht denn auch, dass die Lösung schnell ihre rote Farbe verliert. Es wird immer in den Rezepten für goldrhodanidhaltige Tonbäder bemerkt, dass die Lösung nicht frisch angewendet werden darf. Die Zweckmässigkeit dieser Forderung ist leicht zu verstehen; denn da die Rhodanidkonzentration in den Lösungen immer weit grösser ist als die Goldkonzentration, muss die Aurirhodanidkonzentration auf einen sehr kleinen Wert sinken, ehe die Lösung den Punkt erreicht, wo sie mit metallischem Gold in Gleichgewicht ist. Und es ist natürlich für ihre Anwendung als Tonbad wichtig, dass dieser Punkt erreicht oder vielmehr überschritten wird. Bevor dieser Punkt erreicht ist, wirkt die Lösung nämlich goldauflösend und schwächt also das photographische Bild, wäh-

rend sie nach dem Überschreiten dieses Punktes goldausscheidende Eigenschaften erhält und also verstärkend wirken kann. Allzu lange darf man aber auch nicht ein Goldrhodanidtonbad aufbewahren, da dann das anwesende Gold als Metall ausgeschieden wird. EDER empfiehlt, dem Goldrhodanidtonbad einen Zusatz von Natriumazetat zu geben. Es scheint uns nicht unwahrscheinlich, dass dieser Zusatz durch die von ihm hervorgerufene Verkleinerung der Wasserstoffionenkonzentration und die damit verbundene grössere Geschwindigkeit der Goldausscheidung die verstärkenden Eigenschaften des Tonbads vergrössern wird.

Wenn Goldrhodanid im Vergleich mit vielen anderen Goldsalzen, z. B. Goldchlorid, als Tonbad besonders geeignet ist, so ist es dabei sicher von Bedeutung, dass das Gold darin einwertig vorhanden ist. Aus einer Goldlösung mit einwertigem Gold scheidet eine bestimmte Silbermenge dreimal so viel Gold aus als aus einer Lösung, in welcher das Gold dreiwertig ist.

II. Darstellung und Eigenschaften der in fester Form gewonnenen goldrhodanidhaltigen Verbindungen.

1. Die kristallisierten Tetrarhodanoauriate.

Kaliumaurirhodanid, $KAuRh_4$, (Kaliumtetrarhodanoauriat) haben wir mehrmals nach CLEVE dargestellt. Das ausgeschiedene Salz wurde mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es wurden drei verschiedene Präparate analysiert, und in allen war der Goldgehalt ein wenig zu gross und der Kaliumgehalt etwas zu klein.

	Berechnet nach $KAuRh_4$	I	II	III
% Au	42,08	42,43; 42,44; 42,38	42,40	42,36; 42,27
- K	8,34	8,06; 8,02	8,16	
- S	27,37	27,63		

Gold und Kalium wurden nach Abrauchen mit Schwefelsäure als Gold + Kaliumsulfat gewogen, und nachdem das Kaliumsulfat mit Wasser entfernt war, wurde das Gold für sich gewogen. Schwefel wurde nach Oxydation mit Königswasser als Baryumsulfat gefällt und gewogen.

Kaliumaurirhodanid ist sehr schwerlöslich in Wasser. Eine Mischung von der Zusammensetzung: 1 m HCl , 0,4 m KRh , 0,005 m $HAuCl_4$ (reduziert zu Aurogold mit Sulfit), 0,001 m $HAuCl_4$, also eine Mischung mit 0,005 m Aurorhodanid und 0,001 m Aurirhodanid, schied sogleich das Kaliumsalz aus, und die nur schwach gefärbte Lösung wies bei Sulfitrierung nach Schütteln und Absetzen in drei Minuten bei ca. 22° einen Inhalt von 0,0002 m Aurigold auf. Hieraus berechnet sich das Löslichkeitsprodukt des Salzes zu 0,00008.

$$[K^+] \cdot [AuRh_4^-] = 0,4 \cdot 0,0002 = 0,00008.$$

Eine Mischung von 1 m HCl , 0,4 m KRh , 0,001 m $HAuCl_4$, welche von der vorhergehenden nur durch das Fehlen von Aurogold abweicht, schied auch das Kaliumsalz

aus und wies nach Schütteln und Stehen in drei Minuten bei 22° einen Inhalt von 0,0003 m Aurigold auf. Dieses grössere Titrierungsergebnis findet seine Erklärung durch die Dissoziation des Aurirhodanids in Aurorhodanid und freies Rhodan. Der Dissoziationsgrad, α , des Aurirhodanids in der letzten Lösung berechnet sich nach der Dissoziationsgleichung (S. 10) zu 0,33:

$$\frac{[AuRh_2^-] \cdot [Rh_2]}{[AuRh_4]} = 0,49 \cdot 10^{-4} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 0,0003; \alpha = 0,33.$$

Von dem durch die Sulfittitrierung angezeigten 0,0003 m Aurirhodanid ist also in Wirklichkeit nur 0,0002 m als Aurirhodanid vorhanden, der Rest, 0,0001 m, ist als freies Rhodan anwesend. Sachgemäss berechnet, ergibt daher auch dieser Versuch für das Löslichkeitsprodukt des Kaliumaurirhodanids den Wert 0,00008. In der ersten Lösung ist die Dissoziation von dem vorhandenen Aurorhodanid so stark zurückgedrängt, dass man sie nicht zu berücksichtigen braucht.

Der Wert 0,00008 für das Löslichkeitsprodukt gilt für Lösungen, in welchen die Aktivitätskoeffizienten der Ionen dieselben sind wie in den hier untersuchten Lösungen, d. h. für Lösungen mit einer Ionenkonzentration von etwa 1,4 m. Für andere Lösungen muss man die Änderungen der Aktivitätskoeffizienten berücksichtigen, wenn man den genauen Wert der Löslichkeit zu berechnen wünscht.

Ammoniumaurirhodanid, NH_4AuRh_4 , (Ammoniumtettrarhodanoauriat) wurde durch Fällen einer Lösung von 3 g Ammoniumrhodanid in 250 cm³ Wasser mit 250 cm³ einer salzsauren Lösung von Aurichlorid (mit 0,4 % Gold) gewonnen. Die Flüssigkeit wurde sogleich rotbraun und schied fast augenblicklich einen rotgelben, voluminösen Niederschlag aus, welcher dem Kaliumaurirhodanid zum Verwechseln ähnlich war; der Niederschlag wurde abgesaugt, zweimal mit 0,01 m Ammoniumrhodanid und zweimal mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet (Präparat I). Die Ausbeute war 1,04 g (46 %). Eine andere Portion des Salzes wurde in konzentrierterer Lösung gefällt (Präparat II). Die beiden Produkte besaßen genau die Formel NH_4AuRh_4 .

	Berechnet nach NH_4AuRh_4	I	II
% Au	44,06	44,02; 44,05	44,14
- S	28,65	28,7; 28,42	28,75; 28,23; 28,74.

Natriumaurirhodanid, $NaAuRh_4$, (Natriumtettrarhodanoauriat) wurde dargestellt durch Fällen einer verdünnten Lösung von Natriumrhodanid (ca. 0,1 m) mit 0,1 molarem Wasserstoffaurichlorid in zur vollständigen Fällung ungenügender Menge. Hierdurch wurde es als ein roter, schön krystallinischer Niederschlag erhalten, der abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

	Berechnet nach $NaAuRh_4$	Gefunden
% Au	43,58	43,1; 43,5
- S	28,34	28,18; 28,3

Aus einer schwach übersättigten salzsauren Lösung scheidet sich dieses Salz langsam in schönen, millimetergrossen, rubinroten Nadeln aus.

Die Löslichkeit des Natriumaurirhodanids kann nach folgenden Versuchen geschätzt werden. Eine Lösung, 0,5 m $NaRh$, 1 m HCl , 0,004 m $HAuCl_4$, schied bei gewöhnlicher Temperatur nach einer Minute Krystalle von Natriumaurirhodanid aus, während eine entsprechende Lösung mit nur 0,4 m $NaRh$ sich klar hielt. Eine Lösung $\frac{1}{70}$ m $HAuCl_4$, $\frac{1}{7}$ m $NaRh$, $\frac{1}{7}$ m HCl schied nach 45 Sekunden Krystalle aus. Nach diesen Angaben muss das Löslichkeitsprodukt des Natriumaurirhodanids wahrscheinlich etwas kleiner als 0,002 sein.

$$[Na^+] \cdot [AuRh_4^-] = 0,5 \cdot 0,004 = 0,002; [Na^+] [AuRh_4^-] = \frac{1}{7} \cdot \frac{1}{70} = 0,002.$$

Das Löslichkeitsprodukt des Natriumsalzes ist also ca. 20mal grösser als das des Kaliumsalzes.

Das Natriumaurirhodanid soll von KERN¹⁾ durch Fällen einer konzentrierten Lösung von Natriumgoldchlorid mit einer Lösung von Ammoniumrhodanid dargestellt worden sein. Da das Natrium Salz indessen weit löslicher ist als Ammoniumaurirhodanid, muss man nach dem Verfahren von KERN einen Niederschlag von Ammoniumaurirhodanid erwarten. Es war uns nicht möglich, die Originalabhandlung von KERN zu erhalten, und wir haben deshalb nicht versucht, seine Darstellung zu wiederholen.

Wasserstoffaurirhodanid, $HAuRh_4, 2H_2O$, (Tetrarhodanoaurisäure) wurde in folgender Weise erhalten. 30 g Natriumrhodanid ($NaRh, 2H_2O$) wurden in einem Scheidetrichter in 200 cm³ verdünnter Schwefelsäure (ca. 1,5 m) gelöst und mit 100 cm³ Wasserstoffaurichloridlösung (10 % Gold) vermischt. Hierbei schied sich Natriumaurirhodanid in grosser Menge aus. Die ganze Mischung wurde mit 150 cm³ Äther geschüttelt. Hierdurch bildeten sich eine dunkelrote ätherische Schicht und eine hellrote wässrige Schicht. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, mit 15 g entwässertem Natriumsulfat 10 Minuten getrocknet und im Vakuum bei ca. 20° eingedampft. Hierbei schied sich die Säure in schönen, dunkelroten Krystallen aus. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgetrennt, auf Goochtiigel abgesaugt, durch Zentrifugieren so vollständig wie möglich von Mutterlauge befreit und in der Luft getrocknet. Es wurden im ganzen vier nacheinander aus der ätherischen Lösung ausgeschiedene Produkte gewonnen und analysiert.

	% Au	% S
Berechnet nach $HAuRh_4, 2H_2O$	42,26	27,48
Gefunden im ersten Produkt.....	42,16	27,47
— - zweiten —	42,15	27,61
— - dritten —	41,94	
— - vierten —	42,0	

Gold und Schwefel wurden nach Oxydation mit Königswasser durch Fällen mit Schwefeldioxyd, bzw. Baryumchlorid bestimmt.

Die Zusammensetzung des ersten Produktes stimmt genau mit der Formel $HAuRh_4, 2H_2O$. Beim Liegen in freier Luft ändert die Säure ihr Gewicht nicht. Dagegen verliert sie schnell an Gewicht über Schwefelsäure. Hierbei gehen nicht nur die zwei Moleküle

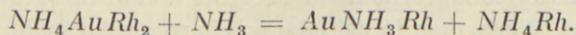
¹⁾ Chem. News 33, 243 (1876). Ref.: Ber. deut. chem. Ges. 8, 1684 (1875). Jahresberichte 1876, 319.

Wasser weg, sondern es tritt eine tiefergehende Zersetzung ein. In vier Tagen wurden 10,0% an Gewicht abgegeben; den zwei Molekülen Wasser würden nur 7,7% entsprechen.

2. Die krystallisierten Dirhodanoauroate und das Monamminoaurorhodanid.

CLEVE hat aus den Zersetzungsprodukten des Kaliumaurirhodanids in heisser, wässriger Lösung ein Kaliumaurorhodanid isoliert. Er empfiehlt zur Darstellung dieses Doppelsalzes eine neutralisierte Lösung von Aurichlorid zu einer 80° warmen Lösung von Kaliumrhodanid zu setzen; jeder Zusatz von Aurichlorid ergibt einen Niederschlag von Kaliumaurirhodanid, und erst wenn dieser Niederschlag gelöst ist, wird mehr zugesetzt; zuletzt wird die gelbe Lösung zur Krystallisation eingedampft, wodurch eine sehr unreine Krystallmasse ausgeschieden wird; aus dieser Masse wurde, wenn auch nur schwierig, ein strohgelbes, krystallinisches, in Wasser und Alkohol leichtlösliches Salz isoliert, dessen Analyse mit der Formel $KAuRh_2$ stimmte. Wir haben versucht, die CLEVE'sche Präparation zu wiederholen; es ist uns aber nicht gelungen, eine auch nur annähernd reine Verbindung zu erhalten, und da das Kaliumaurorhodanid, welches wir in anderer Weise rein dargestellt haben, ein rein weisses Aussehen besitzt, glauben wir, dass das strohgelbe Produkt von CLEVE auch ziemlich unrein war.

Statt wie CLEVE das Aurirhodanid durch Autoreduktion in heisser Lösung in Auro-rhodanid umzuwandeln, kann man es bei gewöhnlicher Temperatur mit Sulfit reduzieren; dadurch vermeidet man die Bildung unangenehmer Nebenprodukte und erhält eine farblose Lösung von Aurorhodanid. Um daraus feste Aurorhodanide zu gewinnen, extrahiert man die reduzierte, angesäuerte Lösung mit Äther und erhält dabei die Dirhodanoauroatsäure in ätherischer Lösung, und durch geeignete Neutralisation dieser Lösung gewinnt man reine, krystallinische Dirhodanoauroate. In dieser Weise haben wir durch Neutralisation mit Kaliumbikarbonat das Kaliumdirhodanoauroat, $KAuRh_2$, und durch Neutralisation mit Ammoniak das Ammoniumdirhodanoauroat, NH_4AuRh_2 , gewonnen. Beide Salze sind weiss, krystallinisch und leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wenn man mit der Zuleitung von Ammoniak fortsetzt, nachdem die ätherische Lösung von der Dirhodanoauroatsäure neutralisiert ist, scheidet sich nach und nach eine weisse, schwerlösliche Verbindung aus, nämlich das Monamminoaurorhodanid, $AuNH_3Rh$:



Diese Verbindung ist auch schon von CLEVE dargestellt, aber nur in sehr kleiner Menge und nach einem sehr beschwerlichen Verfahren.

Wenn man eine angesäuerte Aurorhodanidlösung mit Äther ausschüttelt und die ätherische Schicht mit säurehaltigem Wasser wäscht, bis das Waschwasser nur eine schwache Rhodanreaktion mit Ferrisalz ergibt, enthält die Ätherschicht zwei Rhodangruppen pro Goldatom, und man darf daher annehmen, dass sie die Dirhodanoauroatsäure, $HAuRh_2$, in reinem Zustande enthält. Durch Eindampfen der ätherischen Schicht gewinnt man ein rötliches Öl. Die rötliche Farbe, die mit der Zeit zunimmt, stammt sicher von einem Inhalt von Aurirhodanid. In Äther geht das Öl teilweise in Lösung und lässt einem weissen, amorphen Niederschlag zurück, den wir nicht näher untersucht

haben. Die Zersetzung kann doch keine tiefgreifende sein; denn wenn man Lösung plus Niederschlag mit Ammoniak neutralisiert, geht alles in Lösung, und durch Eindampfen zur Krystallisation gewinnt man schöne, weisse, analysenreine Krystalle von Ammoniumdirhodanoaurat. Nach eintägigem Trocknen über Phosphorpentoxyd wurden 59,4 % Gold gefunden, während die Formel NH_4AuRh_2 59,5 % Gold verlangt.

Kaliumaurorhodanid, $KAuRh_2$, (Kaliumdirhodanoaurat). 6 g Kaliumrhodanid wurden in einem Scheidetrichter in 150 cm³ Wasser gelöst und 50 cm³ 0,5 molares Wasserstoffaurichlorid in kleinen Portionen zugesetzt; jede Portion wurde mit einer konzentrierten Natriumsulfatlösung entfärbt, ehe die nächste zugesetzt wurde. Nach Zusatz von allem Wasserstoffaurichlorid wurde die Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde einigemal mit stark verdünnter Schwefelsäure gewaschen, bis das Waschwasser mit Ferrisalz nur schwache Rhodanreaktion ergab, und danach mit festem Kaliumbikarbonat (Kaliumhydroxyd wirkte zersetzend) in Überschuss versetzt; hierdurch wurde Kohlendioxyd entwickelt und ein voluminöser, aus einer Mischung von Kaliumaurorhodanid und Kaliumbikarbonat bestehender Niederschlag gebildet. Nach Abgiessen des Äthers wurde das Kaliumaurorhodanid aus dem Niederschlag mit ein wenig absolutem Alkohol extrahiert, und die erhaltene Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft. Nach kurzer Zeit schied sich das Salz in feinen, weissen Nadeln aus. Es wurde abfiltriert, mit wasserfreiem Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das erhaltene Salz war ein weisser, krystallinischer Körper, sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. In Wasser wurde es unter anfangender Zersetzung gelöst. Bei der Analyse gab es folgende Resultate:

	Berechnet nach $KAuRh_2$	Gefunden ¹⁾		
		I	II	III
% Au	55,95	56,00	56,01	55,88
- S	18,2	18,1	18,49	
- K	11,1	11,2		

Ammoniumaurorhodanid, NH_4AuRh_2 , (Ammoniumdirhodanoaurat) wurde in ähnlicher Weise wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt; zuerst wurde eine ätherische Lösung von Wasserstoffaurorhodanid dargestellt und diese dann genau mit Ammoniakgas neutralisiert. Wenn man in der Lösung ein wenig Aurigold zurücklässt, so dass sie eine schwache rotbraune Farbe besitzt, kann man mit der Zuleitung von Ammoniak aufhören, wenn diese Farbe verschwindet, denn da Aurirhodanid nur in saurer Lösung haltbar ist, ist das Verschwinden seiner Farbe ein Zeichen der eingetretenen Neutralisation. Nach viertelstündigem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat wurde die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 7,1 g, berechnet nach der angewandten Goldmenge 8,4 g.

Das erhaltene Salz war schön weiss und krystallinisch. Es ist frisch dargestellt leicht löslich in Äther, aber nach Trocknen sehr schwer löslich darin. 25 g wasserfreies Äther

¹⁾ Ausführung der Analysen, siehe Seite 18.

enthielt nach 24stündigem Schütteln mit 0,5 g getrocknetem Salz bei 25° nur 0,013 g Gold. In Alkohol ist es leicht löslich, doch mit einem rötlichen Farbton, der eine geringe Bildung von Aurirhodanid andeutet. In Wasser ist es auch leicht löslich, die Lösung scheidet aber nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag aus, was eine Zersetzung andeutet. Die Analyse ergab folgende Resultate. I og II sind mehrere Tage über Phosphor-pentoxyd getrocknet, III ist aus wasserhaltigem Äther umkrystallisiert und getrocknet, IV ist aus Alkohol umkrystallisiert und getrocknet.

	Berechnet nach	Gefunden			
	NH_4AuRh_2	I	II	III	IV
% Au	59,50	59,58	59,5	59,46	59,56
- S	19,35	19,5	19,6		
- NH_3	5,14	5,13	5,10		

Die Bestimmungen von Gold und Schwefel wurden wie gewöhnlich ausgeführt (siehe Seite 18). Ammoniak wurde nach Zusatz von Natronlauge abdestilliert, in Säure aufgefangen und durch Zurücktitrierung mit Natriumhydroxyd bestimmt. Vor dem Zusatze der Natronlauge ist es notwendig, das Salz mit Schwefeldioxydwasser zu reduzieren; sonst oxydiert das Aurogold in der alkalischen Lösung etwas Ammoniak, und man findet statt über 5 % kaum 4 %.

Monamminoaurorhodanid, $AuNH_3Rh$. Wenn man die ätherische Lösung von Dirhodanoauroatsäure nach Entwässerung mit wasserfreiem Natriumsulfat mit Ammoniak sättigt, erhält man einen weissen, chloresilberähnlichen Niederschlag. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wurde der Niederschlag analysiert.

	Berechnet nach	Gefunden		
	$AuNH_3Rh$	I	II	III
% Au	72,42	72,53	72,44	72,42
- S	11,78	11,67	11,86	11,84
- NH_3	6,25			6,22

Monamminoaurorhodanid ist recht unbeständig. Es wird im Lichte geschwärzt und von Wasser zersetzt. Wenn man bei seiner Darstellung die ätherische Lösung der Dirhodanoauroatsäure nicht trocknet, schwärzt sich die gefällte Amminoverbindung etwas, ehe sie getrocknet werden kann. Die Verbindung ist sehr schwerlöslich in wasserfreiem Äther und wasserfreiem Alkohol, aber etwas löslich in gewöhnlichem Alkohol. In ammoniumrhodanidhaltigem Alkohol ist die Verbindung leicht löslich unter Bildung von Ammoniumaurorhodanid und Ammoniak; wenn man daher das mit Ammoniak gefällte Monamminoaurorhodanid mit Alkohol wäscht, geht anfangs ein Teil in Lösung; denn der Niederschlag enthält Ammoniumrhodanid, das mit Alkohol ausgewaschen wird und dabei lösend wirkt. Wenn man mit ammoniakhaltigem Alkohol wäscht, wird man wahrscheinlich diesen Verlust vermeiden können.

III. Zusammensetzung und Komplexität des Aurorhodanidkomplexes.

Potentialmessungen nach BODLÄNDER in Aurorhodanidlösungen. Die Zusammensetzung der festen Rhodanoauroate macht es wahrscheinlich, dass das Gold in rhodanidhaltigen Auroatlösungen als Dirhodanoauroation, $AuRh_2^-$, vorhanden sein muss. Um indessen über die Zusammensetzung des in den Lösungen vorhandenen Rhodanoauroatkomplexes Sicherheit zu erhalten, haben wir seine Zusammensetzung nach einem Verfahren von BODLÄNDER¹⁾ bestimmt und haben dadurch bestätigt gefunden, dass der Komplex ein Dirhodanoauroation, $AuRh_2^-$, ist.

Bei dem Verfahren von BODLÄNDER misst man das Potential von Konzentrationsketten unter Anwendung des in dem Komplex enthaltenen Metalls als Elektroden. Man macht einen Versuch, in welchem der Gehalt der Lösungen an dem Komplex an den beiden Elektroden verschieden ist, während der nicht metallische Bestandteil des Komplexes in gleicher Menge in beiden Lösungen in Überschuss vorhanden ist, und einen anderen Versuch, in welchem die Lösungen den Komplex in gleichen Mengen, den Überschuss der nicht metallischen Komponente aber in verschiedenen Mengen enthalten.

Aus den Werten dieser Potentiale kann man die Zusammensetzung des Komplexes berechnen. Um dieses Verfahren auf den Aurorhodanidkomplex anzuwenden, muss man das Potential zwischen zwei Goldelektroden messen, die in zwei verschiedene Aurorhodanidlösungen eintauchen. Wenn man in diesen zwei Lösungen dieselbe Rhodanienkonzentration und eine verschiedene Aurogoldkonzentration anwendet, erhält man aus der Potentialmessung die Zahl der Goldatome im Komplex, und wenn man dieselbe Aurogoldkonzentration und eine verschiedene Rhodanienkonzentration anwendet, erhält man aus der Potentialmessung die Zahl der Rhodangruppen pro Goldatom im Komplex.

Die Tabellen 4—6 enthalten die Resultate unserer Versuche. Die Konzentration des Goldes ist überall in dezimillimolaren Konzentrationen (dmm) angegeben. E ist das gemessene Potential in Volt, n und m die Zahl der Rhodanradikale, bzw. der Goldatome im Komplex (Au_mRh_n). Die angeführten Werte von $n:m$ und m sind nach folgenden Formeln berechnet:

$$\frac{n}{m} = \frac{E}{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \log(C_1 : C_2)}, \quad m = \frac{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot T}{E} \cdot \log \frac{C_1}{C_2}$$

In der ersten Formel bedeuten C_1 und C_2 die Rhodanienkonzentrationen in Elektrodenlösungen mit derselben Goldkonzentration, und in der zweiten Formel sind C_1 und C_2 die Goldkonzentrationen in Elektrodenlösungen mit derselben Rhodanienkonzentration. Das Mittel aus den Werten der Tabellen für m und $n:m$ ist:

$$m = 1,02 \quad \text{und} \quad n:m = 1,99.$$

Dies bedeutet, dass der Rhodanoauroatkomplex in den untersuchten Lösungen die Formel $AuRh_2^-$ besitzt. In den untersuchten Lösungen variiert die Rhodanienkonzentration

¹⁾ DEDEKIND-Festschrift, 162 (1901). BODLÄNDER u. FITTIG: Zeitschr. physik. Chem. **39**, 607 (1902). BODLÄNDER u. STORBECK: Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 1, 458 (1902).

tration von 0,1 bis 1 molar und die Aurogoldkonzentration von 1 bis 40 dezimillimolar. Auf diesem grossen Gebiet hat also der Rhodanoauroatkomplex die angegebene Zusammensetzung. In den untersuchten Lösungen variiert die Säuremenge auch bedeutend (von etwa 0,0003 bis 1 molar).

Tabelle 4.

Potential von Ketten: $Au | \text{Lösung I} | \text{gesätt. } KCl | \text{Lösung II} | Au$.
Die Lösungen enthalten das Gold als durch Autoreduktion gebildetes Aurogold.

Lösung I			Lösung II			Temp.	E	n/m
1 dmm Au , 0,1 m KRh			1 dmm Au , 1 m KRh			19,5°	0,1212	2,09
1 — 0,1 —			1 — 0,5 —			—	0,0875	2,16
1 — 0,5 —			1 — 1 —			—	0,0357	2,05
2,5 — 0,25 —			2,5 — 0,5 —			—	0,0345	1,98
5 — 0,5 —			5 — 1 —			—	0,0375	2,15
								m
2,5 dmm Au , 0,5 m KRh			0,625 dmm Au , 0,5 m KRh			20°	0,0304	1,15
5 — 0,5 —			1,25 — 0,5 —			—	0,0308	1,13
5 — 0,5 —			1 — 0,5 —			—	0,0460	0,88
2,5 — 1 —			0,625 — 1 —			—	0,0357	0,98
5 — 1 —			1,25 — 1 —			—	0,0373	0,94
10 — 1 —			2,5 — 1 —			—	0,0369	0,95
2,5 — 1 —			1 — 1 —			19,5°	0,0242	0,95
5 — 1 —			1 — 1 —			—	0,0421	0,96
5 — 1 —			2,5 — 1 —			—	0,0173	1,01
10 — 1 —			1 — 1 —			—	0,0588	0,99

Tabelle 5.

Potential von Ketten: $Au | \text{Lösung I} | \text{gesätt. } KCl | \text{Lösung II} | Au$.
Die Lösungen enthalten das Gold als durch Autoreduktion gebildetes Aurogold.

Lösung I			Lösung II			Temp.	E	n/m
8,35 dmm Au , 0,25 m KRh			8,35 dmm Au , 0,5 m KRh			23°	0,0338	1,91
8,35 — 0,5 —			8,35 — 1 —			—	0,0329	1,86
8,35 — 0,25 —			8,35 — 1 —			—	0,0663	1,88
16,7 — 0,5 —			16,7 — 1 —			—	0,0359	2,03

Tabelle 6.

Potential von Ketten: $Au | \text{Lösung I} | \text{gesätt. } KCl | \text{Lösung II} | Au$.
Die Lösungen enthalten das Gold als durch Reduktion mit Sulfit gebildetes Aurogold.

Lösung I				Lösung II				Temp.	E	n/m
40 dmm Au , 0,4 m $NaRh$, 1 m HCl				40 dmm Au , 0,1 m $NaRh$, 1 m HCl				20°	0,0634	1,81
40 — 0,4 — 1 —				40 — 0,2 — 1 —				—	0,0338	1,94
										m
40 dmm Au , 0,4 m $NaRh$, 1 m HCl				20 dmm Au , 0,4 m $NaRh$, 1 m HCl				20°	0,0139	1,25

Die Ausführung der Versuche. Die angewandten Aurorhodanidlösungen wurden aus Aurirhodanid dargestellt teils durch Autoreduktion und teils durch Reduktion mit Sulfit. In der ersten Messungsserie (Tabelle 4) wurde zur Darstellung der Elektrodenlösungen eine Aurorhodanidlösung A benutzt, die durch Schütteln von 300 cm³ 1 molarem Kaliumrhodanid mit 0,1406 g Kaliumaurirhodanid bis zur vollständigen

Lösung gebildet war. Das schwerlösliche Kaliumaurirhodanid geht nach und nach in Lösung, indem es in der nur schwach sauren Lösung schnell zu Aurorhodanid autoreduziert wird. Die hierdurch gebildete 0,001 molare Aurorhodanidlösung besaß eine ganz schwache rotbraune Farbe und enthielt also eine Spur von Aurirhodanid. In einer zweiten Serie (Tabelle 5) wurde zur Darstellung der Elektrodenlösungen eine Aurorhodanidlösung *B* angewandt, die durch zweitägiges Schütteln von 300 cm³ 1 molarem Kaliumrhodanid mit 0,8 g Kaliumaurirhodanid gebildet war. Hierdurch wurde nicht alles gelöst; nach einem Tag wurde in 50 cm³ 0,028 g Gold gefunden, und nach zwei Tagen 0,033 g Gold in 50 cm³. Die Lösung *B* war hiernach 0,00334 m *Au*; sie war bedeutend rotbrauner als *A* und enthielt also bedeutend mehr Aurigold. Aus *A* und *B* wurden die Elektrodenlösungen durch Verdünnung mit Wasser oder mit Kaliumrhodanid dargestellt. Eine dritte Serie (Tabelle 6) umfaßt Versuche, in welchen das Aurogold durch Reduktion mit Sulfit dargestellt wurde. Die hier benutzten Lösungen wurden aus 2 molarer Salzsäure, 1 molarem Natriumrhodanid und 0,04 molarem, mit Natriumhydroxyd neutralisiertem Goldchlorid dargestellt. Nach Mischung von passenden Mengen von diesen Lösungen wurde mit gerade der notwendigen Menge Natriumsulfit entfärbt und mit Wasser auf das gewünschte Volumen verdünnt. Als Elektroden wurden galvanisch vergoldete, in Glasröhre eingeschmolzene Platindrähte angewandt. Die Potentiale wurden nach der Kompensationsmethode gemessen, unter Anwendung eines 100 cm langen Messdrahts, eines WESTON-Normalelements und eines Spiegelgalvanometers von SIEMENS und HALSKE.

In den Elektrodenlösungen sind die Rhodanionenkonzentrationen aus den angewandten Mengen Kalium- oder Natriumrhodanid berechnet, ohne Berücksichtigung der durch die Autoreduktion von Kaliumaurirhodanid gebildeten Rhodanionen oder der zur Bildung von Rhodanokomplex aus Aurichlorid verbrauchten Rhodanionen. Eine solche Berücksichtigung würde die Konzentrationen nur unwesentlich ändern.

Weiter haben wir statt der in den Formeln enthaltenen Aurorhodanidkonzentration die Gesamtkonzentration des Goldes benutzt. In den sulfitreduzierten Lösungen ist dieses Verfahren ganz genau, da alles Gold wirklich als Aurorhodanid vorhanden ist; in den autoreduzierten Lösungen ist aber ein Teil des Goldes als Cyanokomplex¹⁾ und ein anderer Teil des Goldes als Aurirhodanid vorhanden, und der Ansatz ist daher nicht ganz exakt; er ist aber zulässig, weil der Cyanokomplex immer ungefähr denselben Bruchteil der ganzen Goldmenge ausmacht, und weil das Aurirhodanid nur in geringer Menge vorhanden ist.

Das Normalpotential Gold-Aurorhodanid. Die soeben beschriebenen Messungen haben uns gezeigt, dass das Potential einer Goldelektrode in Aurorhodanid nach der Formel

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[AuRh_2^-]}{[Rh^-]^2}$$

mit der Zusammensetzung der Lösung variiert. Da indessen nur Messungen von Gold-Aurorhodanid-Elektroden gegeneinander ausgeführt wurden, können wir aus diesen

¹⁾ Vergleich später Seite 28.

Messungen ${}_0E$, das Normalpotential Gold-Aurorhodanid, nicht bestimmen. Um diese Lücke auszufüllen, haben wir auch einige Messungen von Gold-Aurorhodanid-Elektroden gegen Kalomel-Elektroden ausgeführt. Bei diesen Messungen wurde das Gold in Form von mit Natriumhydroxyd neutralisiertem Wasserstoffaurichlorid zugesetzt und mit Natriumsulfit genau reduziert. Tabelle 7 enthält die Resultate unserer Messungen.

Tabelle 7.

Potential von Ketten: $Au \text{Aurolösung} \text{gesätt. } KCl 0,1 \text{ m } KCl, HgCl Hg.$						
Aurolösung		Temp.	$[Rh^-]$	E	E'	${}_0E$
0,004 m Au^I , 0,4 m $NaRh$, 1 m HCl		20°	0,392	0,2423	0,2583	0,3503
0,004 m —, 0,2 m —, 1 m —		20°	0,192	0,2787	0,2947	0,3507
0,002 m —, 0,4 m —, 1 m —		20°	0,396	0,2287	0,2447	0,3548
Mittel:						0,352

In der Tabelle sind zuerst die Zusammensetzungen und die Temperaturen der Lösungen angegeben. Dann folgen die Rhodanionenkonzentrationen der Lösungen, $[Rh^-]$; sie sind berechnet aus den angewandten Mengen von Natriumrhodanid, indem für jedes Goldatom zwei Rhodanradikale abgezogen worden sind. E ist das gemessene Potential in Volt, E' ist das für das Diffusionspotential korrigierte Potential; nach der HENDERSON'Schen Formel¹⁾ findet man für das Diffusionspotential zwischen 1 molarer Salzsäure und gesättigter Kaliumchloridlösung den Wert 0,016 Volt; die Anwesenheit vom Natriumrhodanid und den anderen Bestandteilen der Lösungen kann diesen Wert nur unwesentlich ändern, und E' ist daher überall aus E durch Addition von 0,016 berechnet. ${}_0E$ ist das aus E' berechnete Normalpotential Gold-Aurorhodanid; es ist berechnet nach der folgenden Formel:

$$E' = {}_0E + \frac{RT}{F} \ln \frac{[AuRh_2^-]}{[Rh^-]^2}.$$

Für $[AuRh_2^-]$ ist die gesamte Goldkonzentration benutzt und für $[Rh^-]$ die in der Tabelle angegebene Zahl. Das Mittel aller Werte des Normalpotentials ist +0,352 Volt. Wenn man für das Potential der 0,1 normalen Kalomel-Elektroden gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode den Wert +0,337 Volt benutzt, erhält man für das Normalpotential Gold-Aurorhodanid, gemessen gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode:

$${}_0E_h = +0,689 \text{ Volt}$$

Ehe wir die Bedeutung dieses Wertes diskutieren, wünschen wir noch einige Bemerkungen zu machen, die die Zusammensetzung derjenigen Aurorhodanidlösungen betreffen, in welchen wir eine wohldefinierte Messung von dem Potential Gold-Aurorhodanid erwarten dürfen.

Jede Goldrhodanidlösung, die mit metallischem Golde in Gleichgewicht sein soll, muss sowohl Aurigold wie Aurogold enthalten. Zur Messung von Aurorhodanid-Gold-

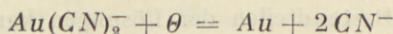
¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908). Vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 59 (1911).

Potentialen ist es notwendig, solche Aurorhodanidlösungen anzuwenden, in welchen die Bildung einer kleinen Menge Aurirhodanid genügt, um die Lösung mit einer Goldoberfläche in Gleichgewicht zu bringen. Sonst zerfällt die Lösung an der Goldelektrode in Gold und Aurirhodanid in einer Ausdehnung, die störend auf die Potentialmessung wirken muss, und wohldefinierte Verhältnisse treten erst ein, wenn die ganze Lösung mit der Goldelektrode in Gleichgewicht gekommen ist, was schwierig zu erreichen sein wird. Nach der Seite 13 aufgestellten Formel für das Aurorhodanid-Aurirhodanid-Gleichgewicht an einer Goldoberfläche:

$$\frac{[AuRh_4^-]}{[AuRh_2^-]} = 33 \cdot \frac{[AuRh_2^-]^2}{[Rh^-]^2}$$

kann man berechnen, dass Gleichgewicht in den von uns angewandten Aurorhodanidlösungen schon erreicht worden ist, wenn 0,1 bis 1% von dem gesamten Goldgehalt als Aurigold vorhanden ist. Es ist deshalb verständlich, dass unsere Messungen durch die Aurirhodanidbildung an der Goldelektrode nicht gestört worden sind.

Die Komplexität des Dirhodanoauroatkomplexes. Mit Hilfe des jetzt bekannten Normalpotentials Gold-Aurorhodanid kann man die Beständigkeit des Aurorhodanidkomplexes mit denjenigen anderer Aurokomplexe vergleichen, für welche die Normalpotentiale bekannt sind. BODLÄNDER¹⁾ hat durch Messung von Goldelektrodenpotentialen in alkalischen Aurocyanidlösungen das Normalpotential für die Reaktion:



zu $-0,611$ bestimmt. Wenn man die Komplexitätskonstante des Aurorhodanids K und die des Aurocyanids K' nennt:

$$K = \frac{[AuRh_2^-]}{[Au^+][Rh^-]^2} \text{ und } K' = \frac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+][CN^-]^2},$$

und wenn ${}_0E$ und ${}_0E'$ die beiden Normalpotentiale bezeichnen, so gilt

$${}_0E - {}_0E' = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'}{K},$$

denn bei Gleichgewicht in einer Lösung müssen das Gold-Aurorhodanid- und das Gold-Aurocyanid-Potential gleich gross sein.

Durch Einsetzen erhält man hieraus:

$$\frac{K'}{K} = 10^{\frac{0,689 - (-0,611)}{0,058}} = 10^{22,4}.$$

Die Komplexitätskonstante des Aurocyanids ist also $10^{22,4}$ mal grösser als die des Aurorhodanids. Trotzdem die Beständigkeit des Cyanids somit weit grösser ist als die

¹⁾ Ber. deut. chem. Ges. **36**, 3933 (1903).

des Rhodanids, kann Rhodanwasserstoff in saurer Lösung doch in nicht unbedeutendem Grade Cyanwasserstoff aus dem Cyanid austreiben; denn in saurer Lösung kommt der schwach saure Charakter des Cyanwasserstoffs stark zur Geltung. Wenn man annimmt, dass Zwischenprodukte, wie $Au(CN)Rh^-$, nicht gebildet werden, kann man leicht die Gleichgewichte berechnen.

Es gilt

$$\frac{K'}{K} = \frac{[Au(CN)_2^-] \cdot [Rh^-]^2}{[AuRh_2] \cdot [CN^-]^2} = 10^{22.4}. \quad (1)$$

In saurer Lösung, genauer bei allen Wasserstoffionenexponenten, die kleiner sind als 9,3, ist das nicht ans Gold gebundene Cyan vorzugsweise als undissoziierter Cyanwasserstoff vorhanden; denn da die Dissoziationskonstante des Cyanwasserstoffs (K_S) gleich $10^{-9.3}$ ist, hat man

$$\frac{[HCN]}{[CN^-]} = \frac{[H^+]}{K_S} = 10^{9.3 - p_H}. \quad (2)$$

Für saure Lösungen ist es daher anschaulicher mit Cyanwasserstoffkonzentrationen statt mit Cyanionenkonzentrationen zu rechnen. Durch Elimination von $[CN^-]$ zwischen (1) und (2) erhält man

$$\frac{[Au(CN)_2^-] \cdot [Rh^-]^2}{[AuRh_2] \cdot [HCN]^2} = 10^{3.8 + 2p_H}. \quad (3)$$

Diese Gleichung zeigt, dass Cyanwasserstoff noch in 1 molarer Wasserstoffionenlösung ($p_H = 0$) Rhodanionen aus ihrem Aurokomplex austreiben wird. Wenn man z. B. zu einer Lösung von Dirhodanoauroat in 1 molarer Salzsäure die äquivalente Menge Cyanwasserstoff zufügt ($2HCN$ pro $AuRh_2^-$), werden ca. 95 % des Rhodans ausgetrieben und durch Cyan ersetzt; denn

$$\text{aus } \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 = 10^{3.8} \text{ folgt } x = 0,95.$$

In Lösungen, die nicht nur stark sauer sind, sondern in welchen auch die Rhodanionen in grossem Überschuss vorhanden sind, wird natürlich der Rhodanokomplex mehr vorherrschen. Da dieses Verhalten für einen folgenden Abschnitt von einem gewissen Interesse sein wird, haben wir nach der Formel (3) den Zustand des Cyanwasserstoffs in verschiedenen sauren, rhodanienhaltigen Aurorhodanidlösungen berechnet.

In 1 m HCl , 0,4 m $NaRh$, 0,003 m Au^I sind bei einem Gehalt von 0,0001 m Cyan 98 % des Cyans als Cyanwasserstoff und nur ca. 2 % als Aurokomplex vorhanden. Wenn der Cyaninhalt 0,001 m beträgt, sind ca. 16 % des Cyans als Aurokomplex vorhanden.

In 0,1 m HCl , 0,4 m $NaRh$, 0,003 m Au^I sind bei einem Cyaninhalt von 0,0001 m 53 % und bei einem Cyaninhalt von 0,001 m 80 % als Aurokomplex vorhanden.

Die Hydrolyse des Dirhodanoauroatkomplexes. Trotz seiner im Vergleich mit dem Aurocyanidkomplex nur geringen Komplexität ist der Aurorhodanidkomplex doch sehr beständig. In Gegenwart von überschüssigen Rhodanionen ist er z. B. so wenig

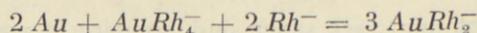
hydrolysiert, dass man ohne Schwierigkeit die freie Säure in einer Aurorhodanidlösung mit Natriumhydroxyd titrieren kann, und zwar nicht nur mit einem Indikator wie Methylorange, der in saurer Lösung umschlägt, sondern auch mit Phenolphthalëin. Beim Umschlagspunkt des Phenolphthalëins, $pH = 9$, ist der Aurorhodanidkomplex also in Gegenwart von überschüssigen Rhodanionen noch nicht merkbar hydrolysiert. Dagegen wird er durch einen Überschuss von freiem Alkali sogleich zersetzt. Der beständigere Aurocyanidkomplex ist bekanntlich so wenig hydrolysiert, dass er nicht einmal in stark alkalischer Lösung zersetzt wird. Ohne einen Überschuss von Rhodanionen ist der Aurorhodanidkomplex nur wenig beständig; wenn man z. B. Kaliumaurorhodanid in reinem Wasser löst, wird es schnell teilweise zersetzt.

Experimentelles. 5 cm^3 $0,5 \text{ m } HAuCl_4$ wurden mit $2 \text{ g } NaRh$ versetzt, mit konzentriertem Natriumsulfit entfärbt und mit 1 m Natronlauge titriert; mit Methylorange wurden dabei $7,45 \text{ cm}^3$ und mit Phenolphthalëin $7,50 \text{ cm}^3$ verbraucht. Nach der folgenden Gleichung, $HAuCl_4 + 2 NaRh + Na_2SO_3 + 3 NaOH = NaAuRh_2 + 4 NaCl + Na_2SO_4 + 2 H_2O$, berechnet man einen Verbrauch von $7,50 \text{ cm}^3$.

IV. Zusammensetzung und Komplexität des Aurirhodanidkomplexes.

Über die Schwierigkeiten bei der direkten Messung von Aurirhodanid-Gold-Potentialen. Es liegt nahe, die Zusammensetzung und Komplexität des Aurirhodanidkomplexes durch direkte Messung von Goldelektrodepotentialen in Aurirhodanidlösungen bestimmen zu wollen.

Diese Messung lässt sich aber nur schwierig durchführen. Die meisten Aurirhodanidlösungen wirken nämlich nach dem Reaktionschema



stark lösend auf eine Goldelektrode, und erst wenn eine grosse Menge Aurorhodanid in der Lösung gebildet worden ist, tritt Gleichgewicht ein. Diese goldlösende Fähigkeit lässt sich leicht durch Wägen von dünnem Goldblech verfolgen oder durch Einhängen von schwach vergoldeten Platindrähten demonstrieren.

Solange die Lösung nicht mit Gold in Gleichgewicht ist, werden die drei Potentiale, Auri-Auro, Auro-Gold, Auri-Gold, in der Lösung verschieden sein, und das mit einer Goldelektrode gemessene Potential wird ein Mittelding zwischen diesen Potentialen sein.

Nur wenn die Aurirhodanidlösung eine solche Zusammensetzung besitzt, dass die Bildung einer ganz kleinen Menge von Aurorhodanid, z. B. 1% , genügt, um die Lösung mit Gold in Gleichgewicht zu bringen, wird man durch Eintauchen einer Goldelektrode in die Lösung das Aurirhodanid-Gold-Potential direkt messen können. Die Kurve in Figur 2, Seite 14, ergibt als die hierfür notwendige Bedingung, dass die Rhodanionen-

konzentration nur ca. 1 % der Goldkonzentration betragen darf. Mit solchen Lösungen zu arbeiten, ist aber recht unmöglich: Erstens geht die Autoreduktion wegen der kleinen Rhodanionenkonzentration sehr schnell vonstatten, zweitens ist in einer solchen Lösung die Rhodanionenkonzentration nicht genau zu bestimmen, und drittens wird die Rhodanionenkonzentration wegen der Bildung von Rhodanionen bei der Autoreduktion durch eine ganz geringe Autoreduktion sehr stark geändert.

Die Messung des Aurirhodanid-Aurorhodanid-Potentials. Um die Zusammensetzung und Komplexität des Aurirhodanids zu bestimmen, haben wir das Auri-Auro-Potential in Mischungen von Aurirhodanid und Aurorhodanid gemessen.

Ein Platinblech, das in eine gemischte Lösung von Aurorhodanid und Aurirhodanid eintaucht, besitzt ein recht wohl definiertes Potential, und eine nähere Untersuchung hat uns gezeigt, dass die potentialbestimmende Reaktion in einer solchen Lösung der reversible Übergang zwischen Aurorhodanid und Aurirhodanid ist, indem das Platin als unangreifbare Elektrode wirkt.

Die Messung dieses Potentials bietet viel Interesse dar. Erstens können wir aus seiner Änderung mit der Zusammensetzung der Lösung die Formel des Rhodanoauriatkomplexes bestimmen. Zweitens können wir aus seiner absoluten Grösse, wenn das Normalpotential Aurorhodanid-Gold bekannt ist, das Gleichgewichtsverhältnis zwischen Aurorhodanid und Aurirhodanid an einer Goldoberfläche berechnen. Drittens können wir daraus das nicht direkt messbare Potential Aurirhodanid-Gold berechnen und dadurch ein Mass für die Komplexität des Aurirhodanids erhalten. Endlich können wir, wenn wir dieses Potential kennen, aus dem Potential einer Platinelektrode in einer unbekanntem Goldrhodanidlösung das Verhältnis zwischen Auro- und Aurirhodanid in der Lösung berechnen.

Bei allen unseren Messungen wurden die Goldlösungen aus 2 molarer Salzsäure, 1 molarem Natriumrhodanid und 0,04 molarem Wasserstoffaurichlorid dargestellt. Zuerst wurde nur so viel Gold zugesetzt, als Aurorhodanid in der Lösung gewünscht wurde, dann wurde die Lösung mit Natriumsulfit genau entfärbt, darauf wurde wieder Goldlösung zugesetzt, so dass die Lösung den gewünschten Inhalt von Aurirhodanid erhielt, und endlich wurde mit Wasser auf 50 cm³ verdünnt. Die Potentiale wurden gegen eine 0,1 normale Kalomelektrode gemessen unter Einschaltung einer gesättigten Kaliumchloridlösung, um das Diffusionspotential zu vermindern. Die Potentialmessungen wurden mit einem Kompensationsapparat von WOLFF, Berlin, einem empfindlichen Spiegelgalvanometer von SIEMENS und HALSKE und einem WESTON-Normalelement ausgeführt.

Bei den ersten Messungen wurde als unangreifbare Elektrode ein in ein Glasrohr eingeschmolzener, mit Kaliumcyanid gereinigter, blanker Platindraht benutzt. Die mit ihm gemessenen Potentialwerte zeigten sich konstant und waren sowohl unempfindlich gegen Schütteln wie wenig polarisierbar. Sie sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Als wir später einige von den Messungen wiederholen wollten, war es unmöglich, mit blanken Platindrähten gute Messungen zu erhalten, und wir erhielten erst gut reproduzierbare Messungen, als wir dazu übergingen, die Platindrähte zu platinieren. Aus Gründen, die wir uns nicht erklären können, erhielten wir bei allen diesen neueren Messungen Potentiale, die ungefähr 15 Millivolt höher waren als die älteren; auch Messungen mit blanken Platindrähten waren so viel höher als die früheren. In Tabelle 9 sind eine Reihe von den neueren Messungen

zusammengestellt. Bei den Wiederholungen sind die Messungen zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Elektroden und Goldlösungen ausgeführt.

Tabelle 8.

Potential von Ketten: Pt | Goldlösung | gesätt. KCl | 0,1 m KCl, HgCl | Hg
bei ca. 22,5°. 1. Serie (ungenau).

Nr.	Goldlösung							[Rh]	E	ΔE	E'	${}_0E$
1	0,002 m Au ^{III}	0,002 m Au ^I	0,1 m NaRh	1 m HCl			0,088	0,3410	-0,0005	0,3570	0,2951	
2	0,002	0,002	0,1	1			—	0,3375		0,3535	0,2916	
3	0,002	0,002	0,2	1			0,188	0,3217	-0,0003	0,3377	0,2946	
4	0,002	0,002	0,4	1			0,388	0,2971	-0,0001	0,3131	0,2890	
5	0,004	0,004	0,1	1			0,076	0,3421	-0,0004	0,3581	0,2926	
6	0,002	0,006	0,2	1			0,180	0,3094	-0,0002	0,3254	0,2958	
7	0,004	0,004	0,2	1			0,176	0,3200	-0,0000	0,3360	0,2918	
8	0,006	0,002	0,2	1			0,172	0,3365	-0,0012	0,3525	0,2937	

Mittel: 0,2930

Tabelle 9.

Potential von Ketten: Pt | Goldlösung | gesätt. KCl | 0,1 m KCl, HgCl | Hg

1) Bei 18°:

Goldlösung							[Rh ⁻]	E	ΔE	E'	E_0
0,002 m Au ^{III}	0,002 m Au ^I	0,1 m NaRh	1 m HCl			0,088	0,3557	-0,0004	0,3717	0,3108	
							0,3343	-0,0002	0,3503	0,3085	
							0,3346	-0,0001	0,3506	0,3088	
0,002	0,002	0,2	1			0,188	0,3347	-0,0008	0,3507	0,3089	
							0,3344	-0,0010	0,3504	0,3086	
							0,3348	-0,0010	0,3508	0,3090	
0,004	0,004	0,2	1			0,176	0,3338	-0,0004	0,3498	0,3063	

Mittel: 0,3086

2) Bei 8,5°:

0,002 m Au ^{III}	0,002 m Au ^I	0,2 m NaRh	1 m HCl			0,188	0,3312		0,3472	0,3067
							0,3306		0,3466	0,3061

Mittel: 0,3064

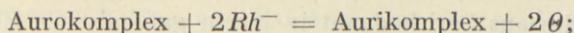
Bei der Angabe der Zusammensetzung der Lösungen bedeutet Au^{III} Aurigold und Au^I Aurogold. [Rh⁻] bezeichnet die Rhodanionenkonzentration der Lösungen; sie ist berechnet aus der angewandten Menge Natriumrhodanid unter der Annahme, dass das Aurigold als Tetrarhodanokomplex und das Aurogold als Dirhodanokomplex vorhanden ist. E ist das einige Minuten nach der Darstellung der Lösung gemessene Potential, und ΔE ist die Änderung des Potentials in den nächsten 10 Minuten. E' ist das für das Diffusionspotential korrigierte Potential und ist berechnet aus E durch Addition von 0,0160¹⁾. ${}_0E$ ist endlich das nach der folgenden Formel berechnete Normalpotential:

$${}_0E = E' - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Au^{III}]}{[Au^I] \cdot [Rh^-]^2}$$

Die Zusammensetzung des Aurirhodanidkomplexes. Die Werte, die in den Tabellen 8 und 9 für das Normalpotential berechnet sind, weisen innerhalb jeder Messungs-

1) Vgl. Seite 27.

reihe eine gute Übereinstimmung auf. Wir können daraus schliessen, dass die potentialbestimmende Reaktion die folgende sein muss:



denn nur diese Reaktion führt zu der bei der Berechnung des Normalpotentials benutzten Formel. Da der Aurokomplex $AuRh_2^-$ ist, muss folglich der Aurikomplex $AuRh_4^-$ sein.

Um einen Begriff von der Genauigkeit zu geben, mit welcher man auf die Formel $AuRh_4^-$ schliessen darf, kann Folgendes angeführt werden. Wenn E_1 und E_2 die bei einer bestimmten Goldkonzentration bei zwei verschiedenen Rhodanionenkonzentrationen gefundenen Potentiale sind, kann man nach einer Formel, die den früher benutzten¹⁾ BODLÄNDER'schen analog ist, berechnen, wie viel Rhodanradikale der Aurikomplex mehr enthält als der Aurokomplex. Wenn diese Zahl n genannt wird, gilt nämlich:

$$n = \frac{E_2' - E_1}{(RT:2F)(\ln[Rh^-]_1 - \ln[Rh^-]_2)}$$

Wenn man aus Tabelle 8 das Mittel von Versuch 1 und 2 nimmt und mit Versuch 3 kombiniert, findet man $n = 1,82$; wenn man mit Versuch 4 kombiniert, findet man $n = 2,23$; und wenn endlich Versuch 5 mit 7 kombiniert wird, erhält man 2,07.

Wenn man eine saure, aurirhodanidhaltige Lösung mit Äther ausschüttelt, nimmt die Ätherschicht eine stark rotbraune Farbe an, und die wässrige Schicht wird vollständig entfärbt. Die roten Rhodanoaurikomplexe lassen sich also mit Äther vollständig extrahieren. Es liegt nahe, zu versuchen, die Zusammensetzung der roten Komplexe durch Ätherextraktion zu bestimmen; eine solche Bestimmung lässt sich indessen nur schwierig durchführen, weil Rhodanwasserstoff auch durch Äther ausgeschüttelt wird.

Wenn man die Ätherschicht mit säurehaltigem Wasser wäscht, kann man zwar den Rhodanwasserstoff entfernen; gleichzeitig wird aber durch Dissoziation oder Autoreduktion neuer Rhodanwasserstoff gebildet; wenn man das Waschen fortsetzt, fängt zuletzt eine tiefgreifende Zersetzung an, und die Ätherschicht wird getrübt. In der Ätherschicht ist die Zahl der Rhodangruppen pro Goldatom dann gewöhnlich bis unter drei gesunken, aber trotzdem ergibt das Waschwasser immer Rhodanreaktion mit Ferrisalz.

Das Normalpotential Aurorhodanid-Aurirhodanid. Für das Normalpotential findet man als Mittel aus unseren ersten Versuchen 0,2930 Volt, während das Mittel aus allen unseren späteren Versuchen 0,3086 ist. Da letzterer Wert zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Elektroden immer wieder gefunden worden ist, muss er als der richtigere betrachtet werden. Wir werden im Folgenden mit dem Werte 0,308 rechnen. Wenn dieser Wert durch Addition von 0,337 von der Zehntelnormal-Kalomelektrode auf die Normal-Wasserstoffelektrode umgerechnet wird, erhält man ${}_0E_h = 0,645$. Für die Reaktion $J_2(\text{fest}) + 2\theta = 2J^-$ ist das Normalpotential ${}_0E_h = 0,54$, und für die Reaktion $Br_2(\text{flüssig}) + 2\theta = 2Br^-$ ist das Normalpotential ${}_0E_h = 1,09$. Das Aurirhodanid ist hiernach als Oxydationsmittel etwas stärker als Jod, aber viel schwächer als Brom.

¹⁾ Seite 24.

Die Berechnung des Aurirhodanid-Gold-Potentials. Aus den zwei Normalpotentialen Aurirhodanid-Aurorhodanid und Aurorhodanid-Gold kann man das Normalpotential Aurirhodanid-Gold berechnen; denn die elektrische Energie, die man reversibel durch Abscheidung des Goldes aus Aurirhodanid in einem galvanischen Element erhält, muss der Summe der elektrischen Energien gleich sein, die man erhält, wenn man reversibel in galvanischen Elementen erst das Aurirhodanid in Aurorhodanid und danach das Aurorhodanid in Gold umwandelt. Wenn man die Potentiale der drei Prozesse in derselben Lösung mit $E(AuRh_4^-, Au)$, $E(AuRh_4^-, AuRh_2^-)$, $E(AuRh_2^-, Au)$ bezeichnet, muss daher gelten:

$$3E(AuRh_4^-, Au) = 2E(AuRh_4^-, AuRh_2^-) + E(AuRh_2^-, Au)^1).$$

Wenn man diese Gleichung auf eine Lösung anwendet, die in betreff der verschiedenen Ionenarten 1 molar ist, werden die E -Werte zu den Normalpotentialen, und man erhält deshalb für das Normalpotential Aurirhodanid-Gold:

$$3 {}_0E_h = 2 \cdot 0,645 + 0,689; \quad {}_0E_h = 0,660.$$

Die Komplexität des Aurirhodanids. Mit Hilfe des jetzt bekannten Normalpotentials Gold-Aurirhodanid können wir die Komplexität des Tetrarhodanoauriatkomplexes mit denjenigen anderer Aurikomplexe vergleichen, für welche die Normalpotentiale bekannt sind. Da bisher keine solche Normalpotentiale bekannt waren, haben wir das Normalpotential Gold-Tetrachloroauriatkomplex bestimmt; es ist gleich 1,001²⁾. Wenn man die beiden Komplexitätskonstanten K und K' nennt,

$$K = \frac{[AuRh_4^-]}{[Au^{+++}] \cdot [Rh^-]^4}, \quad K' = \frac{[AuCl_4^-]}{[Au^{+++}] \cdot [Cl^-]^4},$$

und wenn ${}_0E$ und ${}_0E'$ die beiden Normalpotentiale bezeichnen, so gilt:

$${}_0E - {}_0E' = \frac{RT}{3F} \ln \frac{K'}{K},$$

da bei Gleichgewicht in einer chloridhaltigen und rhodanidhaltigen Aurilösung das Gold-Aurichlorid-Potential und das Gold-Aurirhodanid-Potential gleich gross sein müssen.

Durch Einsetzen erhält man hieraus:

$$\frac{K'}{K} = 10^{\frac{1,001 - 0,660}{0,0193}} = 10^{17,67}.$$

Die Komplexitätskonstante des Tetrarhodanoauriatkomplexes ist also ca. $10^{17,7}$ mal grösser als die des Tetrachloroauriatkomplexes.

¹⁾ Die LUTHER'sche Regel. Vgl. LUTHER, Zeitschr. physik. Chem. **34**, 488 (1900); **36**, 385 (1901).

²⁾ Vgl. den Anhang dieser Abhandlung.

V. Die Dissoziation des Aurirhodanids in Aurorhodanid und freies Rhodan.

Nachdem wir gefunden hatten, dass das Auri-Auro-Potential in einer Goldrhodanidlösung an einer Platinelektrode sich schnell einstellt, lag es nahe, die Autoreduktion in einer Aurirhodanidlösung durch Potentialmessungen mit Platinelektroden zu verfolgen. Die Ausführung von solchen Messungen führte uns zur Entdeckung einer unerwarteten Dissoziation von Aurirhodanid in Aurorhodanid und Rhodan.

Messungen von Platinelektrodenpotentialen in Aurirhodanidlösungen. Die Messungen wurden in ähnlicher Weise wie die im vorigen Abschnitt besprochenen ausgeführt. Die gewonnenen Resultate sind in den Tabellen 10 und 11 enthalten. In den Tabellen bedeutet E das Potential, das schnell (1 bis 3 Minuten) nach der Darstellung der Goldlösung gefunden wurde. Ausserdem sind einige Angaben über die zeitliche Änderung des Potentials mitgeteilt.

Tabelle 10.

Potential von Ketten: (Pt blank) | Aurirhodanid | gesätt. KCl | 0,1 m KCl , $HgCl$ | Hg bei 21,5°.

Aurirhodanidlösung	E	Abnahme von E	
		in 10 Min.	in 60 Min.
0,004 m $HAuCl_4$, 0,4 m $NaRh$, 1 m HCl	0,3260	0,0006	0,0013
0,002 — 0,4 — 1 —	0,3230		0,0052
0,004 — 0,2 — 1 —	0,3450	0,0007	
0,002 — 0,2 — 1 —	0,3362	0,0014	

Anm. Gleichzeitig wurde mit derselben Apparatur das Normalpotential Aurirhodanid-Aurorhodanid zu 0,2930 gegen die Dezinormal-Kalomelektrode bestimmt.

Tabelle 11.

Potential von Ketten: (Pt platinirt) | Aurirhodanid | gesätt. KCl | 0,1 m KCl , $HgCl$ | Hg bei 18°.

Aurirhodanidlösung	E	Abnahme von E		
		in 10 Min.	in 75 Min.	in 150 Min.
0,004 m $HAuCl_4$, 0,2 m $NaRh$, 1 m HCl	0,3625	0,0012		0,0090
0,002 — 0,2 — 1 —	0,3584	0,0010		0,0020
0,001 — 0,2 — 1 —	0,3542		0,0083	
0,002 — 0,2 — 0,2 —	0,368 ¹⁾	0,015		
0,002 — 0,1 — 1 —	0,3771	0,0041		

Anm. Gleichzeitig wurde mit derselben Apparatur das Normalpotential Aurirhodanid-Aurorhodanid zu 0,3086 gegen die Dezinormal-Kalomelektrode bestimmt.

Aus den Potentialmessungen in den Tabellen 10 und 11 haben wir die Aurorhodanidkonzentrationen in den verschiedenen Aurirhodanidlösungen berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen sind in den Tabellen 12 und 13 mitgeteilt.

Zuerst sind die gemessenen Potentiale für das Diffusionspotential korrigiert. Die nach der HENDERSON'schen Formel²⁾ berechneten Werte des Diffusionspotentials sind in den Tabellen angegeben. Aus E' , dem korrigierten Potential, ist dann das Verhältnis zwischen Aurirhodanid und Aurorhodanid nach der folgenden Gleichung berechnet:

¹⁾ Dieser Wert ist wegen der schnellen Abnahme des Potentials ein auf die Zeit 0 extrapolierter Wert.

²⁾ Vgl. Seite 27 dieser Abhandlung.

$$E' = {}_0E + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[AuRh_4^-]}{[AuRh_2^-] \cdot [Rh^-]^2}$$

Für ${}_0E$, das Normalpotential Aurorhodanid-Aurirhodanid, sind die in den Anmerkungen zu den Tabellen 10 und 11 mitgeteilten Werte angewandt. Zuletzt ist der Dissoziationsgrad des Aurirhodanids, α , nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{[AuRh_4^-]}{[AuRh_2^-]}$$

Tabelle 12.

Der Dissoziationsgrad des Aurirhodanids, elektrometrisch bestimmt.
Berechnet aus der 1. Messungsreihe (mit blanker Platinelektrode und bei 21,5°).

Zusammensetzung der Lösung	Dif. pot.	[Rh ⁻]	Aurorhodanidgehalt (100 α)		
			sogleich	nach 10 Min.	nach 60 Min.
0,004 m <i>HAuCl₄</i> , 0,4 m <i>NaRh</i> , 1 m <i>HCl</i>	-0,016	0,384	12,4 ‰	12,9 ‰	13,6 ‰
0,002 — 0,4 — 1 —	-0,016	0,392	14,7 —	... —	20,6 —
0,004 — 0,2 — 1 —	-0,016	0,184	11,9 —	12,5 —	... —
0,002 — 0,2 — 1 —	-0,016	0,192	20,5 —	23,9 —	... —

Tabelle 13.

Der Dissoziationsgrad des Aurirhodanids, elektrometrisch bestimmt.
Berechnet aus der 2. Messungsreihe (mit platinierter Platinelektrode und bei 18°).

Zusammensetzung der Lösung	Dif. pot.	[Rh ⁻]	Aurorhodanidgehalt (100 α)		
			sogleich	nach 10 Min.	nach 150 Min.
0,004 m <i>HAuCl₄</i> , 0,2 m <i>NaRh</i> , 1 m <i>HCl</i>	-0,016	0,186	9,9 ‰	10,7 ‰	18,3 ‰
0,002 — 0,2 — 1 —	-0,016	0,192	12,6 —	13,3 —	26,3 —
0,001 — 0,2 — 1 —	-0,016	0,196	16,1 —	... —	... —
0,002 — 0,2 — 0,2 —	-0,007	0,192	12,4 —	31,0 —	... —
0,002 — 0,1 — 1 —	-0,016	0,092	12,4 —	16,4 —	... —

Wir sehen aus den Tabellen 12 und 13, dass Aurirhodanidlösungen gleich nach ihrer Darstellung eine recht bedeutende Menge Aurogold enthalten, und dass die Menge von Aurorhodanid nur langsam grösser wird. Diese Resultate stimmen anscheinend gar nicht mit den Resultaten überein, die man durch Sulfittitrierungen erhält; denn danach scheint in den drei Minuten alten Lösungen noch alles Gold als Aurirhodanid vorhanden zu sein (vgl. die später beschriebenen, zur Kontrolle der Sulfittitrierung ausgeführten Titrierungen). Wir können daraus schliessen, dass das in den frischen Aurirhodanidlösungen elektrometrisch nachgewiesene Aurorhodanid wahrscheinlicherweise durch einen umkehrbaren Dissoziationsprozess entstanden sein muss; in diesem Falle wird im Laufe der Sulfittitrierung das durch die Dissoziation gebildete Aurorhodanid in Aurirhodanid zurückgewandelt werden, und es ist deshalb verständlich, dass alles Gold als Aurirhodanid titriert wird. Das sogleich gebildete Aurorhodanid kann nicht durch Autoreduktion gebildet sein, denn dieser Vorgang ist bekanntlich nicht reversibel. Schon die Beobachtung, dass 10 bis 20 % Aurorhodanid momentan gebildet werden, und dass eine weitere Menge Aurorhodanid nur langsam gebildet wird, deutet übrigens darauf, dass ein sich schnell einstellendes Dissoziationsgleichgewicht über die langsame, irreversible Autoreduktion gelagert hat. Um die Richtigkeit dieser Dissoziationshypothese zu prüfen, haben wir eine Reihe von Messungen über die Farbenintensität von Aurirhodanidlösungen ohne und mit Aurorhodanidzusatz ausgeführt.

Spektrophotometrische Untersuchungen über die Farbe von Aurirhodanidlösungen. Um für die Farbe des Aurirhodanids ein Mass zu erhalten, haben wir den molaren Extinktionskoeffizienten des Goldes in Aurirhodanidlösungen für die Wellenlänge 578 $\mu\mu$ bestimmt. Der molare Extinktionskoeffizient, mEk , ist in folgender Weise definiert:

$$mEk = \frac{\log(I_0 : I)}{l \cdot C},$$

wo l die Schichtdicke in Zentimetern, C die molare Konzentration des Goldes, I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes und I die Intensität des austretenden Lichtes ist.

Die Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten wurde mit einem KÖNIG-MARTENS'schen Spektrophotometer von SCHMIDT und HAENSCH ausgeführt. Der Apparat war mit RUTHERFORDPRISME versehen, und als Lichtquelle wurde eine Quarz-Quecksilberlampe benutzt. Die Absorption des Aurirhodanids wächst stark gegen das violette Ende des Spektrums. Bei 546 $\mu\mu$ (der grünen Quecksilberlinie) ist der molare Extinktionskoeffizient ca. 2,6mal grösser als bei 578 $\mu\mu$ (der gelben Linie), und bei 436 $\mu\mu$ (der blauen Linie) ist er fast 10mal grösser. Wir benutzten die Wellenlänge 578 $\mu\mu$, weil die Lösungen, die wir zu messen wünschten, hier bei bequemen Schichtdicken eine Extinktion von passender Grösse besaßen. Die untersuchten Lösungen wurden aus 5 m Salzsäure, 1,4 m Natriumrhodanid, Wasser und 0,05 m Wasserstoffaurichlorid zusammengemischt. Einzelne Lösungen wurden doch aus 2 m Natriumrhodanid dargestellt und die konzentriertesten durch Abwägen von festem Natriumrhodanid. Wenn die Lösung ausser Aurirhodanid auch Aurorhodanid enthalten sollte, wurde das Wasserstoffaurichlorid in zwei Portionen zugesetzt, und die erste Portion wurde sorgfältig mit der eben notwendigen Menge von Natriumsulfit reduziert, ehe die zweite zugesetzt wurde. Das Alter der Lösungen wurde vom letzten Zusatz von Wasserstoffaurichlorid an gerechnet. Die Konzentration des mit Sulfit reduzierten Goldchlorids wird als Au^I und die Konzentration des nicht reduzierten als Au^{III} angegeben. In den folgenden Tabellen ist das experimentelle Material zusammengestellt.

Tabelle 14.

1 m HCl, 0,28 m NaRh.

0,002 m Au^{III}		0,002 m Au^{III} 0,005 m Au^I		0,005 m Au^{III}		0,005 m Au^{III} 0,005 m Au^I		0,005 m Au^{III} 0,010 m Au^I	
16°		16°		23°		22,5°		23°	
Alter	mEk	Alter	mEk	Alter	mEk	Alter	mEk	Alter	mEk
0 Min.	(126)	0 Min.	(145)	0 Min.	(131)	0 Min.	(142)	0 Min.	(143)
3 —	126,1	3 —	144,3	3 —	130,0	4,5 —	141,6	4 —	142,2
8,5 —	125,8	36 —	142,5	15 —	127,2	82 —	133,3	16 —	140,8
18 —	125,5	87 —	140,2	35 —	124,8	268 —	123,4	60 —	138,9
40 —	124,6	1230 —	127,6	154 —	115,2	480 —	117,5	129 —	135,9
75 —	122,9	—	—	266 —	110,0	1310 —	102,7	447 —	131,3
126 —	121,1	—	—	1370 —	83,4	—	—	1310 —	(114,5) ¹
1200 —	99,1	—	—	5760 —	18,8	—	—	—	—
Sulfittitrierung:		Sulfittitrierung:							
1210 Min. 73% Au^{III}		1240 Min. 90% Au^{III}							

¹) Die Lösung hatte Nadeln von $NaAuRh_4$ ausgeschieden.

Tabelle 15.

0,002 m Au ^{III}		1 m HCl, 0,14 m NaRh.		0,005 m Au ^{III}		0,005 m Au ^{III}	
20°—18°		18°		21°—18°		18°	
Alter	m Ek	Alter	m Ek	Alter	m Ek	Alter	m Ek
0 Min.	(111)	0 Min.	(126)	0 Min.	(115)	0 Min.	(124)
3 —	107,9	3 —	126,1	3 —	111,7	3 —	123,4
8 —	104,9	17 —	125,5	12,5—	107,5	13 —	122,9
32 —	98,0	32 —	125,6	37,5—	102,0	129 —	121,2
70 —	92,9	153 —	124,7	60 —	98,4	234 —	118,9
105 —	89,7	— —	—	84 —	96,6	— —	—
1240 —	59,9	— —	—	121 —	92,4	— —	—
— —	—	— —	—	159 —	90,6	— —	—
— —	—	— —	—	1220 —	68,8	— —	—
Sulfitfittirung:		Sulfitfittirung:		Sulfitfittirung:		Sulfitfittirung:	
1250 Min. 51 % Au ^{III}		160 Min. 100 % Au ^{III}		1230 Min. 55 % Au ^{III}		240 Min. 98,2 % Au ^{III}	

Tabelle 16.

0,002 m Au ^{III}		1 m HCl, 0,056 m NaRh.		0,005 m Au ^{III}		0,005 m Au ^{III}	
18°		18°		18°		18°	
Alter	m Ek	Alter	m Ek	Alter	m Ek	Alter	m Ek
0 Min.	(99)	0 Min.	(112)	0 Min.	(100)	0 Min.	(109)
3 —	88,4	3 —	111,8	3 —	86,6	3 —	107,6
8 —	80,1	9 —	111,1	7 —	79,4	16 —	102,6
16 —	71,9	82 —	107,4	15 —	71,2	38 —	96,8
25 —	66,7	— —	—	54 —	56,4	1325 —	52,1
36 —	62,6	— —	—	82 —	52,4	— —	—
57 —	55,7	— —	—	1180 —	26,1	— —	—
70 —	53,0	— —	—	— —	—	— —	—
108 —	47,5	— —	—	— —	—	— —	—
143 —	43,7	— —	—	— —	—	— —	—
1196 —	22,9	— —	—	— —	—	— —	—
Sulfitfittirung:		Sulfitfittirung:		Sulfitfittirung:		Sulfitfittirung:	
1200 Min. 24 % Au ^{III}		90 Min. 97 % Au ^{III}		1200 Min. 26 % Au ^{III}		1330 Min. 48 % Au ^{III}	

Tabelle 17.

1 m HCl, 0,028 m NaRh	
0,002 m Au ^{III}	
0,005 m Au ^I	
15°	
Alter	m Ek
0 Min.	(102)
3 —	100,8
13 —	96,8
30 —	91,8
69 —	82,4
99 —	78,0
200 —	63,2
350 —	52,5
2895 —	16,0

Tabelle 18.

1 m HCl, 0,8 m NaRh			
0,002 m Au ^{III}		0,002 m Au ^{III}	
0,005 m Au ^I		0,005 m Au ^I	
16,5°		16,5°	
Alter	m Ek	Alter	m Ek
0 Min.	(167)	0 Min.	(182)
3 —	167,2	3,5—	181,3
9 —	167,0	19 —	179,6 ¹⁾
16 —	166,6	— —	—
66 —	165,6 ¹⁾	— —	—

¹⁾ Die Lösungen wurden schnell unklar und hatten am nächsten Tage einen gelben Niederschlag ausgeschieden.

Tabelle 19.

0,5 m HCl, 0,28 m NaRh		0,005 m Au ^{III}	
22,5°—20°		22,5°—20°	
Alter	m Ek	Alter	m Ek
0 Min.	(130)	0 Min.	(137)
3,5 —	127,1	9,5 —	135,2
21,5 —	120,0	12,5 —	134,8
46 —	114,7	37 —	(131,8)
111 —	105,8	60 —	(125,8)
— —	—	128 —	(113,3) ¹⁾

Tabelle 20.

0,2 m HCl, 0,28 m NaRh		0,005 m Au ^{III}	
16°		16°	
Alter	m Ek	Alter	m Ek
0 Min.	(124)	0 Min.	(135)
2,5 —	119,3	3 —	134,3
6 —	114,4	7 —	133,6
12 —	107,8	16 —	132,8
33 —	96,5	33 —	(129,9)
58 —	89,8	49 —	(125,3)
106 —	80,6 ²⁾	74 —	(119,5)
— —	—	126 —	(107,4) ³⁾

Tabelle 21.

0,2 m HCl, 2 m NaRh	
0,001 m Au ^{III}	
16°	
Alter	m Ek
0 Min.	(219)
3,5 —	218
10 —	217
33 —	214
68 —	214
145 —	209 ³⁾

Tabelle 22.

0,2 m HCl, 4 m NaRh	
0,001 m Au ^{III}	
16°	
Alter	m Ek
0 Min.	(282)
4 —	282 ⁴⁾

Die Extinktionswerte für die Zeit Null wurden durch Extrapolation bestimmt und sind deshalb in den Tabellen in Parenthese gesetzt. Die Extrapolation ist doch recht sicher; nur in den rhodanarmen Lösungen ohne Aurorhodanidzusatz schätzen wir, dass die Extrapolation nicht auf 1 % sicher ist. Unter den übrigen Extinktionswerten sind weiter einige in Parenthese gesetzt, für welche wir wissen, bzw. schätzen, dass sie durch Ausscheidung von Natriumaurirhodanid aus der Lösung entestellt sind. Von den untersuchten Lösungen wurden viele nach Abschluss der Extinktionsmessungen sulfittitriert, und die dadurch gewonnenen Resultate sind unten in den Tabellen aufgeführt.

Angenäherte Berechnung des Dissoziationsgrades aus den Farbenmessungen. In Tabelle 23 sind die Anfangswerte des molaren Extinktionskoeffizienten für die wichtigsten untersuchten Lösungen zusammengestellt.

¹⁾ Die Lösung hatte Nadeln von $NaAuRh_4$ ausgeschieden.

²⁾ Die Lösung hatte am nächsten Tage Nadeln von $NaAuRh_4$ ausgeschieden.

³⁾ Die Lösung hatte am nächsten Tage einen gelben Niederschlag ausgeschieden und besass noch eine rotbraune Farbe.

⁴⁾ Die Lösung wurde schnell sehr unklar und hatte am nächsten Tage einen gelben Niederschlag ausgeschieden und war ganz entfärbt.

Tabelle 23.

Anfangswerte für den molaren Extinktionskoeffizienten.

	0,002 m Au ^{III}	0,002 m Au ^{III} 0,005 m Au ^I	0,005 m Au ^{III}	0,005 m Au ^{III} 0,005 m Au ^I	0,005 m Au ^{III} 0,010 m Au ^I
0,056 m NaRh, 1 m HCl	99	112	100	109	...
0,14 — 1 —	111	126	115	124	...
0,28 — 1 —	126	145	131	142	143
0,8 — 1 —	167	182
0,28 — 0,5 —	130	137	...
0,28 — 0,2 —	124	135	...

Die Tabelle zeigt, dass die Farbe des Aurirhodanids in einer Lösung ohne Aurorhodanid immer kleiner ist als in derselben Lösung mit Aurorhodanid. Da das Aurorhodanid selbst ohne Farbe ist, dürfen wir hierin eine wertvolle Stütze für die Hypothese sehen, nach welcher Aurirhodanid teilweise zu Aurorhodanid dissoziiert ist. Der Zusatz von Aurorhodanid verstärkt die Farbe, indem er die Dissoziation des Aurirhodanids zurückdrängt. Ein Zusatz von 0,005 molarem Aurorhodanid genügt augenscheinlich zur fast vollständigen Zurückdrängung der Dissoziation; denn ein weiterer Zusatz von 0,005 molarem Aurorhodanid hat nur einen geringen Einfluss. Wenn man annimmt, dass 0,005 molares Aurorhodanid die Dissoziation vollständig zurückdrängt, kann man aus den Extinktionsmessungen die Dissoziation des Aurirhodanids nach der folgenden Formel berechnen:

$$a = \frac{mEk_1 - mEk_2}{mEk_1} \cdot 100.$$

Hier bedeutet a Dissoziationsgrad in Prozent, und mEk_1 und mEk_2 sind die Extinktionskoeffizienten der Lösung bzw. mit und ohne Aurorhodanid. In Tabelle 24 sind die nach dieser Formel berechneten Dissoziationsgrade angegeben.

Tabelle 24.

Die Dissoziation des Aurirhodanids, spektrophotometrisch bestimmt. 1. Annäherung.

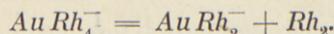
	0,002 m Au ^{III}	0,005 m Au ^{III}
0,056 m NaRh, 1 m HCl	11,6 %	8,2 %
0,14 — 1 —	11,9 -	7,3 -
0,28 — 1 —	13,1 -	7,7 -
0,28 — 0,5 —	... -	5,1 -
0,28 — 0,2 —	... -	8,1 -
0,8 — 1 —	(8,2 -)	... -
Mittelwerte:	12,2 %	7,2 %

Die Tabelle zeigt, dass die Dissoziation des Aurirhodanids von dem Rhodanionengehalt und von dem Wasserstoffionengehalt recht unabhängig ist. Nur wenn der Rhodanionengehalt bis 0,8 steigt, macht sich eine abnehmende Dissoziation bemerkbar; sie steht damit in Verbindung, dass in dieser Lösung das Aurirhodanid ausser als Tetrarhodanokomplex auch als Penta- und Hexarhodanokomplex vorhanden ist (vgl. später). Dagegen ändert sich der Dissoziationsgrad stark mit der Aurirhodanidkonzentration, und zwar ungefähr nach dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz:

$$C \cdot \frac{a^2}{1-a} = K.$$

In 0,002 molaren Aurirhodanidlösungen war die Dissoziation durchschnittlich 12,2 % (den Versuch mit 0,8 m $NaRh$ nicht mitgerechnet). Daraus berechnet sich die Dissoziation einer 0,005 molaren Lösung nach dem Verdünnungsgesetz zu 7,9 %, während im Mittel 7,2 % gefunden wurden.

Bestimmung der Dissoziationsprodukte. Aus den für den Dissoziationsgrad gefundenen Gesetzmässigkeiten können wir den wichtigen Schluss ziehen, dass das zweite Dissoziationsprodukt des Aurirhodanids das freie Dirhodan sein muss (oder eventuell ein Hydrat davon), und dass die Dissoziation also nach der folgenden Gleichung vor sich geht:



Da die Dissoziation von der Rhodanionen- und der Wasserstoffionenkonzentration nämlich nicht beeinflusst wird, können Rhodanionen und Wasserstoffionen bei dem Dissoziationsprozess weder gebildet noch verbraucht werden, und da die Dissoziation dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz folgt, werden bei ihr für jedes dissoziierte Molekül nur zwei neue Moleküle gebildet. Da das zu dissoziierende Molekül $AuRh_4^-$ ist, und da das eine Dissoziationsprodukt $AuRh_2^-$ ist, muss das zweite Dissoziationsprodukt die Formel Rh_2 besitzen. Nur die Möglichkeit liegt noch vor, dass etwas Wasser bei der Dissoziation aufgenommen wird, und dass also ein Hydrat von Dirhodan gebildet wird.

Genaue Berechnung des Dissoziationsgrades. Bei der für Tabelle 24 angewandten Berechnung des Dissoziationsgrades haben wir angenommen, dass 0,005 molares Aurorhodanid die Dissoziation vollständig zurückdrängt, was nicht ganz exakt ist. Wenn man mittels des Verdünnungsgesetzes für die unvollständige Zurückdrängung der Dissoziation durch 0,005 molares Aurorhodanid korrigiert, und wenn man berücksichtigt, dass die aurorhodanidhaltigen Lösungen einen etwas kleineren Gehalt an Rhodanionen besitzen als die entsprechenden aurorhodanidfreien, und dass ihr Extinktionskoeffizient dadurch ein wenig verkleinert wird (siehe Seite 43), erhält man die folgenden exakteren Werte für den Dissoziationsgrad.

Tabelle 25.

Die Dissoziation des Aurirhodanids, spektrophotometrisch bestimmt. 2. Annäherung.

0,056 m $NaRh$, 1 m HCl		0,002 m Au^{III}	0,005 m Au^{III}
0,14	— 1 —	14,2 % (18°)	11,7 % (18°)
0,28	— 1 —	14,4 - (20°)	9,7 - (21°)
0,28	— 0,5 —	14,7 - (16°)	9,4 - (23°)
0,28	— 0,2 —	... -	6,8 - (22,5°)
		... -	9,8 - (16°)
		Mittelwerte: 14,4 %	9,5 %

Aus den in der Tabelle angegebenen Mittelwerten des Dissoziationsgrades berechnet man für die Dissoziationskonstante, K_d , die Werte $0,485 \cdot 10^{-4}$ und $0,498 \cdot 10^{-4}$. Man kann also setzen:

$$K_d = C \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 0,49 \cdot 10^{-4} \text{ bei ca. } 18^\circ.$$

Vergleich der elektrometrisch und der spektrophotometrisch gefundenen Dissoziationsgrade. In Tabelle 26 sind die elektrometrisch bestimmten Dissoziationsgrade (Tabelle 12 und 13, Seite 36) mit denjenigen Dissoziationsgraden zusammengestellt, die man aus dem spektrophotometrisch bestimmten Wert der Dissoziationskonstante $0,49 \cdot 10^{-4}$ berechnet.

Tabelle 26.

Vergleich der elektrometrisch und spektrophotometrisch gefundenen Dissoziationsgrade.

	elektrometrisch		spektrophotometrisch	
	I	II		
0,004 m Au^{III} , 0,4 m $NaRh$, 1 m HCl	12,4 %	...	}	10,5 %
0,004 — 0,2 — 1 —	11,9 -	9,9 %		
0,002 — 0,4 — 1 —	14,7 -	...	}	14,5 -
0,002 — 0,2 — 1 —	20,5 -	12,6 -		
0,002 — 0,1 — 1 —	... -	12,4 -		
0,002 — 0,2 — 0,2 —	... -	12,4 -		
0,001 — 0,2 — 1 —	... -	16,1 -		19,8 -

Die Übereinstimmung ist so gut, wie man in Anbetracht der Genauigkeit der zwei Methoden nur erwarten darf.

VI. Über die Existenz von anderen Aurirhodanid-komplexen neben dem Tetrarhodanoauriatkomplexe.

Die Bildung von Pentarhodanoauriatkomplexen und Hexarhodanoauriatkomplexen bei hohen Rhodanionenkonzentrationen. Aus unseren vielen spektrophotometrischen Messungen, die hauptsächlich zur Bestimmung der Dissoziation des Aurirhodanids in Aurorhodanid und freiem Rhodan ausgeführt wurden, kann man über den Zustand des nicht dissoziierten Aurirhodanids in den Lösungen Schlüsse ziehen. Es wurde früher durch Potentialmessungen in Mischungen von Auri- und Aurorhodanid gezeigt, dass das Aurirhodanid in salzsauren Lösungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 0,4 m Rhodanionen vorzugsweise als Tetrarhodanoauriatkomplex vorhanden ist. Die Potentialmessungen schliessen aber nicht aus, dass kleinere Mengen, z. B. 10 %, in Form von rhodanärmeren oder rhodanreicheren Komplexen vorhanden sind. Wenn solche Komplexe aber in nicht ganz verschwindender Menge vorhanden wären, so müsste die Farbe, d. h. der Extinktionskoeffizient, des Aurirhodanids sich mit der Rhodanionenkonzentration ändern; denn mit der Rhodanionenkonzentration muss sich das Mengenverhältnis zwischen den verschiedenen Komplexen ändern, und es ist ganz unwahrscheinlich, dass ihre Farben nicht verschieden sein sollten. In der Tabelle 27 ist der molare Extinktionskoeffizient des Aurirhodanids für $\lambda = 578 \mu\mu$ für eine Reihe von Lösungen mit wachsender Rhodanionenkonzentration angegeben.

Tabelle 27.

Die Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten des Aurirhodanids mit der Rhodanionenkonzentration.

						Temp.	[Rh ⁻]	<i>mEk</i>
0,002 m Au ^{III} ,	0,005 m Au ^I ,	0,028 m NaRh,	1 m HCl			15°	0,010	102
0,005 —	0,005 —	0,056 —	1 —			18°	0,026	109
0,002 —	0,005 —	0,056 —	1 —			18°	0,038	112
0,005 —	0,005 —	0,14 —	1 —			18°	0,110	124
0,002 —	0,005 —	0,14 —	1 —			18°	0,122	126
0,005 —	0,005 —	0,28 —	1 —			22,5°	0,250	142
0,002 —	0,005 —	0,28 —	1 —			16°	0,262	145
0,002 —	0,005 —	0,8 —	1 —			16,5°	0,782	182
0,001 —	0,000 —	2,0 —	0,2 —			16°	2,0	219
0,001 —	0,000 —	4,0 —	0,2 —			16°	4,0	282

Alle die angewandten Lösungen mit Ausnahme der zwei letzten enthalten 0,005 m Aurorhodanid, und die Dissoziation des Aurirhodanids zu Aurorhodanid und Rhodan ist daher nur in den zwei letzten von Bedeutung. Die angegebenen Werte des molaren Extinktionskoeffizienten gelten für den Zeitpunkt der Darstellung der Lösungen und sind den Tabellen 14—23 entnommen. Die Rhodanionenkonzentrationen, [Rh⁻], sind durch Subtraktion des zur Bildung von Tetrarhodanoauriat und Dirhodanoauroat notwendigen Rhodans von den Konzentrationen des Natriumrhodanids berechnet.

Die Tabelle zeigt, dass der molare Extinktionskoeffizient des Aurirhodanids sich mit der Rhodanionenkonzentration sehr bedeutend ändert, nämlich von 102 bei 0,01 m Rh⁻ bis 282 bei 4,0 m Rh⁻. Das Aurirhodanid ist also in diesen Lösungen nicht in Form eines einzelnen, unveränderlichen Komplexes vorhanden. Wenn man die Änderung des Extinktionskoeffizienten näher studiert, wird man zu dem Resultate geführt, dass der Tetrarhodanokomplex bei steigender Rhodanionenkonzentration immer mehr und mehr in intensiver gefärbte Penta- und Hexarhodanokomplexe umgewandelt wird. In 0,14 molarem Natriumrhodanid ist der Extinktionskoeffizient des Aurirhodanids 125, und durch Steigerung der Rhodanmenge kann man ihn bis auf 282 vergrössern. Diese grosse Steigerung kann nicht durch die Anwesenheit von niedrigeren Rhodanokomplexen in 0,14 molarem Natriumrhodanid erklärt werden, die bei steigender Rhodanionenkonzentration immer vollständiger in Tetrarhodanokomplexe umgewandelt werden. Denn aus den Potentialmessungen wissen wir, dass das Aurirhodanid in 0,14 molarem Natriumrhodanid schon hauptsächlich als Tetrarhodanokomplex vorhanden ist, und selbst wenn wir annehmen, dass 20 % des Goldes in Form von niedrigeren Komplexen vorhanden wären, und dass diese vollständig farblos wären, würden wir höchstens eine Änderung des Extinktionskoeffizienten von 125 bis $125 \cdot \frac{5}{4} = 156$ erhalten, was vollständig ungenügend ist. Wenn wir dagegen annehmen, dass 10 % des Aurirhodanids in 0,14 molarem Natriumrhodanid als stark gefärbte höhere Komplexe vorhanden sind, ist es leicht, die grosse Steigerung des Extinktionskoeffizienten bei steigender Rhodanionenkonzentration zu verstehen; denn die stark gefärbten rhodanreicheren Komplexe müssen bei steigender Rhodanionenkonzentration immer mehr vorherrschen.

Nachweis der Existenz der Penta- und Hexarhodanokomplexe durch Löslichkeitsbestimmungen. Nachdem wir aus unseren Extinktionsmessungen geschlossen hatten, dass Aurirhodanid bei einer Rhodanionenkonzentration von 0,14 m

nachweisbare Mengen von Penta- und Hexarhodanokomplexen enthält, und dass die Menge dieser höheren Komplexe bei einer Rhodanionenkonzentration von 2 m recht bedeutend sein muss, haben wir gesucht, dieses Resultat durch andere Messungen zu bestätigen. Durch einige Löslichkeitsbestimmungen von Natriumaurirhodanid in Lösungen mit verschiedenen Rhodanionenkonzentrationen haben wir diesen Zweck erreicht.

In zwei Lösungen, die mit Natriumaurirhodanid, $NaAuRh_4$, gesättigt sind, und die dieselbe Natriumionenkonzentration besitzen, muss das Tetrarhodanoauriation auch dieselbe Konzentration besitzen. Hierbei ist doch vorausgesetzt, dass die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in den Lösungen dieselben sind; wenn man aber nur dafür sorgt, dass die Lösungen dieselbe Gesamtionenkonzentration besitzen, ist diese Voraussetzung mit guter Annäherung erfüllt. Nun finden wir aber, dass mit steigender Rhodanionenkonzentration die Löslichkeit des Natriumaurirhodanids stark zunimmt, selbst wenn man mit derselben Natriumionen- und bei derselben Gesamtionenkonzentration arbeitet, und man darf daraus schliessen, dass der Tetrarhodanokomplex mit steigender Rhodanionenkonzentration in hohem Masse in höhere Komplexe umgewandelt wird.

In der Tabelle 27 a sind die Resultate einiger solchen Löslichkeitsbestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 27 a.

Löslichkeitsbestimmungen von Natriumaurirhodanid.							[Au ^{III}]
Zusammensetzung der angewandten Mischung							nach Rotieren
0,2 m NaRh,	1,8 m NaCl,	0,2 m HCl,	0,00896 m Au ^{III} ,	0,00448 m Au ^I		0,00030	
0,4 —	1,6 —	0,2 —	0,00448 —	0,00448 —		0,00038	
1,0 —	1,0 —	0,2 —	0,00448 —	0,00448 —		0,00075	
2,0 —	0,0 —	0,2 —	0,00448 —	0,00448 —		0,00178	
0,08 m NaRh,	0,32 m NaCl,	0,2 m HCl,	0,00896 m Au ^{III} ,	0,00448 Au ^I		0,00103	
0,2 —	0,2 —	0,2 —	0,00896 —	0,00448 —		0,00118	
0,4 —	0,0 —	0,2 —	0,00896 —	0,00448 —		0,00156	

Die untersuchten Mischungen wurden aus 4 m Natriumrhodanid, 4 m Natriumchlorid, 2 m Salzsäure und 0,448 m Wasserstoffaurichlorid dargestellt. Der Aurorhodanidgehalt der Lösungen wurde durch Zusatz von Wasserstoffaurichlorid und Entfärbung mit gerade der notwendigen Menge Sulfid erhalten. Die Salzsäure und das Aurorhodanid wurden den Lösungen zugefügt, um die Autoreduktion und die Dissoziation des Aurirhodanids zu vermindern. In allen Mischungen entstand beim Zusatz von Wasserstoffaurichlorid ein Niederschlag von Natriumaurirhodanid. Die Mischungen wurden damit einige Zeit bei 18° rotiert; darauf wurden sie schnell filtriert, und in den Filtraten wurde der Aurirhodanidgehalt sogleich sulfittitriert. Bei den Versuchen wurden Rotationszeiten von 15 Minuten bis 2 Stunden angewandt, ohne dass die Resultate sich mehr als den Versuchsfehlern entsprechend änderten. Die Filtration dauerte einige Minuten, und die Autoreduktion ging in den Filtraten so langsam vor sich, dass Proben, die erst 5 Minuten nach dem Filtrieren titriert wurden, dieselben Resultate wie die sogleich titrierten ergaben. Nach den in Abschnitt VI entwickelten Formeln der Geschwindigkeit der Autoreduktion kann man auch berechnen, dass die

Autoreduktion in den angewandten Lösungen genügend langsam verläuft. Die Sulfititrierungen sind wegen der kleinen Gehalte der Lösungen an Aurirhodanid ziemlich ungenau, und die Unsicherheit der angeführten Zahlen beläuft sich auf mehrere Einheiten in der letzten Dezimale.

Aus den Versuchsergebnissen kann man annäherungsweise die Konzentrationen der höheren Rhodanokomplexe in den Lösungen berechnen. In Tabelle 27 b sind die Ergebnisse unserer Berechnung der Versuche in 2 m Natriumionlösung mitgeteilt. Die angeführten Rhodanionkonzentrationen, $[Rh^-]$, sind unter Berücksichtigung des ans Gold gebundenen Rhodans berechnet. In den zwei verdünntesten Lösungen (1 und 2) ist wahrscheinlich neben dem Tetrakomplex hauptsächlich Pentakomplex vorhanden. Wenn man annimmt, dass nur Tetra- und Pentakomplexe vorhanden sind, kann man die Konzentration des Tetrakomplexes in diesen Lösungen, $[AuRh_4^-]$, nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$\frac{[Au^{III}]_1 - [AuRh_4^-]}{[Au^{III}]_2 - [AuRh_4^-]} = \frac{[Rh^-]_1}{[Rh^-]_2},$$

wo $[Au^{III}]_1$ und $[Au^{III}]_2$ die in 1 und 2 gefundenen Aurirhodanidkonzentrationen sind; denn in diesen gesättigten Lösungen ist die Konzentration des Tetrakomplexes überall dieselbe, und die Konzentration des Pentakomplexes ist der Rhodanionkonzentration proportional. Man findet in dieser Weise für $[AuRh_4^-]$ 0,000257, abgekürzt 0,00025.

Tabelle 27 b.

Nr.	NaRh	$[Rh^-]$	2 m Na ⁺ .				$[Au^{III}]$ berechnet
			$[Au^{III}]$ gefunden	$[AuRh_4^-]$	$[AuRh_5^-]$	$[AuRh_6^{--}]$	
1	0,2 m	0,155	0,00030	0,00025	0,00004	0,00001	0,00030
2	0,4 m	0,377	0,00038	0,00025	0,00009	0,00004	0,00038
3	1,0 m	0,973	0,00075	0,00025	0,00023	0,00026	0,00074
4	2,0 m	1,973	0,00178	0,00025	0,00049	0,00107	0,00181

$$L_{NaAuRh_4} = 0,0005; \quad K_{AuRh_5} = 1,0; \quad K_{AuRh_6} = 1,1.$$

Die Differenzen zwischen $[Au^{III}]$ und 0,00025, d. h. die Gesamtkonzentration der höheren Komplexe, steigen bei den höheren Rhodanionkonzentrationen viel schneller als die Rhodanionkonzentration, und diese Lösungen müssen deshalb eine bedeutende Menge Hexakomplex enthalten. Wenn die Komplexitätskonstanten der Penta- und Hexakomplexe K_{AuRh_5} und K_{AuRh_6} genannt werden,

$$K_{AuRh_5} = \frac{[AuRh_5^-]}{[AuRh_4^-] \cdot [Rh^-]}, \quad K_{AuRh_6} = \frac{[AuRh_6^{--}]}{[AuRh_5^-] \cdot [Rh^-]},$$

gilt für alle vier Lösungen:

$$[Au^{III}] = 0,00025 \cdot (1 + K_{AuRh_5} \cdot [Rh^-] + K_{AuRh_5} \cdot K_{AuRh_6} \cdot [Rh^-]^2).$$

Aus den $[Au^{III}]$ -Werten der 2. und 4. Lösung berechnet man mittels dieser Formel:

$$K_{AuRh_5} = 1,0; \quad K_{AuRh_6} = 1,1.$$

Die mit diesen Konstanten und mit $[AuRh_4^-] = 0,00025$ für $[AuRh_5^{--}]$ und $[AuRh_6^{---}]$ berechneten Werte sind in der Tabelle 27 b angeführt. Durch Summation von $[AuRh_4^-]$, $[AuRh_5^{--}]$ und $[AuRh_6^{---}]$ ergeben sich die ebenfalls angeführten berechneten Werte für $[Au^{III}]$, die mit den gefundenen Werten dieser Grösse ausgezeichnet übereinstimmen.

Die Löslichkeitsbestimmungen in 0,4 m Natriumionenlösung stimmen auch mit den gefundenen Komplexitätskonstanten gut überein, wie man aus Tabelle 27 c sehen kann, wo die Konzentrationen der höheren Komplexe mit diesen Konstanten berechnet sind. Der hier für $[AuRh_4^-]$ angewandte Wert ist 4mal grösser als der früher angewandte; die Natriumionenkonzentration ist ja aber auch hier 5mal kleiner. Das Löslichkeitsprodukt, $L_{NaAuRh_4} = [Na^+] \cdot [AuRh_4^-]$, ist bei 2 m Na^+ 0,0005 und bei 0,4 m Na^+ 0,0004. Der Unterschied ist durch die Verkleinerung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen mit steigender Ionenkonzentration zu erklären.

Tabelle 27 c.

Nr.	NaRh	[Rh ⁻]	0,4 m Na ⁺				
			[Au ^{III}] gefunden	[AuRh ₄ ⁻]	[AuRh ₅ ⁻⁻]	[AuRh ₆ ⁻⁻⁻]	[Au ^{III}] berechnet
5	0,08 m	0,035	0,00103	0,00100	0,00003	0,00000	0,00103
6	0,2 m	0,155	0,00118	0,00100	0,00015	0,00003	0,00118
7	0,4 m	0,373	0,00156	0,00100	0,00037	0,00015	0,00152

$$L_{NaAuRh_4} = 0,0004; \quad K_{AuRh_5} = 1,0; \quad K_{AuRh_6} = 1,1.$$

Vergleich mit den spektrophotometrischen Messungen. Wenn man die Komplexitätskonstanten kennt, kann man die Bruchteile des Aurirhodanids berechnen, die bei einer bestimmten Rhodanionenkonzentration als Tetra-, Penta- und Hexakomplex vorhanden sind. Wir haben diese Bruchteile, x_{AuRh_4} , x_{AuRh_5} , x_{AuRh_6} , für die Rhodanionenkonzentrationen berechnet, für welche wir aus Tabelle 27 die molaren Extinktionskoeffizienten des Aurirhodanids kennen. Die Resultate sind in Tabelle 27 d angeführt. Wenn man die Extinktionskoeffizienten der drei Komplexe mEk_{AuRh_4} , mEk_{AuRh_5} , mEk_{AuRh_6} nennt, gilt für den Extinktionskoeffizienten einer Lösung

$$mEk = mEk_{AuRh_4} \cdot x_{AuRh_4} + mEk_{AuRh_5} \cdot x_{AuRh_5} + mEk_{AuRh_6} \cdot x_{AuRh_6}.$$

Die mit den Werten

$$mEk_{AuRh_4} = 108, \quad mEk_{AuRh_5} = 218, \quad mEk_{AuRh_6} = 248$$

berechneten Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 27 d angeführt. Sie stimmen in den meisten Fällen mit den beobachteten gut überein. Die bedeutende Abweichung bei der grössten Rhodanionenkonzentration kann in diesem Falle wahrscheinlicherweise durch die Unsicherheiten von sowohl Beobachtung wie Berechnung erklärt werden. Die kleine Abweichung bei der kleinsten Rhodanionenkonzentration kann vielleicht durch eine Hydrolyse erklärt werden.

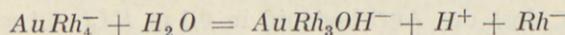
Tabelle 27 d.

Die Berechnung des molaren Extinktionskoeffizienten des Aurirhodanids in seiner Abhängigkeit von der Rhodanionenkonzentration.

Rh^-	x_{AuRh_4}	x_{AuRh_3}	x_{AuRh_2}	mEk berechnet	mEk beobachtet	Diff. ber.—beob.
0,010	0,990	0,010	0,000	109	102	+ 7
0,026	0,973	0,026	0,001	111	109	+ 2
0,038	0,961	0,037	0,002	112	112	0
0,110	0,890	0,098	0,012	126	124	+ 2
0,122	0,878	0,107	0,014	127	126	+ 1
0,250	0,759	0,190	0,052	141	142	- 1
0,262	0,748	0,196	0,056	142	145	- 3
0,782	0,408	0,319	0,274	186	182	+ 4
2,0	0,135	0,271	0,595	226	219	+ 7
4,0	0,044	0,177	0,779	241	282	-41

$$K_{AuRh_3} = 1,0; \quad K_{AuRh_2} = 1,1; \quad mEk_{AuRh_4} = 108; \quad mEk_{AuRh_3} = 218; \quad mEk_{AuRh_2} = 248.$$

Die Hydrolyse des Aurirhodanids. Es liegt nahe, daran zu denken, dass das Aurirhodanid nach der Gleichung



etwas hydrolysiert ist. Eine Hydrolyse dieser Art ist nach Arbeiten von HITTORF und von KOHLRÄUSCH beim Aurichlorid sicher vorhanden¹⁾. Wir haben selbst für die Hydrolysenkonstante des Tetrachloroauriations folgenden Wert gefunden²⁾:

$$K_h = \frac{[AuCl_3OH^-] \cdot [H^+] \cdot [Cl^-]}{[AuCl_4^-]} = 0,55 \cdot 10^{-4}.$$

Eine solche Hydrolyse ist natürlich beim stark komplexen Aurirhodanid weniger zu erwarten als beim schwächer komplexen Aurichlorid; denn das Hydroxylradikal verdrängt schwieriger das stark gebundene Rhodanradikal als das schwächer gebundene Chloratom; eine messbare, wenn auch geringe, Hydrolyse wäre aber doch wohl nicht unwahrscheinlich. Um eine solche Hydrolyse festzustellen, haben wir die Farbe oder vielmehr den Extinktionskoeffizienten des Aurirhodanids in Lösungen mit wechselnder Wasserstoffionenkonzentration untersucht.

In Tabelle 28 sind die molaren Extinktionskoeffizienten des Aurirhodanids in einigen Lösungen mit demselben Rhodanionengehalt, aber mit wechselndem Wasserstoffionengehalt zusammengestellt. Die Zahlen gelten für den Darstellungsaugenblick der Lösungen und sind den Tabellen 14, 19, 20 entnommen.

¹⁾ HITTORF und SALKOWSKI: Zeitschr. physik. Chem. 28, 546 (1899). KOHLRÄUSCH: ib. 33, 257 1900).

²⁾ Vgl. den Anhang dieser Abhandlung.

Tabelle 28.

Anfangswerte für den molaren Extinktionskoeffizienten des Aurichlorids bei wechselndem Säuregehalt.
 $\lambda = 578 \mu\mu.$

						Temp.	<i>mEk</i>
0,2 m <i>HCl</i> ,	0,28 m <i>NaRh</i> ,	0,005 m <i>Au^{III}</i>				16°	124
0,5 —	0,28 —	0,005 —				22,5°	130
1,0 —	0,28 —	0,005 —				23°	131
0,2 m <i>HCl</i> ,	0,28 m <i>NaRh</i> ,	0,005 m <i>Au^{III}</i> ,	0,005 m <i>Au^I</i>			16°	135
0,5 —	0,28 —	0,005 —	0,005 —			20°	137
1,0 —	0,28 —	0,005 —	0,005 —			22,5°	142

Aus der Tabelle sieht man, dass eine Abnahme des Säuregehaltes von 1 m *HCl* bis 0,2 m *HCl* den Extinktionskoeffizienten nur um ca. 5% ändert. Der Tetrarhodanoauriatkomplex kann daher in diesen Lösungen kaum stark hydrolysiert sein. Wir sind doch geneigt, eine geringe Hydrolyse anzunehmen. Eine solche Hydrolyse kann nicht nur die kleine, aber deutliche Farbenabschwächung bei der Verminderung des Säuregehaltes erklären, sondern kann auch einen Teil der Farbenschwächung erklären, die sich bei kleinen Rhodanionenkonzentrationen in 1 molarer Salzsäure zeigt (vgl. Tabelle 27 d). Eine Verminderung der Rhodanionenkonzentration muss ja auf die Hydrolyse denselben Einfluss ausüben wie eine Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration. Wir schätzen, dass das Aurirhodanid in 0,1 m *HCl*, 0,1 m *NaRh* noch hauptsächlich als Tetrarhodanoauriatkomplex vorhanden ist, wenn auch möglicherweise 20% davon hydrolysiert sind.

Unsere Resultate über den Zustand des Aurirhodanids in seinen Lösungen sind also die folgenden. In stark sauren Lösungen mit einer Rhodanionenkonzentration von 0,2 m ist das Aurirhodanid hauptsächlich als Tetrarhodanoauriation vorhanden. Wenn man die Rhodanionenkonzentration wesentlich über 0,2 m vergrößert, werden grosse Mengen Penta- und Hexarhodanokomplexe gebildet, und wenn man umgekehrt die Wasserstoffionenkonzentration oder die Rhodanionenkonzentration oder beide verkleinert, macht sich unter Bildung eines Monohydroxotrirhodanoauriations eine Hydrolyse geltend.

VII. Die Autoreduktion.

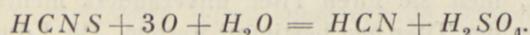
Die Oxydationsprodukte des Rhodans. Aurirhodanid ist in Lösung nicht haltbar. Es wird schon bei gewöhnlicher Temperatur recht schnell zu Aurorhodanid reduziert unter gleichzeitiger Oxydation von Rhodan. Wir haben diesen Vorgang die Autoreduktion genannt. Um die Reaktionsgleichung der Autoreduktion zu finden, haben wir folgende Versuche ausgeführt.

Festes Kaliumaurirhodanid wurde unter Schütteln in 0,1 m Kaliumrhodanid gelöst und die erhaltene Lösung bis Entfärbung aufbewahrt und analysiert. In einem Ver-

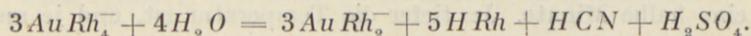
such war die erhaltene Lösung 0,00412 m Au, die Entfärbung dauerte drei Stunden bei 25°, und die Lösung enthielt für je drei Goldatome 1,03 Moleküle Schwefelsäure und 8,0 Äquivalente Säure. In einem anderen Versuch war die erhaltene Lösung 0,00765 m Au und enthielt für je drei Goldatome 1,00 Moleküle Schwefelsäure und 8,0 Äquivalente Säure. In einem dritten Versuche war die erhaltene Lösung 0,0162 m Au; hier war ein wenig gelber Niederschlag gebildet, und die Säuremenge betrug 8,1 Äquivalente pro drei Goldatome. In einem Versuch, wo die Autoreduktion des Kaliumaurirrhodanids in 1 m Kaliumrhodanid vor sich ging, wurden 7,6 Äquivalente Säure pro je drei Goldatome gefunden. Andere Versuche wurden mit Zusatz von Aurichlorid zu Kaliumrhodanidlösung und nachheriger Entfärbung durch Erwärmung an gestellt. 10 cm³ 0,1 m Aurichlorid wurden langsam zu 190 cm³ 0,1 m Kaliumrhodanid gesetzt. Die ersten Tropfen entfärbten sich sogleich, aber nach und nach wurde die Lösung rot, und zuletzt kam ein roter Niederschlag; bei Erwärmen zu 40° wurde der Niederschlag gelöst und die Lösung entfärbt; in der Lösung war dann pro je drei Goldatome 1,01 Molekül Schwefelsäure gebildet. Als derselbe Versuch mit 1 m Kaliumrhodanid ausgeführt wurde, betrug die Schwefelsäurebildung 1,00 Molekül pro je drei Goldatome.

Die Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat gewogen, und die Säure wurde mit 0,1 m Natriumhydroxyd und Phenolphthaläin titriert. Bei dieser Titrierung macht die Gegenwart von Aurorhodanid keine Schwierigkeit (vgl. Seite 30).

Nach allen unseren Versuchen bildet sich für je drei reduzierte Goldatome recht genau ein Molekül Schwefelsäure. Hiernach dürfen wir annehmen, dass die Oxydation des Rhodanwasserstoffs nach folgender Gleichung vor sich geht:



Wenn man mit heissen, konzentrierten Lösungen arbeitet, kann man den entstandenen Cyanwasserstoff riechen. Wenn die Oxydation des Rhodanwasserstoffs nach dieser Gleichung stattfindet, und wenn man berücksichtigt, dass Aurirhodanid als Tetra rhodanoauriation, $AuRh_4^-$, und Aurorhodanid als Dirhodanoauriation, $AuRh_2^-$, vorhanden ist, erhält man für die Autoreduktion die folgende Gleichung:



Nach dieser Gleichung bilden sich für je drei reduzierte Goldatome 8 Äquivalente Säure, was unsere Titrierungen denn auch bestätigt haben.

Man könnte einen Augenblick geneigt sein, zu meinen, dass Cyanwasserstoff bei unseren Titrierungen nicht mittitriert wurde, da er als Säure so schwach ist, dass er in rein wässriger Lösung mit Phenolphthaläin nicht titriert werden kann. In Gegenwart von Aurorhodanid wird der Cyanwasserstoff indessen in neutraler und basischer Lösung als Aurocyanid gebunden, und daher lässt sich Cyanwasserstoff in Gegenwart von Aurorhodanid glatt titrieren.

Unter gewissen Umständen kann die Oxydation des Rhodans durch Aurigold, jedenfalls teilweise, andere Wege nehmen, und zwar namentlich in sehr verdünnten und in sehr konzentrierten Lösungen. Wenn man z. B. festes Kaliumaurirrhodanid in reinem

Wasser löst, so trübt sich die Lösung nach einiger Zeit, und es scheidet sich in geringer Menge ein weisser, amorpher Körper aus, der beim Stehen dunklere Farben annimmt. Auch in 0,01 molarem Kaliumrhodanid verhält sich Kaliumaurirhodanid ähnlich; dagegen halten seine Lösungen in 0,1 und 1 molarem Kaliumrhodanid sich klar.

Wenn die Lösung in bezug auf Rhodanid sehr konzentriert ist, und besonders wenn sie auch stark sauer ist, tritt ein gelber, unlöslicher Niederschlag als Oxydationsprodukt des Rhodans auf. Eine Lösung 2 m $NaRh$, 0,2 m HCl , 0,001 m $HAuCl_4$ wird nach einiger Zeit davon unklar, und die Lösung 4 m $NaRh$, 0,2 m HCl , 0,001 m $HAuCl_4$ scheidet den gelben Niederschlag schnell aus.

Über die Titrierung von Aurirhodanid mit Sulfitlösung. Um die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Autoreduktion zu bestimmen, haben wir das Verschwinden des Aurirhodanids durch Sulfittitrierung verfolgt.

Der rote Aurirhodanidkomplex wird durch Zusatz von Sulfit fast augenblicklich zu dem farblosen Aurorhodanidkomplex reduziert, und diese Auroverbindung wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur sehr langsam von einem Sulfitüberschuss weiter reduziert. Die Reduktion geht so glatt und scharf vor sich, dass man mit guter Genauigkeit die Menge von Aurigold in einer sauren, rhodanionenhaltigen Lösung durch Titration mit einer verdünnten Lösung von Natriumsulfit bis zur Entfärbung bestimmen kann.

Als Titerflüssigkeit haben wir gewöhnlich eine 0,01 à 0,05 molare Lösung von Natriumsulfit benutzt. Sie wurde von ausgekochtem Wasser dargestellt, unter Kohlendioxyd aufbewahrt und mittels Kohlendioxyddruck in die Bürette eingedrückt. Auf diese Weise behandelt, hielt sie ihren Titer unverändert mehrere Stunden hindurch; jeden Tag musste aber der Titer neu bestimmt werden. Die Lösung wurde auf Kaliumjodat eingestellt, dessen Reinheit durch sublimiertes und getrocknetes Jod kontrolliert worden war. Die Titration wurde bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Der Endpunkt kann mit einiger Übung genau bestimmt werden, wenn man berücksichtigt, dass die Reduktion des Aurigoldes durch Sulfit zwar sehr schnell, aber doch nicht momentan vor sich geht. In der Nähe des Endpunktes muss man die Sulfitlösung tropfenweise zusetzen und nach jedem Zusatz etwas warten, um zu sehen, ob Entfärbung eintritt, zuletzt etwa eine halbe Minute. Je tiefer die Temperatur ist, und je mehr Gold und Rhodan die Lösung enthält, um so langsamer tritt die Entfärbung ein.

In Tabelle 29 sind die Resultate einer Reihe Titrierungen gesammelt, durch welche wir uns von der Brauchbarkeit der Methode überzeugt haben. Das Alter der Lösungen ist vom Zusatz des Goldchlorids bis zu Anfang der Titrierung gerechnet. Die Konzentration der benutzten Goldchloridlösung wurde durch Fällung des Goldes mit Schwefeldioxyd und Wägung des gefällten Goldes bestimmt.

Aus der Tabelle geht hervor, dass alles zugesetzte Aurigold als Aurirhodanid titriert wird. Da nach unseren früher besprochenen Messungen ein Teil des Aurirhodanids in Aurorhodanid und freies Rhodan dissoziiert ist, so zeigen also diese Versuche, dass man durch Sulfittitrierung die Summe des dissoziierten und des nicht dissoziierten Aurirhodanids bestimmt.

Tabelle 29.

Kontrollanalysen zur Sulfittitrierung.

Zusammensetzung der titrierten Lösung						Sulfitlösung	
Vol. in cm ³	<i>HAuCl₄</i>	<i>NaRh</i>	<i>HCl</i>	Alter	Konz.	Menge in cm ³	
						angewandt	berechnet
100	0,00199 m	0,4 m	1 m	3 Min.	0,03412 m	5,80	5,83
50	0,00398 m	0,4 m	1 m	3 —	0,03412 m	5,80	5,83
50	0,00518 m	0,28 m	1 m	0 —	0,05 m	5,15; 5,17	5,18
50	0,00518 m	0,28 m	0,5 m	0 —	0,05 m	5,18	5,18
50	0,00518 m	0,14 m	1 m	0 —	0,05 m	5,20; 5,18; 5,23	5,18
50	0,00518 m	0,056 m	1 m	0 —	0,05 m	5,19; 5,20	5,18
50	0,01126 m	0,2 m	0,8 m	1 —	0,01 m	56,0; 56,5	56,3

Geschwindigkeitsmessungen. Die angewandten Aurirhodanidlösungen wurden aus Salzsäure, Natriumrhodanid, Goldchlorid und Wasser dargestellt. Die Goldchloridlösung war mit Natriumhydroxyd gegen Lakmuspapier neutral gemacht und besass annähernd die Zusammensetzung $AuCl(OH)_2 + 3NaCl$; sie war frisch dargestellt gelb, und wurde beim Stehen dunkelbraun. Das Goldchlorid wurde erst zugesetzt, nachdem die Flasche mit der übrigen Mischung in einem Wasserbad angebracht war, dessen Temperatur durch Zusatz von kaltem oder heissem Wasser auf 18° gehalten wurde. Das Alter der Lösung wurde vom Zusatz des Goldchlorids an gerechnet. Bei den Sulfittitrierungen wurde ca. 0,01 molares Sulfit angewandt. Die titrierten Portionen wurden je für sich hergestellt und nicht aus einer grossen Menge herauspipettiert. Die Tabellen 30—33 enthalten die gewonnenen Resultate. Zuerst ist das Alter der Lösung, *t*, in Minuten angegeben; *a* bedeutet den zur Zeit *t* infolge Sulfittitrierung autoreduzierten Bruchteil des Goldes. Doppelbestimmungen von *a* zeigten oft untereinander Abweichungen von 0,01 à 0,02, was wohl hauptsächlich durch ungenügende Temperaturkonstanz bedingt wurde. Der Temperaturkoeffizient der Autoreduktion ist nämlich sehr gross. In 0,004 m Au^{III} , 0,116 m *NaRh*, 0,1 m *HCl* war nach 10 Minuten bei 10° $a = 0,367$, und aus Tabelle 31 berechnet man durch Interpolation, dass derselbe *a*-Wert bei 18° nach 1,4 Minuten erreicht wird. Hiernach verläuft die Autoreduktion bei 18° 7mal schneller als bei 10°.

Tabelle 30.

Autoreduktion in 0,004 m Au^{III} , 0,316 m *NaRh*, 0,1 m *HCl* bei 18°.

<i>t</i>	<i>a</i>	<i>k</i>
1 Min.	0,12	(0,542 · 10 ⁴)
2 —	0,155	0,432 —
3 —	0,185	0,414 —
4 —	0,205	0,389 —
5 —	0,220	0,366 —
10 —	0,295	0,390 —
15 —	0,335	0,383 —
30 —	0,400	0,337 —
45 —	0,440	0,312 —
60 —	0,480	0,324 —
120 —	0,565	0,319 —
180 —	0,620	0,328 —

Mittel: 0,360 · 10⁴Anm. [*Rh*⁻] wächst von 0,300 bis 0,308, [*H*⁺] von 0,092 bis 0,103.

Tabelle 31.

Autoreduktion in 0,004 m Au^{III} , 0,116 m $NaRh$, 0,1 m HCl bei 18°.

t	α	k
1 Min.	0,325	(5,21 · 10 ⁴)
3 —	0,455	5,30 —
5 —	0,50	4,56 —
10 —	0,563	3,77 —
15 —	0,634	4,41 —
30 —	0,721	4,52 —
60 —	0,797	4,52 —
120 —	0,860	4,48 —
180 —	0,884	4,15 —
240 —	0,901	3,89 —
1080 —	0,966 ¹⁾	(3,47 —)
2640 —	0,9837 ¹⁾	(3,44 —)
4320 —	0,9951 ¹⁾	(7,15 —)

Mittel: 4,4 · 10⁴Anm. $[Rh^-]$ wächst von 0,100 bis 0,108, $[H^+]$ von 0,092 bis 0,103.

Tabelle 32.

Autoreduktion in 0,002 m Au^{III} , 0,308 m $NaRh$, 0,1 m HCl bei 18°.

t	α	k
3 Min.	0,215	0,434 · 10 ⁴
5 —	0,25	0,360 —
10 —	0,32	0,330 —
15 —	0,375	0,341 —
30 —	0,46	0,328 —
60 —	0,577	0,378 —
120 —	0,635	0,307 —
186 —	0,704	0,352 —
2550 —	0,942 ¹⁾	(0,402 —)

Mittel: 0,354 · 10⁴Anm. $[Rh^-]$ wächst von 0,300 bis 0,304, $[H^+]$ von 0,096 bis 0,101.

Tabelle 33.

Autoreduktion in 0,002 m Au^{III} , 0,108 m $NaRh$, 0,1 m HCl bei 18°.

t	α	k
1 Min.	0,349	(4,16 · 10 ⁴)
3 —	0,471	3,56 —
5 —	0,533	3,56 —
10 —	0,628	3,49 —
15 —	0,686	3,64 —
30 —	0,775	3,89 —
60 —	0,843	3,86 —
120 —	0,892	3,55 —
180 —	0,922	3,81 —

Mittel: 3,67 · 10⁴Anm. $[Rh^-]$ wächst von 0,100 bis 0,104, $[H^+]$ von 0,096 bis 0,101.¹⁾ Aufbewahrt bei Zimmertemperatur (Mai).

Geschwindigkeitstheorie. Wir haben in der ersten Zeit nach Anstellung unserer Geschwindigkeitsmessungen eine grosse Arbeit darauf eingesetzt, für diese Versuche eine Theorie oder auch nur eine Formel zu erhalten, aber vergebens. Erst nachdem wir weit später entdeckt hatten, dass Aurirhodanid recht stark dissoziiert ist, nahmen wir diese Bestrebungen wieder auf und konnten dann sogleich diese Messungen durch die Annahme erklären, dass die Geschwindigkeit dem Quadrate der freien Rhodankonzentration proportional war.

Wenn die Anfangskonzentration des Aurirhodanids (dissoziiert und undissoziiert) C genannt wird und α wie früher den durch Sulfittitrierung gefundenen Autoreduktionsgrad bedeutet, so gilt:

$$[AuRh_4^-] = (1 - \alpha) C - [Rh_2], \quad [AuRh_2^-] = \alpha C + [Rh_2],$$

und durch Einsetzen dieser Ausdrücke in die Dissoziationsgleichung des Aurirhodanids erhält man:

$$\frac{(\alpha C + [Rh_2])[Rh_2]}{(1 - \alpha) C - [Rh_2]} = K_d = 0,49 \cdot 10^{-4}. \quad (1)$$

Wenn die Geschwindigkeit der Autoreduktion dem Quadrate der Rhodankonzentration proportional ist, muss gelten:

$$\frac{d\alpha C}{dt} = k \cdot [Rh_2]^2 \quad \text{oder} \quad \frac{d\alpha}{[Rh_2]^2} = \frac{k}{C} dt, \quad (2)$$

wo k eine Geschwindigkeitskonstante und $[Rh_2]$ eine durch (1) gegebene Funktion von α ist. Um (2) zu integrieren, ist ein graphisches Verfahren angewandt. Für jeden der benutzten C -Werte (0,002 und 0,004) ist die durch (1) bestimmte Abhängigkeit zwischen α und $1 : [Rh_2]^2$ auf Millimeterpapier eingezeichnet, was sich leicht ausführen lässt, indem man für eine Reihe passend gewählter $[Rh_2]$ -Werte sowohl α nach (2), wie $1 : [Rh_2]^2$ berechnet und diese Werte als Abszissen und Ordinaten benutzt. Nach den erhaltenen Kurven wurden die Werte von $1 : [Rh_2]^2$ für $\alpha = 0,005$, $\alpha = 0,015$, $\alpha = 0,025$, ... u. s. w. bis $\alpha = 0,565$ bestimmt, und durch Addition von diesen Werten und Division durch 100 wurden die Werte des Integrals I ,

$$I = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{[Rh_2]^2}$$

für $\alpha = 0,01$, $\alpha = 0,02$, ... u. s. w. bis $\alpha = 0,57$ erhalten. Wenn man erst eine solche Tabelle für I berechnet hat, ist es leicht, aus den bei den Messungen erhaltenen α -Werten die Geschwindigkeitskonstante zu berechnen. Denn durch Integration von (2) erhält man:

$$k = \frac{I}{t} \cdot C.$$

Für α -Werte, grösser als 0,5, sind $K_d/C\alpha$ und $K_d/C\alpha^2$ kleine Zahlen. Man kann in diesem Falle mit guter Annäherung aus (1) den folgenden Ausdruck für $1 : [Rh_2]^2$ erhalten:

$$\frac{1}{[Rh_2]^2} = \left(\frac{1}{K_d} \cdot \frac{a}{1-a} \right)^2 + \frac{2}{K_d \cdot C (1-a)^2}$$

Wenn man diesen Ausdruck in (2) einführt, erhält man:

$$\left(\left(\frac{1}{K_d} \cdot \frac{a}{1-a} \right)^2 + \frac{2}{K_d \cdot C (1-a)^2} \right) da = \frac{k}{C} dt,$$

woraus man weiter durch Integration erhält:

$$\begin{aligned} \frac{1 + 2K_d : C}{1 - a_1} - (1 - a_1) + 4,605 \log(1 - a_1) - \left(\frac{1 + 2K_d : C}{1 - a_2} - (1 - a_2) + 4,605 \log(1 - a_2) \right) \\ = K_d^2 \cdot \frac{k}{C} \cdot (t_1 - t_2), \end{aligned}$$

wo a_1 und a_2 die zu den Zeiten t_1 und t_2 gefundenen Autoreduktionsgrade bezeichnen. Diese angenäherte Formel wurde zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k benutzt für alle Werte von a grösser als 0,57.

Die Prüfung der Theorie. Mit Hilfe dieser zwei Verfahren wurden die in den Tabellen 30–33 angegebenen k -Werte berechnet. Beim ersten Anblick könnte man geneigt sein, zu meinen, dass die gefundenen k -Werte mehr als erlaubt variieren. Denn selbst wenn man die k -Werte für $t = 1$ Minute nicht mitrechnet, weil die Zeitbestimmung recht unsicher sein muss, und gleichfalls von den k -Werten für t grösser als 1000 Minuten absieht, weil die Temperatur bei diesen langdauernden Versuchen nicht auf 18° gehalten wurde, so weisen die übrigen Werte doch bedeutende Variationen auf, und sie zeigen einen gewissen Gang, indem die k -Werte im grossen Ganzen mit der Zeit etwas abnehmen. Die Abweichungen sind indessen nicht grösser, als man sie zu erwarten hat. Schon ein Titrierungsfehler von 0,01 in der Bestimmung des Autoreduktionsgrades a , (und genauer sind die Versuche nicht) ergibt Änderungen von über 10% in k , wie man aus der folgenden Zusammenstellung sehen kann:

Änderung von k für einen Fehler von 0,01 in a .					
Für $a =$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Änderung in k	16%	12%	10%	9%	8%

Der Tendenz der k -Werte zum Sinken mit der Zeit ist auch leicht zu erklären. Die Geschwindigkeitskonstante k nimmt nämlich mit steigender Rhodanionen- und Wasserstoffionenkonzentration sehr stark ab, wie bald näher entwickelt werden soll, und da nun die Gehalte an Rhodanionen und Wasserstoffionen während einer Autoreduktion nicht konstant sind, sondern beide ansteigen, ist eine gewisse Abnahme von k mit der Zeit gerade zu erwarten. In den Anmerkungen zu den Tabellen sind die Werte der Konzentrationen der Rhodanionen und der Wasserstoffionen beim Anfang und nach dem vollständigen Verlauf der Autoreduktion angegeben. Es wäre vielleicht möglich, wenn auch sehr beschwerlich, diese Abnahme von k zu berücksichtigen, da wir die Variation von k mit der Rhodanionen- und der Wasserstoffionenkonzentration kennen; wir haben aber davon Abstand genommen; die Sachlage ist nämlich noch komplizierter, weil der bei der Autoreduktion gebildete Cyanwasserstoff

auch auf k störend einwirkt. Der Cyanwasserstoff bindet etwas vom Aurogolde. Nach dem Seite 28 besprochenen Gleichgewicht zwischen Aurocyanid und Aurorhodanid muss der als Cyanid vorhandene Bruchteil des Aurogoldes mit wachsender Autoreduktion auch etwas anwachsen; d. h. die aus unseren Messungen berechneten Geschwindigkeitskonstanten werden mit dem Vorschreiten der Autoreduktion etwas grösser werden. Hierdurch wird der Einfluss der steigenden Rhodanionen- und Wasserstoffionenkonzentrationen teilweise aufgehoben.

In Anbetracht dieser Umstände scheint es uns berechtigt, aus dem Material der Tabellen 30—33 zu schliessen, dass die Autoreduktionsgeschwindigkeit dem Quadrate der Rhodankonzentration proportional ist, und weiter daraus zu folgern, dass die Autoreduktion über das freie Rhodan als Zwischenstufe verläuft, und dass k die Geschwindigkeitskonstante bei der Zersetzung des freien Rhodans ist.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Rhodanionen- und der Wasserstoffionenkonzentration. Um genügendes Material zur Diskussion der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k von den Rh^- - und H^+ -Konzentrationen zu erhalten, sind in Tabelle 34 und 35 die Resultate einiger vereinzelter Geschwindigkeitsmessungen in verschiedenen Lösungen zusammengestellt. Die Bedeutung der Bezeichnungen ist dieselbe wie in den Tabellen 30—33, und die Berechnung von k ist wie in diesen Tabellen durchgeführt.

Tabelle 34.

Autoreduktion bei 18°.

						t	α	k		
0,004 m Au^{III} ,	0,316 m $NaRh$,	0,8 m HCl				10 Min.	0,045	135		
0,004 —	0,116 —	0,4 —				10 —	0,285	3550		
0,004 —	0,216 —	0,4 —				10 —	0,15	809		
0,004 —	0,316 —	0,4 —				10 —	0,085	316		
0,004 —	0,416 —	0,4 —				10 —	0,070	239		
0,004 —	0,516 —	0,4 —				5 —	0,02	106	} Mittel:	119
						10 —	0,03	83		
						15 —	0,065	144		
						30 —	0,105	144		
0,004 —	0,616 —	0,4 —				10 —	0,045	132		
0,004 —	0,316 —	0,2 —				10 —	0,175	1102		
0,004 —	0,216 —	0,1 —				10 —	0,335	9810		
0,004 —	0,416 —	0,1 —				10 —	0,21	1644		
0,004 —	0,516 —	0,1 —				10 —	0,15	809	} Mittel:	848
						40 —	0,285	885		

Tabelle 35.

Autoreduktion bei 18°.

						t	α	k		
0,00462 m Au^{III} ,	0,1229 m $\frac{1}{2} BaRh_2$,	1,46 m HCl				10 Min.	0,07	252		
0,00462 —	0,1185 —	—	0,4022 —	—		5 —	0,22	3960	} Mittel:	3510
						10 —	0,272	3420		
						30 —	0,380	3140		

In Tabelle 36 sind alle k -Werte aus den Tabellen 30—35 zusammengestellt, um zu zeigen, wie die Geschwindigkeitskonstante sich mit der Rhodanionen- und der Wasserstoffionenkonzentration ändert. Die angegebenen Rhodanionen- und Wasserstoffionenkonzentrationen sind Mittelwerte zwischen den Anfangs- und den Schlusskonzentrationen während der Autoreduktion.

Tabelle 36.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k von $[Rh^-]$ und $[H^+]$.

	0,098 m H^+	0,198 m H^+	0,398 m H^+	0,798 m H^+	1,46 m H^+
0,102 m Rh	36700				
0,104 —	44000		3550		
0,105 —			3510		
0,109 —					252
0,204 —	8910		809		
0,302 —	3540				
0,304 —	3600	1102	316	135	
0,404 —	1644		239		
0,504 —	848		119		
0,604 —			132		

Anm. Die fett gedruckten Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

Tabelle 36 zeigt bei näherer Betrachtung, dass die Geschwindigkeitskonstante annähernd den Quadraten der Rhodanionen- und der Wasserstoffionenkonzentrationen proportional ist. In Tabelle 37 ist eine Übersicht über den Wert von $k_0 = k \cdot [Rh^-]^2 \cdot [H^+]^2$ gegeben, um zu zeigen, wie genau diese Gesetzmässigkeit erfüllt ist.

Tabelle 37.

$$k_0 = k \cdot [Rh^-]^2 \cdot [H^+]^2.$$

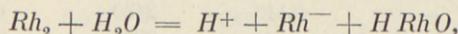
	0,098 m H^+	0,198 m H^+	0,398 m H^+	0,798 m H^+	1,46 m H^+
0,102 m Rh	3,67				
0,104 —	4,57		6,08		
0,105 —			6,11		
0,109 —					6,40
0,204 —	3,56		5,31		
0,302 —	3,04				
0,304 —	3,20	3,99	4,62	7,93	
0,404 —	2,59		6,17		
0,504 —	2,07		4,79		
0,604 —			7,61		

Tabelle 37 zeigt, dass $k_0 = k \cdot [Rh^-]^2 \cdot [H^+]^2$ nur mit grober Annäherung konstant ist. In 0,098 m H^+ sinkt k_0 von 4 bis 2, wenn $[Rh^-]$ von 0,1 bis 0,5 steigt; man muss sich hierbei aber vergegenwärtigen, dass in demselben Intervall k von ca. 40000 bis 848 sinkt. Die Geschwindigkeit ändert sich also etwas schneller als $[Rh^-]^2$. In 0,398 m H^+ ist die Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und $[Rh^-]^2$ besser erfüllt. Auch die Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und $[H^+]^2$ ist nicht genau erfüllt. In 0,304 m Rh^- wächst k_0 von 3,20 bis 7,93, wenn $[H^+]$ von

0,1 bis 0,8 steigt; bei der Beurteilung dieser Variation von k_0 muss man sich aber vergegenwärtigen, dass in demselben Intervall k von 3600 bis 135 variiert. Die Geschwindigkeitskonstante ändert sich also etwas langsamer als $[H^+]^{-2}$. Etwas von der gefundenen Inkonstanz von $k \cdot [H^+]^2 \cdot [Rh^-]^2$ kann natürlich auf der Unsicherheit der experimentellen Bestimmung von k beruhen; es ist zur Erklärung der Inkonstanz auch von Interesse, sich zu erinnern, dass einige k -Werte aus der Anfangsgeschwindigkeit und andere aus der Schlussgeschwindigkeit der Autoreduktion gefunden wurden; aber diese Fehlerquellen allein genügen doch sicher nicht zur vollständigen Erklärung der Inkonstanz in den k_0 -Werten. Mit grober Annäherung können wir doch für das ganze untersuchte Gebiet mit $k_0 = 5$ rechnen; d. h. wir können für die Geschwindigkeitskonstante, k , setzen:

$$k = \frac{5}{[Rh^-]^2 \cdot [H^+]^2}$$

Dieser Ausdruck für k ist leicht zu deuten. Wir haben k als die Geschwindigkeitskonstante bei der bimolekularen Zersetzung des freien Rhodans aufzufassen. Wenn wir nun annehmen, dass das freie Rhodan ein wenig nach der folgenden Gleichung hydrolysiert ist:



und wenn wir weiter annehmen, dass seine Zersetzung in der Weise vor sich geht, dass zwei Moleküle unterrhodanige Säure, $HRhO$, miteinander reagieren, erhalten wir für k folgenden Ausdruck:

$$k = \frac{k' \cdot K^2}{[Rh^-]^2 \cdot [H^+]^2},$$

wo k' die Zersetzungskonstante der unterrhodanigen Säure und K die Hydrolysenkonstante des freien Rhodans ist. Es gilt nämlich:

$$\frac{d\alpha C}{dt} = k \cdot [Rh_2]^2 = k' \cdot [HRhO]^2 \quad \text{und} \quad \frac{[H^+] \cdot [Rh^-] \cdot [HRhO]}{[Rh_2]} = K.$$

Da dieser Ausdruck die Geschwindigkeitsmessungen nur mit grober Annäherung wiedergibt, sind eine oder mehrere unserer Annahmen nicht genau erfüllt. Es ist wahrscheinlicherweise notwendig, zu berücksichtigen, dass das Aurirhodanid bei grossen Rhodanionenkonzentrationen höhere Komplexe bildet. Vielleicht erklärt sich in dieser Weise die Abnahme von k_0 bei den grösseren Rhodanionenkonzentrationen in 0,1 molarer Salzsäure. In 0,4 molarer Salzsäure zeigt sich diese Abnahme nicht; wir nehmen an, dass sie hier von einer Zunahme überdeckt wird, indem das Rhodan in einer Weise zersetzt werden kann, die durch Wasserstoff- und Rhodanionen nicht gehemmt wird. Dieser Zersetzungsweg wird sich nur bei grossen Wasserstoffionen- und Rhodanionenkonzentrationen gegenüber dem Weg über unterrhodanige Säure geltend machen können.

Die Geschwindigkeit der Autoreduktion bei sehr kleinen Gehalten an Rhodanionen oder Wasserstoffionen. Um unsere Kenntnis der Autoreduktion zu vervollständigen, haben wir einige Geschwindigkeitsmessungen in 0,00462 m Au^{III} , 0,03526 n $^{1/2} BaRh_2$, 1,46 m HCl , in 0,004 m Au^{III} , 0,316 m $NaRh$, 0,01 m HCl und in 0,004 m Au^{III} , 0,316 m

$NaRh$, 0,02 m HCl angestellt. Da in diesen Lösungen die Rhodanionenkonzentration, bzw. die Wasserstoffionenkonzentration wegen ihrer Kleinheit sich im Laufe der Autoreduktion sehr bedeutend ändert, haben wir diese Messungen in folgender Weise verwertet. Aus den Geschwindigkeitsmessungen haben wir mit Hilfe der Formel

$$k = \frac{5}{[Rh^-]^2 \cdot [H^+]^2}$$

die Konzentration des in kleiner Menge vorhandenen Ions berechnet; da die in dieser Weise bestimmten Werte mit der Zusammensetzung der Lösungen in genügender Übereinstimmung waren, haben wir geschlossen, dass die angewandte Formel für k auch in diesen Lösungen eine brauchbare Annäherung ergibt.

Das Zahlenmaterial haben wir in Tabelle 38 und 39 gesammelt.

Tabelle 38.

Autoreduktion in 0,00462 m Au^{III} , 0,03506 n $\frac{1}{2} BaRh_2$, 1,46 m HCl bei 18°.

t	a	k	$[Rh^-]$ ber. aus k
1 Min.	0,085	3320	0,027
3 —	0,140	2430	0,031
5 —	0,205	3360	0,026
10 —	0,255	2870	0,029
15 —	0,305	3160	0,027
30 —	0,350	2400	0,031
60 —	0,430	2420	0,031
120 —	0,498	2150	0,033
180 —	0,535	1910	0,035
1440 —	0,700 ¹⁾	(900)	
2520 —	0,775 ¹⁾	(1000)	
3600 —	0,805 ¹⁾	(937)	
7200 —	0,875 ¹⁾	(1070)	
8880 —	0,900 ¹⁾	(1190)	

Anm. Nach der Zusammensetzung der Lösung wächst $[Rh^-]$ während der Autoreduktion von 0,026 bis 0,034.

Tabelle 39.

Autoreduktion in schwach sauren Lösungen bei 18°.

			t	a	k	$[H^+]$ ber. aus k
0,004 m Au^{III} ,	0,316 m $NaRh$,	0,01 m HCl	10 Min.	0,86	55800	0,0097
0,004 —	0,316 —	0,02 —	10 —	0,705	118600	0,021

Anm. Das zu diesen Lösungen angewandte Goldchlorid war lakmusneutralisiert und enthielt also annähernd die Verbindung $AuCl(OH)_2$ (vgl. Seite 51). $[H^+]$ wächst daher in diesen Lösungen von etwa 0,002, bzw. 0,012 bis etwa 0,013, bzw. 0,023, wenn die Autoreduktion zur Ende verlaufen ist.

Die Geschwindigkeit der Autoreduktion nach spektrophotometrischen Messungen. In den Tabellen 14—22 besitzen wir ein grosses Material über die Abnahme der Farbe der Aurirhodanidlösungen mit der Zeit. Das Material ist, da es bei etwas verschiedenen Temperaturen (15°—23°) gefunden wurde, nicht besonders wertvoll; wir haben

¹⁾ Aufbewahrt bei Zimmertemp. (März).

es aber doch durchgerechnet, teils um die durch Sulfittitrierung gefundenen Geschwindigkeitskonstanten zu kontrollieren und teils um die Autoreduktionsgeschwindigkeit in stark sauren, rhodanionenreichen Lösungen kennen zu lernen. Aus der spektrophotometrisch bestimmten Aurirhodanidmenge ist zuerst der Gehalt an freiem Rhodan mit Hilfe der bekannten Dissoziationskonstante des Aurirhodanids berechnet. Die Summe der Konzentrationen des freien Rhodans und des photometrisch bestimmten Aurirhodanids gibt uns das noch nicht autoreduzierte Aurirhodanid; die weitere Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k und k_0 ist genau wie früher durchgeführt. Wenn die Messungen bei 18° nicht angestellt sind, haben wir die k -Werte unter der Annahme auf 18° umgerechnet, dass die Konstante 1,27mal grösser pro Grad wird (vgl. Seite 51; $1,27^8 = 7$). In Tabelle 40 sind einige Resultate zusammengestellt.

Tabelle 40.

Spektrophotometrische Bestimmungen der Autoreduktionsgeschwindigkeit.

						$[H^+]$	$[Rh^-]$	k	k_0
0,028 m NaRh,	1 m HCl,	0,002 m Au ^{III} ,	0,005 m Au ^I			1	0,011	41200	5,00
0,056 —	1 —	0,005 —	0,005 —			1	0,028	8630	6,77
0,056 —	1 —	0,002 —	0,005 —			1	0,04	2710	4,34
0,056 —	1 —	0,005 —				1	0,04	4420	7,08
0,056 —	1 —	0,002 —				1	0,05	2250	5,61
0,14 —	1 —	0,005 —	0,005 —			1	0,11	370	4,47
0,14 —	1 —	0,002 —	0,005 —			1	0,122	320	4,76
0,14 —	1 —	0,005 —				1	0,122	226	3,37
0,14 —	1 —	0,002 —				1	0,133	223	3,95
0,28 —	0,2 —	0,005 —				0,2	0,26	1840	4,95
0,28 —	0,5 —	0,005 —				0,5	0,26	140	2,36

Die berechneten Werte von k_0 ($= k \cdot [Rh^-]^2 \cdot [H^+]^2$) liegen für alle die in Tabelle 40 zusammengestellten Lösungen in der Umgebung von 5 und bestätigen somit die durch Sulfittitrierungen gefundenen Werte. In allen diesen Lösungen ist $[H^+] \cdot [Rh^-]$ kleiner als oder gleich 0,133. Wenn man versucht, für Lösungen, in welchen $[H^+] \cdot [Rh^-]$ grösser als 0,133 ist (wir haben 0,28 m NaRh, 1 m HCl und 0,8 m NaRh, 1 m HCl untersucht), die Geschwindigkeitskonstante k_0 zu berechnen, so variieren die erhaltenen Werte mit dem Vorschreiten der Autoreduktion sehr stark und sind gewöhnlich weit grösser als 5 (bis 80mal grösser). Die Autoreduktion verläuft in diesen Lösungen deshalb sicher auf einem anderen Reaktionsweg als in den verdünnteren Lösungen. Wenn man annimmt, dass die Reaktion auf dem neuen Weg durch die Anwesenheit von Rhodanionen und Wasserstoffionen positiv katalysiert wird, während sie auf dem gewöhnlichen Weg über unterrhodanige Säure dadurch gehemmt wird, versteht man leicht, dass eine Verdoppelung von $[Rh^-] \cdot [H^+]$ den Hauptumsatz von dem einen Wege auf den anderen verschieben kann. Unser Material ist indessen zur Bestimmung des neuen Reaktionsweges allzu klein und ungenau, und wir haben keine Bearbeitung davon versucht.

VIII. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des freien Rhodans.

Wie in der Übersicht näher entwickelt, haben wir das freie Rhodan als ein zwischen Brom und Jod liegendes, farbloses und unbeständiges Halogen aufzufassen. Wenn man Brom zu einer salzsauen Lösung von Natriumrhodanid setzt, wird es freigemacht, und durch Messung der Abnahme der Fähigkeit der Lösung zur Jodausscheidung haben wir die Unbeständigkeit des freien Rhodans in wässriger Lösung bestimmt.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Eine geeignete Menge Bromwasser wurde zu verdünnter Salzsäure gesetzt und bei 18° in einem Thermostaten angebracht. Wenn die Mischung die Temperatur 18° angenommen hatte, wurde sie schnell in eine konzentrierte, salzsäure, gleichfalls auf 18° gebrachte Lösung von Natriumrhodanid gegossen. Das Brom darf beim Mischen nicht auf Natriumrhodanid treffen können, ohne dass Salzsäure und Natriumrhodanid in Überschuss vorhanden sind, weil das freigemachte Rhodan sonst allzu schnell hydrolysiert wird. Bei dem angewandten Verfahren wurde trotz aller Vorsicht etwas über die Hälfte des vom Brom freigemachten Rhodans beim Mischen zersetzt. In der Mischung wurde der Gehalt an freiem Rhodan durch Abpipettieren von 50 cm³ in 5 cm³ 5 0/0 Kaliumjodid und Titrierung mit Sulfit bestimmt. Die Tabellen 41—44 enthalten das gewonnene Versuchsmaterial. Aus den Titrierungsergebnissen ist die Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung des freien Rhodans nach der Formel für eine bimolekulare Reaktion berechnet:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[Rh_2]_t} - \frac{1}{[Rh_2]_0} \right).$$

Die gefundenen k -Werte variieren innerhalb jeder Tabelle nur unbedeutend, und zwar unregelmässig um ihr Mittel, woraus hervorgeht, dass die Reaktion wirklich bimolekular ist. Wenn die Rhodanionenkonzentration von 1 bis 0,6 sinkt, also 0,6mal kleiner wird, so wird die Geschwindigkeitskonstante $k^{319/114,6} = 1/0,60^2$ mal grösser; die Geschwindigkeit ist also dem Quadrate der Rhodanionenkonzentration umgekehrt proportional. Wenn die Wasserstoffionenkonzentration von 1 bis 0,5 sinkt, so wird $k^{679/114,6} = 2^{2,57}$ mal grösser; die Geschwindigkeit ändert sich also etwas schneller als das Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration. Wenn man aus den gefundenen k -Werten $k_0 = k \cdot [Rh^-]^2 \cdot [H^+]^2$ berechnet, erhält man, wie aus Tabelle 45 zu ersehen, Werte in der Umgebung von 5.

Tabelle 41.

Die Zersetzung des Rhodans in 1 m *HCl*, 0,2 m *NaRh* bei 18°.

40 cm³ 5 m *HCl* + 170 cm³ *H₂O* + 5 cm³ Bromwasser (0,214 m) wurden zu 25 cm³ 2 m *NaRh* + 10 cm³ 5 m *HCl* gesetzt, und die ersten 50 cm³ zur Titrierung wurden 0,5 Minuten später (zu $t = 0$) zu Kaliumjodid gesetzt.

t	Sulfit (0,01868 m)	$[Rh_2]$	k
0 Min.	3,50 cm ³	0,00138	
6 —	1,80 —	0,000709	114
11 —	1,25 —	492	119
21 —	0,85 —	335	108
43,5 —	0,45 —	177	113
			Mittel: 113,5

t	Sulfit (0,01868 m)	$[Rh_2]$	k
0 Sek.	3,87 cm ³	0,001447	
100 —	3,06 —	1144	110
292 —	2,07 —	0774	124
593 —	1,48 —	0553	113
1417 —	0,78 —	0292	116
			Mittel: 115,7

Tabelle 42.

Die Zersetzung des Rhodans in 1 m HCl , 0,12 m $NaRh$ bei 18°.

40 cm³ 5 m HCl + 180 cm³ H_2O + 5 cm³ Bromwasser (0,214 m) wurden zu 15 cm³ 2 m $NaRh$ + 10 cm³ 5 m HCl gesetzt, und die ersten 50 cm³ zur Titrierung wurden 25 Sekunden später (zu $t =$ zu Kaliumjodid gesetzt.

t	Sulfit (0,01868 m)	$[Rh_2]$	k
0 Sek.	3,30 cm ³	0,001232	
82 —	2,17 —	0811	319
207 —	1,53 —	0571	272
319 —	1,04 —	0388	331
561 —	0,65 —	0243	353
			Mittel: 319

Tabelle 43.

Die Zersetzung des Rhodans in 0,5 m HCl , 0,2 m $NaRh$ bei 18°.

20 cm³ 5 m HCl + 195 cm³ H_2O + 5 cm³ Bromwasser (0,214 m) wurden zu 25 cm³ 2 m $NaRh$ + 5 cm³ 5 m HCl gesetzt, und die ersten 50 cm³ zur Titrierung wurden 24 Sekunden später zu Kaliumjodid gesetzt.

t	Sulfit (0,01874 m)	$[Rh_2]$	k
0 Sek.	3,20 cm ³	0,001200	
108 —	1,30 —	0487	675
226 —	0,74 —	0278	735
476 —	0,46 —	0172	628
			Mittel: 679

Tabelle 44.

Die Zerzzetzung des Rhodans in 0,4 m HCl , 0,2 m $NaRh$ bei 18°.

20 cm³ 5 m HCl + 200 cm³ H_2O + 5 cm³ Bromwasser (0,214 m) wurden zu 25 cm³ 2 m $NaRh$ gesetzt, und die ersten 50 cm³ zur Titrierung wurden 22 Sekunden später (zu $t = 0$) zu Kaliumrhodanid gesetzt.

t	Sulfit (0,01845 m)	$[Rh_2]$	k
0 Sek.	3,13 cm ³	0,001154	
96 —	1,00 —	0369	1150
119 —	0,90 —	0332	1080
199 —	0,52 —	0192	1310
			Mittel: 1180

Tabelle 45.

	k	k_0
1 m HCl , 0,12 m $NaRh$	319	4,59
1 — 0,2 —	114,6	4,58
0,5 — 0,2 —	679	6,79
0,4 — 0,2 —	1180	7,55

Alle diese Gesetzmässigkeiten stimmen mit unseren Resultaten aus den Auto-reduktionsuntersuchungen gut überein und bilden somit einen Beweis für unsere An-nahme, dass die Autoreduktion über das freie Rhodan verläuft und durch seine Un-beständigkeit hervorgerufen wird.

In Tabelle 46 sind die Resultate einiger Messungen über die Zersetzung des Rho-dans bei 13,8° aufgeführt.

Tabelle 46.

Die Zersetzung des Rhodans in 1 m *HCl*, 0,08 m *NaRh* bei 13,8°.

40 cm³ 5 m *HCl* + 185 cm³ *H₂O* + 5 cm³ Bromwasser (0,214 m) wurden zu 10 cm³ 2 m *NaRh* + 10 cm³ 5 m *HCl* gesetzt, und die ersten 50 cm³ zur Titrierung wurden 28 Sekunden später zu Kalium-rhodanid gesetzt.

<i>t</i>	Sulfit (0,01868 m)	[<i>Rh₂</i>]	<i>k</i>
0 Sek.	3,60 cm ³	0,001348	
110 —	1,80 —	0672	408
252 —	1,03 —	0384	442
374 —	0,71 —	0265	503

Mittel: 451

Als Mittel erhält man aus dieser Tabelle für *k* 451 und für *k*₀ 451 · 0,08² = 2,99. Da nach Tabelle 45 *k*₀ in 1 m Salzsäure bei 18° 4,59 beträgt, ergibt sich hiernach für eine Temperatursteigerung von 1° eine Vergrösserung von *k*₀ im Verhältnis

$$\sqrt[4,2]{\frac{4,59}{2,99}} = 1,11.$$

Da wir für die Geschwindigkeitskonstante der Autoreduktion pro Grad eine Vergrösse-rung im Verhältnis

$$\sqrt[8]{\frac{10}{1,4}} = 1,28$$

gefunden haben (vgl. Seite 51), also eine weit grössere Zahl, so muss die Dissoziation des Aurirhodanids in Rhodan und Aurorhodanid mit der Temperatur steigen, und zwar muss die Dissoziationskonstante pro Grad etwa 8% grösser werden.

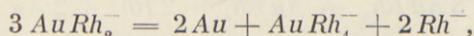
$$\sqrt{\frac{1,28}{1,11}} = 1,08.$$

Diese Zunahme ist recht plausibel. Ihr entspricht nach dem zweiten Wärmesatz ein Wärmeverbrauch bei der Dissoziation des Aurirhodanids von:

$$Q = RT^2 \cdot \frac{d \ln k}{dt} = 2 \cdot 291^2 \cdot 0,08 = \text{ca. } 10000 \text{ Kalorien.}$$

IX. Die Goldausscheidung.

Die chemische Gleichung des Vorgangs. Wenn man eine Goldrhodanidlösung längere Zeit aufbewahrt, so wird das Gold nach und nach in freier Form ausgeschieden. Dieser Vorgang findet hauptsächlich in der Weise statt, dass der Gehalt der Lösung an Aurorhodanid in Gold und Aurirhodanid gespalten wird:



wonach das gebildete Aurirhodanid zu Aurorhodanid autoreduziert wird; dieses wird dann wieder unter Goldausscheidung gespalten u. s. w. Den Beweis dieser Reaktionsfolge erblicken wir darin, dass Aurorhodanidlösungen, die kein Aurirhodanid enthalten, beim Stehen gleichzeitig Gold ausscheiden und aurirhodanidhaltig werden, und wenn der Gehalt an Wasserstoffionen und Rhodanionen einigermaßen gross und die Geschwindigkeit der Autoreduktion daher klein ist, so wird in Übereinstimmung mit obiger Gleichung im Anfange des Vorgangs für je zwei ausgeschiedene Goldatome ungefähr ein Molekül Aurirhodanid in der Lösung gefunden. Einige Analysenresultate, die dies zeigen, sind in Tabelle 47 enthalten.

Tabelle 47.

Goldausscheidung und Aurirhodanidbildung in Aurorhodanidlösungen.

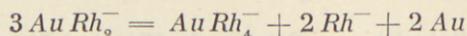
$[Rh^-] = 0,4$; $[H^+] = \text{ca. } 0,1$; $T = \text{ca. } 14^\circ$.

	Nach 24 Stunden.			Nach 48 Stunden.		
	Gold ausge- scheiden aus 25 cm ³ .	[Au ^{III}]		Gold ausge- scheiden aus 25 cm ³ .	[Au ^{III}]	
		beob.	ber.		beob.	ber.
0,0121 m Au ^I , 0,425 m NaRh, 0,1 m HCl	1,6 mg	0,00012	0,00016	1,7 mg	0,00013	0,00017
0,0242 — 0,45 — 0,1 —	4,4 —	0,00036	0,00045	5,7 —	0,00052	0,00058
0,0484 — 0,5 — 0,1 —	12,5 —	0,00100	0,00127	19,8 —	0,00176	0,00201
0,0969 — 0,6 — 0,1 —	Niederschlag aus NaAuRh ₄			Niederschlag aus NaAuRh ₄		

Die angewandten Lösungen wurden durch Zusatz von neutralisiertem Goldchlorid ($HAuCl_4 + \text{ca. } 3 NaOH$) zu Salzsäure und Natriumrhodanid und nachherige Reduktion mit Sulfit dargestellt und in Portionen von 25 cm³ verteilt. Das ausgeschiedene Gold wurde abfiltriert, gegläht und gewogen, und im Filtrate wurde das Aurirhodanid sulfittitriert. In der Tabelle sind ausser den beobachteten Aurirhodanidkonzentrationen, [Au^{III}], auch diejenigen aufgeführt, die man aus den ausgeschiedenen Goldmengen berechnet, unter der Annahme, dass pro zwei ausgeschiedene Goldatome ein Molekül Aurirhodanid gebildet wird. Die beobachteten Aurirhodanidkonzentrationen sind überall ein wenig kleiner als die berechneten, was aber auch zu erwarten ist, da die Autoreduktion durch die Anwesenheit der Wasserstoffionen, der Rhodanionen und des Aurorhodanids sicher nicht vollständig gehemmt wird.

Das Gleichgewicht Aurorhodanid-Aurirhodanid an einer Goldoberfläche. Wenn man in Tabelle 47 die Resultate nach 24stündigem Stehen mit denjenigen nach 48stündigem Stehen vergleicht, zeigt sich Folgendes. In der goldreichsten Lösung geht die Zersetzung des Aurorhodanids den zweiten Tag fast ebenso schnell wie am ersten Tage; je weniger

Gold die Lösung aber enthält, um so mehr nähern sich die für einen und für zwei Tage gefundenen Resultate einander. In der 0,0121 molaren Goldlösung scheint die Reaktion schon nach einem Tage annähernd fertig zu sein: hiernach darf man schliessen, dass in dieser Lösung nach zwei Tagen ein Gleichgewicht zwischen Aurorhodanid, Aurirhodanid und Gold fast erreicht wird. Nach der chemischen Gleichung des Vorganges:



kann man folgern, dass die Gleichgewichtsbedingung die folgende Form besitzen muss:

$$\frac{[AuRh_4^-][Rh^-]^2}{[AuRh_2^-]^3} = K.$$

Wenn man annimmt, dass in der verdünntesten Lösung das Gleichgewicht nach zwei Tagen vollständig erreicht worden ist, berechnet man für die Gleichgewichtskonstante K den Zahlenwert 14,3.

$$\frac{0,00013 \cdot 0,4^2}{0,0116^3} = 14,3.$$

Dass in den stärkeren Goldlösungen das Gleichgewicht nicht so schnell erreicht wird wie in der verdünnten, ist leicht zu verstehen, da die zum Gleichgewicht notwendige Aurirhodanidmenge mit der dritten Potenz der Aurorhodanidkonzentration anwächst.

Den Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante, K , kann man auch aus Potentialmessungen, die wir früher angestellt haben, berechnen. In einer Lösung von Aurorhodanid und Aurirhodanid, die mit Gold in Gleichgewicht ist, müssen die zwei Elektrodenpotentiale, die den Übergängen Aurirhodanid-Aurorhodanid und Aurorhodanid-Gold entsprechen, einander gleich sein.¹⁾

Für das Aurirhodanid-Aurorhodanid-Potential gilt:

$$E = {}_0E_h + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[AuRh_4^-]}{[AuRh_2^-] \cdot [Rh^-]^2} = 0,645 + 0,029 \lg \frac{[AuRh_4^-]}{[AuRh_2^-] \cdot [Rh^-]^2},$$

und für das Aurorhodanid-Gold-Potential gilt:

$$E = {}_0E_h + \frac{RT}{F} \ln \frac{[AuRh_2^-]}{[Rh^-]^2} = 0,689 + 0,058 \lg \frac{[AuRh_2^-]}{[Rh^-]^2}.$$

Das Gleichsetzen dieser zwei Potentiale ergibt die gesuchte Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{[AuRh_4^-] \cdot [Rh^-]^2}{[AuRh_2^-]^3} = 10^{\frac{0,044}{0,029}} = 33.$$

Der aus den Potentialmessungen berechnete Zahlenwert 33 ist mehr als doppelt so gross wie der analytisch bestimmte. Bei der Beurteilung der fehlenden Übereinstimmung muss man sich erinnern, dass beide Werte recht unsicher sind. Namentlich

¹ Vgl. LUTHER: Zeitschr. physik. Chem. 36, 385 (1901).

die analytische Bestimmung ist wahrscheinlicherweise sehr ungenau. Das Gleichgewicht hat sich selbst in der verdünnten 0,0121 molaren Lösung nach zwei Tagen sicher nicht vollständig eingestellt, und die Bestimmung der Aurirhodanidkonzentration ist wegen der Kleinheit dieser Konzentration ungenau. Wir haben daher den Wert 14,3 ausser Betracht gelassen und mit 33 gerechnet; aber auch dieser Wert ist sehr unsicher, indem ein Fehler von nur zwei Millivolt in einer der zu seiner Berechnung angewandten Normalpotentialen den Wert um 17 % ändert.

Wenn in einer Lösung die Hauptmenge des Goldes als Aurirhodanid, bzw. als Aurorhodanid vorhanden ist, sind die folgenden Formen der Gleichgewichtsbedingung zur Orientierung gut geeignet:

$$\left(\frac{[AuRh_4^-]}{[AuRh_2^-]}\right)^3 = 33 \cdot \frac{[AuRh_4^-]^2}{[Rh^-]^2}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{[AuRh_4^-]}{[AuRh_2^-]} = 33 \cdot \frac{[AuRh_2^-]^2}{[Rh^-]^2}.$$

Zu allgemeiner Orientierung ist es das beste, die folgenden Variablen einzuführen:

$$x = [Rh^-] : [Au] \quad \text{und} \quad y = [AuRh_4^-] : [Au],$$

wo $[Au]$ die gesamte Goldkonzentration bedeutet. Die Gleichgewichtsbedingung nimmt mit ihnen die folgende Form an:

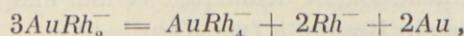
$$x^3 = 33(1-y)^3 : y.$$

Diese Gleichung ist zum Beispiel durch folgende Wertpaare befriedigt:

y	0,01	0,1	0,2	0,5	0,8	0,9	0,95	0,99
$\log x$	1,753	1,190	0,913	0,458	-0,241	-0,718	-1,181	-2,239.

Mit Hilfe dieser Werte ist die Kurve in Figur 2 (Seite 14) gezeichnet, die eine gute Übersicht über die Änderung des Verhältnisses zwischen Aurirhodanid und Aurorhodanid mit dem Verhältnis zwischen der Rhodanionenkonzentration und der gesamten Goldkonzentration abgibt.

Die Geschwindigkeit der Goldausscheidung. Es ist nun gezeigt worden, dass die Goldausscheidung nach der folgenden Gleichung vor sich geht:



und dass dieser Vorgang reversibel ist und zu einem Gleichgewicht führt, für welches gilt:

$$\frac{[AuRh_4^-] \cdot [Rh^-]^2}{[AuRh_2^-]^3} = \text{ca. } 33.$$

Um auch die Geschwindigkeit der Goldausscheidung kennen zu lernen, haben wir Versuche bei 40° angestellt. Es wurde vorgezogen, die Versuche bei 40° auszuführen, da die Reaktion bei 18° sehr langsam verläuft.

Zu den Versuchen wurde vorzugsweise eine 0,1 molare Aurorhodanidlösung benutzt, in welcher die Rhodanionenkonzentration 0,3 molar und die Wasserstoffionenkonzentration 0,1 molar war; ausserdem wurden aber einzelne Versuche mit anderen Lösungen

angestellt. Die Lösungen wurden aus abgemessenen Mengen Salzsäure und Natrium rhodanid durch Zusatz von neutralisiertem Aurichlorid und nachherige Entfärbung mit Natriumsulfit dargestellt. Das Aurichlorid wurde in kleinen Portionen zugesetzt, die je für sich entfärbt wurden. Nach Verdünnen mit Wasser zu dem gewünschten Volumen wurde die Lösung in Portionen von 50 cm^3 bei 40° in einem Thermostaten angebracht. Das ausgeschiedene Gold wurde abfiltriert, gegläht und gewogen, und das in der Lösung vorhandene Aurirhodanid wurde durch Sulfittitrierung bestimmt. Tabelle 48 zeigt den Verlauf der Goldausscheidung in $0,1 \text{ m Au}^I$, $0,5 \text{ m NaRh}$, $0,1 \text{ m HCl}$; in dieser Lösung ist die Rhodanionenkonzentration $0,3 \text{ m}$ und die Wasserstoffionenkonzentration ca. $0,1 \text{ m}$.¹⁾ Während die ausgeschiedene Goldmenge mit der Zeit ständig anwächst, passiert die vorhandene Aurirhodanidmenge durch ein Maximum. Vor dem Maximum wird das Aurirhodanid durch die Goldausscheidung schneller gebildet, als es durch die Autoreduktion zersetzt wird, während die Sachlage nach dem Maximum eine umgekehrte ist.

Tabelle 48.

Die Goldausscheidung in $0,1 \text{ m Au}^I$, $0,5 \text{ m NaRh}$, $0,1 \text{ m HCl}$.
 $[\text{Rh}^-] = 0,3$; $[\text{H}^+] = \text{ca. } 0,1$; $t = 40^\circ$.

Nach 2stündigem Stehen	$[\text{Au}^{III}]$	Gold aus 50 cm^3 ausgeschieden	
— 4 —	0,00088 m	24,3 mg	
— 6 —	0,00176 -	44,0 -	
— 18 —	0,00222 -	56,6 -	
	0,00308 -	184,2 -	
— 42 —	{	0,00288 -	280,3 -
		0,00262 -	249,9 -
		293 -
— 66 —	{	0,00196 -	382 -
		0,00169 -	371 -
		0,00169 -	413 -

Wir haben nicht versucht, eine Formel für die Geschwindigkeit der Goldausscheidung aufzustellen. Die Goldausscheidung besitzt nämlich wie die meisten anderen heterogenen Reaktionen einen schlecht definierten Verlauf und gibt bei Wiederholungen nicht genau übereinstimmende Resultate (vgl. Tabelle 48).

Der katalytische Einfluss des freien Goldes. Wir haben gefunden, dass die Goldausscheidung durch die Anwesenheit von freiem Gold beschleunigt wird. Aus einer frischen Lösung, $0,1 \text{ m Au}^I$, $0,5 \text{ m NaRh}$, $0,1 \text{ m HCl}$, wurden gleichzeitig zwei Portionen von 50 cm^3 entnommen und bei 40° angebracht. Zu der einen Portion wurde das aus einer ähnlichen Portion in einigen Tagen ausgeschiedene Gold gesetzt. In dieser Portion stieg die Aurirhodanidkonzentration in zwei Stunden zu $0,00312$, während sie in der anderen goldfreien nur zu $0,00108$ stieg. Die Oberfläche des Goldes wirkt also als Kontaksubstanz; es ist daher verständlich, dass die Geschwindigkeit der

¹⁾ Dieser Wert ist doch wahrscheinlicherwise etwas zu hoch; das angewandte Aurichlorid war gegen Lakmuspapier neutralisiert, und zu seiner Neutralisation verbraucht Aurichlorid nicht genau 2NaOH pro AuCl_3 , sondern etwas mehr.

Goldausscheidung variieren kann, je nachdem das Gold in einem Versuch mehr oder weniger kompakt ausgeschieden wird. Am schnellsten würde die Ausscheidung wohl stattfinden, wenn das Gold sich in kolloider Form einige Zeitlang aufgeschlemmt hielt.

Die Abhängigkeit der Goldausscheidung von der Zusammensetzung der Lösung. Wir haben untersucht, wie die Geschwindigkeit der Goldausscheidung sich mit der Konzentration des Aurorhodanids, der Rhodanionen und der Wasserstoffionen ändert. Die Resultate sind in den Tabellen 49—51 gesammelt.

Tabelle 49.

Der Einfluss der Aurorhodanidkonzentration.

 $[Rh^-] = 0,3$; $[H^+] = \text{ca. } 0,1$; $t = 40^\circ$.Nach 43,5 Stunden bei 40° .

			$[Au^{III}]$	Gold aus 50 cm^3 ausgeschieden
0,1 m Au^I ,	0,5 m $NaRh$,	0,1 m HCl	0,00272 m ¹⁾	280,8 mg ¹⁾
0,05 —	0,4 —	0,1 —	0,00090 —	126,1 —
0,02 —	0,34 —	0,1 —	0,00026 —	47,4 —

Tabelle 50.

Der Einfluss der Wasserstoffionkonzentration.

 $[Rh^-] = 0,3$; $[Au^I] = 0,1$; $t = 40^\circ$.Nach 18 Stunden bei 40° .

			$[Au^{III}]$	Gold aus 50 cm^3 ausgeschieden
0,1 m Au^I ,	0,5 m $NaRh$,	0,1 m HCl	0,00308 m	184,2 mg
0,1 —	0,5 —	0,4 —	0,00653 —	219,8 —
0,1 —	0,5 —	0,8 —	0,00356 —	225,7 —

Tabelle 51.

Der Einfluss der Rhodanionkonzentration.

 $[H^+] = \text{ca. } 0,1$; $[Au^I] = 0,1$; $t = 40^\circ$.Nach 18 Stunden bei 40° .

			$[Rh^-]$	$[Au^{III}]$	Gold aus 50 cm^3 ausgeschieden
0,1 m Au^I ,	0,4 m $NaRh$,	0,1 m HCl	0,2	0,00288	270,0 mg
0,1 —	0,5 —	0,1 —	0,3	0,00284	308,5
0,1 —	1,0 —	0,1 —	0,8	0,00308	184,2
				0,00162	81,5

Die Tabellen zeigen, dass die Geschwindigkeit der Goldausscheidung mit steigender Rhodanionkonzentration sinkt. Dagegen ist sie von der Wasserstoffionkonzentration ziemlich unabhängig und steigt nur ein wenig mit abnehmendem Säuregrad. Wenn man die Wasserstoffionkonzentration durch Zusatz von Natriumazetat sehr stark herunterdrückt, geht die Goldausscheidung doch, wie wir durch einige qualitative Versuche gefunden haben, mehrmal schneller als in den salzsauren Lösungen.

Die in den Lösungen nachweisbare Aurorhodanidmenge nimmt mit der Konzentration der Lösungen sehr stark ab. Wenn man die in den Tabellen 49—51 untersuchten

1) Interpoliert aus Tabelle 48.

Lösungen 10mal mit Wasser verdünnt, nehmen sie beim Stehen die Farbe des Aurirhodanids gar nicht an; es werden also keine sichtbaren Mengen von Aurirhodanid gebildet.

Eine spätere Versuchsreihe. Einige Monate nach den besprochenen Versuchen wurde eine neue Reihe Versuche mit 0,1 m Au^I , 0,5 m $NaRh$, 0,1 m HCl angestellt. Tabelle 52 enthält die dabei gewonnenen Resultate. In dieser Versuchsreihe ging die Goldausscheidung bedeutend schneller als früher (zu Anfang sogar 4mal schneller). Die gleichzeitig angestellten Parallelversuche stimmten recht gut überein und wiesen jedenfalls keine Variationen auf, die mit dem Unterschied der beiden Reihen vergleichbar waren. Es ist möglich, dass die Salzsäure bei der Darstellung der Lösungen der letzten Reihe erst nach dem Zusatz und der Reduktion des Aurichlorids zugesetzt wurde, und dass die Reduktion zu Aurorhodanid also in neutraler Natriumrhodanidlösung vorgenommen wurde. Bei der Ausführung der Versuche wurde nicht daran gedacht, dass eine solche kleine Abweichung von Bedeutung sein könnte. Erst viel später sind wir auf den Gedanken gekommen, dass vielleicht ein bei der Reduktion in neutraler Lösung entstandenes Nebenprodukt die Goldausscheidung beschleunigt hat.

Tabelle 52.

Die Goldausscheidung in 0,1 m Au^I , 0,5 m $NaRh$, 0,1 m HCl . $[Rh^-] = 0,3$; $[H^+] = \text{ca. } 0,1$; $t = 40^\circ$.

		$[Au^{III}]$	Gold aus 50 cm ³ ausgeschieden
Nach 1stündigem Stehen		0,0035; 0,00218	77 mg;
— 2 — —		0,00422; 0,00428; 0,00436	96,5 —
— 3 — —		0,00442; 0,00442	105,4 — ; 109 mg
— 6 — —		0,00592; 0,00608	146 —
— 9 — —		0,00728
— 12 — —		0,00780	239 —
— 15 — —		0,00762
— 18 — —		0,00704
— 22 — —		0,00624	340 —
— 24 — —		0,00640; 0,00650	260 —
— 46 — —		0,00344	352 — ; 355 —
— 51 — —		0,00306; 0,00282	384 — ; 377 —
— 72 — —		0,00166	500 —
— 75 — —		0,00150; 0,00150
— 92 — —		486 — ; 487 —
— 94 — —		0,000934	516 —
— 95 — —		0,00148; 0,00132	478 —
— 170 — —		0,00018; 0,00018

Das Verhalten der Aurirhodanidlösungen. Eine frische Lösung von Aurirhodanid kann Gold auflösen. Wenn man die Lösung stehen lässt, wird das Aurirhodanid nach und nach autoreduziert, und nach einiger Zeit wird ein Zustand erreicht, wo die Lösung mit metallischem Gold in Gleichgewicht sein wird, wo sie also sozusagen mit Gold gesättigt ist. Wenn die Autoreduktion weiter vorschreitet, fängt die Lösung an, Gold auszuschleiden, und es wird nach einiger Zeit ein in bezug auf Aurirhodanid annähernd stationärer Zustand erreicht, wo die durch die Autoreduktion verbrauchte Menge von

Aurirhodanid fast vollständig durch die Zersetzung des Aurorhodanids wiedergebildet wird. Ein ähnlicher annähernd stationärer Zustand wird erreicht, wenn man von Aurorhodanid ausgeht. Mit der Zeit müssen diese beiden Zustände sich asymptotisch aneinander nähern, und der Goldgehalt wird in beiden Lösungen in derselben Weise gegen Null abnehmen.

Wir haben diese Schlüsse durch die in Tabelle 53 und 54 zusammengestellten Versuche kontrolliert. Aus Tabelle 53 sieht man, wie die Aurirhodanidkonzentration in einer Aurorhodanidlösung sich ändert, in welcher die Aurirhodanidkonzentration anfänglich etwas grösser war als dem stationären Zustande entsprechend.

Tabelle 53.

0,0066 m Au^{III} , 0,0934 m Au^I , 0,5 m $NaRh$, 0,1 m HCl bei 40°

Nach 0 stündigem Stehen		0,0066 m Au^{III}		
— 5	—	0,0041	—	
— 12	—	0,0031	—	
— 51	—	0,0026	—	
— 75	—	0,0026	—	

Tabelle 54.

0,1 m Au^I , 0,5 m $NaRh$, 0,1 m HCl bei 40° .

Nach 2 stündigem Stehen		0,0009 m Au^{III}		
— 6	—	0,0022	—	
— 18	—	0,0031	—	
— 42	—	0,0027	—	
— 66	—	0,0018	—	

Wenn man von derselben, aber nur aurirhodanidfreien Lösung, ausgeht, erhält die Lösung beim Stehen die in Tabelle 54 angeführten Aurirhodanidmengen.

Die anfänglich aurirhodanidhaltige und die anfänglich aurirhodanidfreie Lösung enthalten also schon nach etwa 10 Stunden annähernd dieselbe Menge Aurirhodanid.

Anhang

über

das Aurichlorid.

Über den Zustand des Goldes in Aurichloridlösungen liegen in der Literatur nur qualitative Angaben vor. Um die Komplexität des Aurirhodanids mit derjenigen des Aurichlorids vergleichen zu können, haben wir deshalb im Laufe unserer Untersuchungen über die Rhodanide des Goldes das Normalpotential Gold-Aurichlorid gemessen. Die zu diesem Zwecke angestellten Potentialmessungen haben uns nebenbei erlaubt, die Hydrolyse des Aurichlorids zahlenmässig festzulegen. Die bei unseren Aurichloriduntersuchungen gefundenen Daten sind in diesem kleinen Anhang zusammengestellt.

Das Normalpotential Aurichlorid-Gold. Das Potential von Goldelektroden in aurichloridhaltigen Lösungen ist von mehreren Beobachtern untersucht worden (NEUMANN¹⁾, FAWSITT²⁾). Diese älteren Messungen sind indessen ziemlich wertlos; in einigen ist die Zusammensetzung der Goldlösung gar nicht angegeben, und wo die Zusammensetzung

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. **14**, 193 (1894).

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 1133 (1906).

angegeben ist, kennt man doch nicht den Zustand des Goldes und den Gehalt an Chlorionen.

Wir haben daher einige neue Messungen ausgeführt. Bei diesen wurden Lösungen von Wasserstoffaurichlorid benutzt, in welchen die Hydrolyse des Tetrachloroauriatkomplexes durch Zusatz von Salzsäure so stark zurückgedrängt war, dass man die Konzentration des Tetrachloroauriat-Ions gleich der Goldkonzentration und die Chlorionenkonzentration gleich der Konzentration der zugesetzten Salzsäure setzen konnte.

Tabelle 55 enthält die gewonnenen Resultate.

Tabelle 55.

*Potential von Ketten: $Au | \text{Aurichloridlös.} | \text{gesätt. } KCl | 0,1 \text{ m } KCl, HgCl | Hg.$
Bei ca. 17°.

Aurichloridlösung	E			Dif. pot.	°E		
	I	II	III		I	II	III
0,1 m $HAuCl_4$, 1 m HCl	0,627	-0,017	0,673
0,1 — 0,5 —	0,662	0,647	0,657	-0,012	0,670	0,655	0,665
0,1 — 0,25 —	0,672	0,683	-0,009	0,654	0,665
0,1 — 0,1 —	0,713	0,717	-0,007	0,662	0,666
0,1 — 0 —	0,813	-0,004
0,05 — 0,5 —	0,636	-0,012	0,650
				Mittel:	0,671	0,655	0,665

Für E , das gemessene Potential, sind unter I, II, III die Resultate von drei verschiedenen Messungsserien angegeben, die zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Goldelektroden ausgeführt wurden. Als Goldelektroden wurden galvanisch vergoldete, in Glas eingeschmolzene Platindrähte angewandt. Es wurden in derselben Messungsreihe nur Elektroden benutzt, die in einer Aurichloridlösung Potentiale ergaben, die auf weniger als 1 Millivolt übereinstimmten.

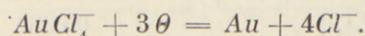
Man sieht sogleich aus der Tabelle, dass die drei Reihen untereinander nicht gut übereinstimmen, indem Abweichungen bis auf 15 Millivolt vorhanden sind. Die gemessenen Potentiale waren im grossen ganzen auch recht schlecht definiert; sie änderten sich in den ersten Stunden nach der Zusammenstellung der Kette oft viele Millivolt; die eingeführten Werte sind die nach mehrstündigem Stehen gefundenen. Bei einer erneuten Untersuchung dieser Potentiale wird es sicher zweckmässig sein, das Auro-Auri-Gleichgewicht in einer Goldchloridlösung in Berührung mit metallischem Gold genau zu studieren; vielleicht sind in den angewandten Lösungen die Auro-Mengen beim Gleichgewicht so gross, dass die Unsicherheiten der Messungen davon herrühren.

Um aus den gemessenen Potentialen ein Normalpotential zu berechnen, haben wir zuerst die Messungen für das Diffusionspotential korrigiert. Der Wert des Diffusionspotentials zwischen der salzsauren Goldlösung und dem gesättigten Kaliumchlorid wurde nach HENDERSON¹⁾ berechnet, und die gefundenen Werte sind in der Tabelle angeführt. Aus dem korrigierten Potentialwert, E' , wurde das Normalpotential, ${}_0E$, nach der Formel

¹⁾ Vgl. diese Abhandlung S. 27.

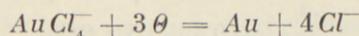
$$E' = {}_0E + \frac{RT}{3F} \ln \frac{[AuCl_4^-]}{[Cl^-]^4} \quad (1)$$

berechnet. Diese Formel beruht auf der Annahme, dass die folgende Reaktion potentialbestimmend ist:



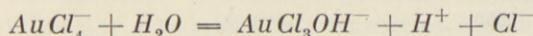
Die nach der Formel (1) berechneten Normalpotentiale sind in Tabelle 55 angeführt. Innerhalb derselben Messungsreihe sind die für das Normalpotential gefundenen Werte von der angewandten Goldkonzentration und der angewandten Salzsäurekonzentration unabhängig. Wir dürfen hieraus auf die Richtigkeit der Formel (1) und weiter rückwärts auf die Richtigkeit der angenommenen potentialbestimmenden Reaktion schliessen.

Die in den drei Messungsreihen gefundenen Mittelwerte des Normalpotentials sind 0,671, 0,655, 0,665. Die angewandten Goldelektroden haben also bis 16 Millivolt verschiedene Potentiale ergeben. Das Mittel aus allen Messungen ergibt für das Normalpotential 0,664, und wenn dieser Wert durch Addition von 0,337 auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet wird, erhält man für die Reaktion:



das Normalpotential, ${}_0E_h$, gleich 1,001.

Die Hydrolyse des Tetrachloroauriatkomplexes. Wir haben auch das Potential einer Goldelektrode in 0,1 molarem Wasserstoffaurichlorid ohne zugesetzte Salzsäure gemessen. Das Resultat ist in Tabelle 55 zu finden. Aus dieser Messung kann man die Hydrolysenkonstante des Tetrachloroauriatkomplexes berechnen. Nach Untersuchungen von HITTORF und SALKOWSKY und von KOHLRAUSCH muss man annehmen, dass dieser Komplex nach der Gleichung



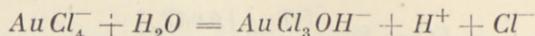
etwas hydrolysiert ist. Wenn der hydrolysierte Bruchteil x genannt wird, so wird die Chlorionenkonzentration der Lösung gleich $0,1 \cdot x$ und die Konzentration des Tetrachloroauriations gleich $0,1(1-x)$. Wir erhalten deshalb zur Bestimmung von x :

$$E' = {}_0E + \frac{RT}{3F} \ln \frac{0,1(1-x)}{(0,1 \cdot x)^4}.$$

Hier ist E' das gemessene und für das Diffusionspotential korrigierte Potential; es ist gleich 0,817. ${}_0E$ ist das Normalpotential gegenüber der Dezinormal-Kalomelektrode; es ist gleich 0,671 gesetzt, indem wir den Mittelwert angewandt haben, der in derselben Reihe gefunden wurde. Diese Zahlen ergeben:

$$\frac{0,1 \cdot (1-x)}{(0,1 \cdot x)^4} = 10^{\frac{0,817-0,671}{0,0192}} = 10^{7,60}; \quad x = 0,069.$$

Eine 0,1 molare Lösung von Wasserstoffaurichlorid ist also nach der Gleichung



6,9 % hydrolysiert. Daraus erhält man für die Hydrolysenkonstante, K_h :

$$K_h = \frac{[H^+] \cdot [Cl^-] \cdot [AuCl_3OH^-]}{[AuCl_4^-]} = \frac{0,1069 \cdot 0,0069^2}{0,0931} = 0,55 \cdot 10^{-4}$$

Wenn man mit dem gefundenen Wert, $K_h = 0,55 \cdot 10^{-4}$, die Hydrolyse in 1 m und 0,01 m Wasserstoffaurichlorid berechnet, findet man 0,74 %, bzw. 45 %. KOHLRAUSCH¹⁾ gibt an, dass die molare Leitfähigkeit bei 18° für 1 m $H Au Cl_4$ gleich 410 und für 0,01 m $H Au Cl_4$ gleich 560 ist. Da die molare Leitfähigkeit von Salzsäure bei 18° in 1 molarer Lösung 310 und in 0,01 molarer Lösung 370 ist, so würde man unter der Annahme, dass das unhydrolysierte Wasserstoffaurichlorid ungefähr wie Salzsäure leitet, in 1 molarer Lösung eine grössere Hydrolyse erwartet haben, während für die 0,01 molare Lösung die gefundene Zahl ganz gut stimmt.

Auch für Lösungen von Kaliumaurichlorid kann man mittels der gefundenen Hydrolysenkonstante die Hydrolyse berechnen, Wenn der Hydrolysengrad x und die molare Konzentration der Lösung C genannt werden, erhält man zur Bestimmung von x die Gleichung:

$$\frac{x^3}{1-x} = 0,55 \cdot 10^{-4} : C^2$$

HITTORF²⁾ schliesst aus seinen Überführungsversuchen mit Kaliumaurichlorid, dass die Zersetzung des Doppelsalzes in Goldchlorid und Kaliumchlorid schon in ca. 0,4 molarer Lösung messbar und in ca. 0,07 molarer Lösung gar wesentlich stärker ist. Für $C = 0,4$ und für $C = 0,07$ berechnet man in Übereinstimmung hiermit aus der obenstehenden Formel $x = 0,07$, bzw. $x = 0,21$.

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. **33**, 257 (1900).

²⁾ Pogg. Ann. **106**, 523 (1859).

Zusammenfassung.

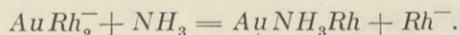
1. Das Aurorhodanid ist in fester Form, wie bereits von CLEVE nachgewiesen wurde, nur in Form von Doppelverbindungen beständig. Wir haben ausser den CLEVE'schen Kalium- und Silberdirhodanoauratoen ein neues Doppelsalz von demselben Typus, das Ammoniumdirhodanoaurat, $NH_4 AuRh_2$, dargestellt. Die entsprechende Wasserstoffverbindung, die Dirhodanoauratoäure, lässt sich aus wässriger Lösung mit Äther extrahieren und lässt sich aus der ätherischen Lösung beim Eintrocknen als teilweise zersetztes Öl gewinnen.

In seinen wässrigen Lösungen ist das Aurorhodanid immer als Dirhodanoauratoation, $AuRh_2^-$, vorhanden. Die Komplexitätskonstante dieses Komplexions ist $10^{22,4}$ mal kleiner als die des Dicyanoauratoions.

$$K_{Rh} = \frac{[AuRh_2^-]}{[Au^+].[Rh^-]^2}; \quad K_{CN} = \frac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+].[CN^-]^2}; \quad \frac{K_{CN}}{K_{Rh}} = 10^{22,4}.$$

Das Dirhodanoauratoation ist in rhodanionenreicher Lösung bei $p_H = 9$ noch nicht merkbar hydrolysiert; in stark alkalischer Lösung wird es zersetzt.

Aus den Dirhodanoauratoen entsteht durch Einwirkung von Ammoniak nach einer reversiblen Reaktion das schwerlösliche, wasserempfindliche CLEVE'sche Monamminoaurorhodanid, $AuNH_3Rh$.



Das Dirhodanoauratoation und die aurorhodanidhaltigen Verbindungen sind farblos.

2. Aurirhodanid. Wir können die CLEVE'sche Angabe bestätigen, dass Aurirhodanid in fester Form nicht existenzfähig ist und haben zwei neue Verbindungen vom CLEVE'schen Tetrarhodanoauriattypus, das Natriumtetrarhodanoauriat, $NaAuRh_4$, und die Tetrarhodanoauriatoäure, $HAuRh_4 \cdot 2H_2O$, dargestellt. Die letztgenannte Säure ist aus wässriger Lösung mit Äther extrahierbar und scheidet sich aus ihrer mit Natriumsulfat entwässerten, ätherischen Lösung mit 2 Molekülen Wasser aus.

Die Bestimmung von Aurirhodanid neben Aurorhodanid kann durch Titrierung mit Sulfit bis zur Farblosigkeit ausgeführt werden.

In seinen Lösungen ist das Aurirhodanid hauptsächlich als Tetrarhodanoauriatoation, $AuRh_4^-$, vorhanden. Die Komplexitätskonstante dieses Ions ist $10^{17,7}$ mal grösser als die des Tetrachloroauriatoions.

$$K_{Rh} = \frac{[AuRh_4^-]}{[Au^{+++}] \cdot [Rh^-]^4}; \quad K_{Cl} = \frac{[AuCl_4^-]}{[Au^{+++}] \cdot [Cl^-]^4}; \quad \frac{K_{Rh}}{K_{Cl}} = 10^{17,7}.$$

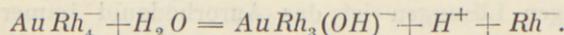
Das Tetra-aurirhodanoaurat ist stark rotbraun gefärbt. Bei $\lambda = 578 \mu\mu$ ist sein molarer Extinktionskoeffizient 108; bei $\lambda = 546 \mu\mu$ ist der Koeffizient 2,6 mal grösser und bei $436 \mu\mu$ ist er fast 10mal grösser.

Bei Rhodanionenkonzentrationen grösser als 0,2 sind Penta- und Hexaurirhodanoaurate in bedeutender Menge vorhanden. Die Komplexitätskonstanten dieser Komplexe sind die folgenden:

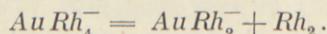
$$K_{AuRh_5} = \frac{[AuRh_5^-]}{[AuRh_4^-] \cdot [Rh^-]} = 1,0; \quad K_{AuRh_6} = \frac{[AuRh_6^{--}]}{[AuRh_5^-] \cdot [Rh^-]} = 1,1.$$

Die Penta- und Hexakomplexe sind stärker gefärbt als die Tetrakomplexe. Bei $\lambda = 578 \mu\mu$ ist der molare Extinktionskoeffizient des Pentakomplexes ca. 218 und der des Hexakomplexes ca. 248.

Bei kleinen Rhodanionenkonzentrationen und Wasserstoffionenkonzentrationen scheint das Tetra-aurirhodanoaurat einer Hydrolyse nach der folgenden Gleichung zu unterliegen:



Diese Hydrolyse ist doch selbst bei $[H^+] \cdot [Rh^-] = 0,01$ noch kaum grösser als 20%. Sehr bedeutungsvoll für das Verhalten des Aurirhodanids ist die Dissoziation des Tetra-aurirhodanoaurates in Dirhodanoaurat und freies Rhodan, Rh_2 :

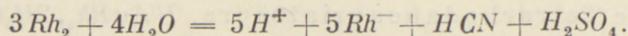


Die Dissoziationskonstante hat bei 18° den folgenden Wert:

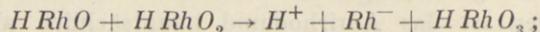
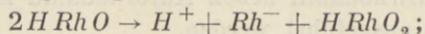
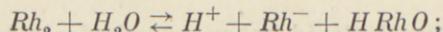
$$K = \frac{[AuRh_2^-] \cdot [Rh_2]}{[AuRh_4^-]} = 0,49 \cdot 10^{-4};$$

sie steigt ungefähr 8% pro Grad.

3. Das freie Rhodan, Rh_2 , ist als ein zwischen Brom und Jod liegendes, farbloses, zusammengesetztes Halogen aufzufassen. Es wird aus Rhodaniden von Brom sogleich freigemacht und macht selbst momentan Jod aus Jodiden frei. Es ist äusserst unbeständig und wird in wässriger Lösung nach der folgenden Gleichung hydrolysiert:



Dieser Bruttoprozess ist das Resultat folgender 4 Partialprozesse:

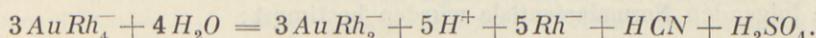


Der 2. von diesen Partialprozessen bestimmt durch seinen langsamen Verlauf die Reaktionsgeschwindigkeit, für welche die folgende Gleichung als gültig nachgewiesen wurde:

$$\frac{d[Rh_2]}{dt} = -k'[HRhO]^2 = -k \cdot \frac{[Rh_2]^2}{[H^+]^2 \cdot [Rh^-]^2}.$$

Bei 18° hat die Geschwindigkeitskonstante k einen Zahlenwert von ca. 5, und ihr Wert steigt ca. 11 % pro Grad.

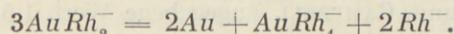
4. Die Autoreduktion. Aurirhodanid wird in Lösung durch Autoreduktion nach der folgenden Gleichung in Aurorhodanid umgewandelt:



Die Anwesenheit von Wasserstoffionen, von Rhodanionen und von Aurorhodanid wirkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Autoreduktion stark hemmend ein.

Die Autoreduktion wird durch die Unbeständigkeit des durch die Dissoziation des Aurirhodanids entstandenen freien Rhodans verursacht. Es wurde gezeigt, dass ihr zeitlicher Verlauf aus dem Werte der Dissoziationskonstante des Aurirhodanids und aus der Zersetzungsgeschwindigkeit des freien Rhodans richtig vorausberechnet werden kann.

5. Die Goldausscheidung. Eine Aurorhodanidlösung scheidet Gold aus unter gleichzeitiger Bildung von Aurirhodanid nach der folgenden Gleichung:



Diese Reaktion ist reversibel, indem Aurirhodanid Gold unter Bildung von Aurorhodanid löst. Die Gleichgewichtskonstante dieser reversiblen Reaktion hat den folgenden Wert:

$$K = \frac{[AuRh_4^-] \cdot [Rh^-]^2}{[AuRh_2^-]^3} = \text{ca. } 33.$$

Die Geschwindigkeit der goldlösenden Wirkung des Aurirhodanids haben wir nicht näher untersucht. Für die Geschwindigkeit der reziproken Reaktion, die Goldausscheidung aus Aurorhodanid, haben wir gefunden, dass sie mit abnehmender Rhodanionenkonzentration schnell und mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration langsam grösser wird. Die Geschwindigkeit wird durch Zusatz von Goldpulver katalytisch beschleunigt. In 0,1 m HCl , 0,5 m $NaRh$, 0,1 m Au^I wird bei 40° im Laufe von 3 Tagen ungefähr die Hälfte des Goldes ausgeschieden.

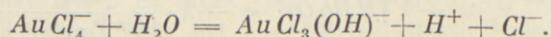
Die Autoreduktion und die Goldausscheidung bewirken zusammen, dass Goldrhodanidlösungen nach genügender Zeit alles Gold in metallischer Form ausscheiden.

6. Das Löslichkeitsprodukt des Natriumaurirhodanids, $[Na^+] \cdot [AuRh_4^-]$, wurde bei 18° in einer 2,2 ionnormalen Lösung zu 0,0005 und in einer 0,6 ionnormalen Lösung zu 0,0004 gefunden. Bei der Berechnung dieser Werte wurde mit Konzentrationen statt Aktivitäten gerechnet.¹⁾ Das Löslichkeitsprodukt des Kaliumaurirhodanids, $[K^+] \cdot [AuRh_4^-]$, hat bei einer Ionennormalität von 1,4 den Wert 0,00006.²⁾

¹⁾ Vgl. Seite 46. Die Bestimmungen auf Seite 20 sind nur orientierend.

²⁾ Auf Seite 18 wird 0,00008 angegeben; wenn man diese Zahl für die Anwesenheit von höheren Rhodanokomplexen korrigiert, erhält man die Zahl 0,00006.

7. **Das Aurichlorid.** In einer salzsauren Lösung von Wasserstoffaurichlorid ist das Gold hauptsächlich als Tetrachloroauriation, $AuCl_4^-$, vorhanden. Dieses Tetrachloroauriation ist in seinen Lösungen nach der folgenden Gleichung hydrolysiert:



Seine Hydrolysenkonstante hat den folgenden Wert:

$$K_h = \frac{[AuCl_3(OH)^-] \cdot [H^+] \cdot [Cl^-]}{[AuCl_4^-]} = 0,55 \cdot 10^{-4}.$$

8. Die folgenden Normalpotentiale wurden bestimmt:

Elektrodenreaktion	Normalpotential ${}_0E_h$
$Au + 2Rh^- = AuRh_2^- + 2\theta$	0,689 Volt
$AuRh_2^- + 2Rh^- = AuRh_4^- + 2\theta$	0,645 —
$Au + 4Rh^- = AuRh_4^- + 3\theta$	0,660 —
$Au + 4Cl^- = AuCl_4^- + 3\theta$	1,001 —
$2Rh^- = Rh_2 + 2\theta$	0,769 —

Diese Werte gelten für ca. 18°. Bei ihrer Berechnung wurden die Ionenkonzentrationen statt der Ionenaktivitäten angewandt.

9. Der von ABEGG und CAMPBELL angegebene Wert 1,5 für das Normalpotential Gold-Auroion ist unzuverlässig, da bei der Messung von Goldelektrodepotentialen in starker, mit Auroxyd gesättigter Salpetersäure nur das Oxydationspotential der Salpetersäure gemessen wird (vgl. Seite 5).

Diese Arbeit wurde in den chemischen Laboratorien der Universität und der königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. BILMANN, der uns in dem von ihm geleiteten chemischen Laboratorium der Universität Platz und Material zur Verfügung gestellt hat, bringen wir hierfür unseren herzlichsten Dank.

Der eine von uns (Niels Bjerrum) hat weiter dem Carlsbergfond für eine ihm zuerteilte ökonomische Unterstützung während der Ausarbeitung dieser Abhandlung seinen herzlichsten Dank zu bringen.

INHALT

	Seite
I. Übersicht.....	3
Feste goldrhodanidhaltige Verbindungen S. 3; Darstellung von goldrhodanidhaltigen Lösungen S. 4; Zusammensetzung und Komplexität der farblosen Aurorhodanidkomplexe S. 4; Zusammensetzung und Komplexität der rotbraunen Aurirhodanidkomplexe S. 6; über die Unbeständigkeit der Goldrhodanide S. 7; die Autoreduktion S. 8; die Dissoziation des Aurirhodanids zu Aurorhodanid und Rhodan S. 9; die Deutung des Verlaufes der Autoreduktion S. 10; über das freie Rhodan S. 12; über die Berechnung von Oxydationsgeschwindigkeiten aus Oxydationspotentialen S. 13; die Goldausscheidung S. 13; über die Deutung der Eigenschaften der Goldrhodanide mit Hilfe der gewonnenen Kenntnisse S. 15; Erklärung einiger Anomalien S. 16; über die Anwendung der Goldrhodanide zu Tonbädern S. 17.	
II. Darstellung und Eigenschaften der in fester Form gewonnenen, goldrhodanidhaltigen Verbindungen	18
1. Die krystallisierten Tetrarhodanoauriate S. 18. 2. Die krystallisierten Dirhodanoauroate und das Monamminoaurorhodanid S. 21.	
III. Zusammensetzung und Komplexität des Aurorhodanidkomplexes	24
Potentialmessungen nach Bodländer in Aurorhodanidlösungen S. 24; das Normalpotential Gold-Aurorhodanid S. 26; die Komplexität des Dirhodanoauroatkomplexes S. 28; die Hydrolyse des Dirhodanoauroatkomplexes S. 29.	
IV. Zusammensetzung und Komplexität des Aurirhodanidkomplexes	30
Über die Schwierigkeiten bei der direkten Messung von Aurirhodanid-Gold-Potentialen S. 30; die Messung des Aurirhodanid-Aurorhodanid-Potentials S. 31; die Zusammensetzung des Aurirhodanidkomplexes S. 32; das Normalpotential Aurorhodanid-Aurirhodanid S. 33; die Berechnung des Aurirhodanid-Gold-Potentials S. 34; die Komplexität des Aurirhodanids S. 34.	
V. Die Dissoziation des Aurirhodanids in Aurorhodanid und freies Rhodan.....	35
Messungen von Platinelektrodenpotentialen in Aurirhodanidlösungen S. 35; spektrophotometrische Untersuchungen über die Farbe von Aurirhodanidlösungen S. 37.	
VI. Über die Existenz von anderen Aurirhodanidkomplexen neben dem Tetrarhodanoauriatkomplexe	42
Die Bildung von Pentarhodanoauriatkomplexen und Hexarhodanoauriatkomplexen bei hohen Rhodanionenkonzentrationen S. 42; die Hydrolyse des Aurirhodanids S. 47.	
VII. Die Autoreduktion.....	48
Die Oxydationsprodukte des Rhodans S. 48; über die Titrierung von Aurirhodanid mit Sulfidlösung S. 50; Geschwindigkeitsmessungen S. 51; Geschwindigkeitstheorie S. 53; die Prüfung der Theorie S. 54; die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Rhodanionen- und der Wasserstoffionenkonzentration S. 55; die Geschwindigkeit der Autoreduktion bei sehr kleinen Gehalten an Rhodanionen oder Wasserstoffionen S. 57; die Geschwindigkeit der Autoreduktion nach spektrophotometrischen Messungen S. 58.	
VIII. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des freien Rhodans	60
IX. Die Goldausscheidung.....	63
Die chemische Gleichung des Vorgangs S. 63; das Gleichgewicht Aurorhodanid-Aurirhodanid an einer Goldoberfläche S. 63; die Geschwindigkeit der Goldausscheidung S. 65; das Verhalten der Aurirhodanidlösungen S. 68.	
Anhang über das Aurichlorid.....	69
Das Normalpotential Aurichlorid-Gold S. 69; die Hydrolyse des Tetrachlorauriatkomplexes S. 71.	
Zusammenfassung	72