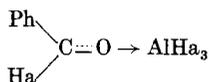


RÉSUMÉ.

Le spectre infrarouge des complexes monomoléculaires des chlorure et bromure de benzoyle et des halogénures de Al présente une liaison carbonyle perturbée qui permet de leur attribuer la formule de structure symbolique



Ces complexes se forment aussi en solution benzénique et le spectre infrarouge permet de vérifier pendant la synthèse cétonique le passage de $\text{PhCCl}-\text{O}:\text{AlCl}_3$ à $\text{Ph}_2\text{CO}:\text{AlCl}_3$.

L'anhydride phtalique et probablement l'anhydride maléique, paraissent bien, d'après leur spectre infrarouge, former des complexes avec les halogénures de Al.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur *E. Briner*, qui nous a aidé de ses conseils et qui a mis à notre disposition l'appareillage nécessaire aux recherches.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

149. Über die Normalpotentiale des Quecksilbers und die Disproportionierung: $2 \text{Hg}^I \rightleftharpoons \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{II}$

von G. Schwarzenbach und G. Anderegg.

(27. IV. 54.)

Wie wir in einem folgenden Artikel zeigen werden, kann man mit Quecksilberelektroden nicht nur die Komplexe von Hg, sondern auch diejenigen anderer Metalle untersuchen. Das in die Berechnung für die Komplexbildungskonstanten eingehende Bestimmungsstück ist dabei die Konzentration $[\text{Hg}^{+2}]$ des nicht komplex gebundenen Kations, welches aus dem Potential einer Quecksilberelektrode **E** nach Gleichung (1) erhalten wird.

$$E = \Pi_2 + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log [\text{Hg}^{+2}] + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log f'' = \Pi_2^c + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log [\text{Hg}^{+2}], \quad (1)$$

wobei $s = 2,3026 \cdot \text{RT}/F$.

Wenn man in einem Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke arbeitet, so bestimmt man zweckmässigerweise Π_2^c (zusammen mit eventuell auftretenden Flüssigkeitspotentialen) durch Eichmessungen mit Lösungen von bekannter Quecksilberkonzentration. Das Quecksilber dieser Eichlösungen geht dabei im Kontakt mit dem flüssigen Metall aber zum grossen Teil in die I-wertige Form über:



und man benötigt zur Berechnung von Π_2^c die Gleichgewichtskonstante von Reaktion I:

$$K = [\text{Hg}_2^{+2}]/[\text{Hg}^{+2}] \cdot f'/f'' = K^c \cdot f'/f'' \quad (2)$$

Neben dem Normalpotential Π_2 gibt es noch zwei weitere, durch die Gleichungen (3) und (4) definierte Normalpotentiale des Quecksilbers:

$$E = \Pi_1 + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log [\text{Hg}_2^{+2}] + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log f' = \Pi_1^c + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log [\text{Hg}_2^{+2}] \quad (3)$$

$$\begin{aligned} E &= \Pi_{1-2} + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log [\text{Hg}^{+2}]^2 / [\text{Hg}_2^{+2}] + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log f''^2 / f' \\ &= \Pi_{1-2}^c + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log [\text{Hg}^{+2}]^2 / [\text{Hg}_2^{+2}] \end{aligned} \quad (4)$$

Die Gleichung (3) beschreibt das Ansprechen einer Quecksilber-elektrode auf Hg^{I} -Ionen und (4) das Ansprechen auf das Verhältnis der beiden Oxydationsstufen. Da bei Gegenwart von metallischem Quecksilber dieses Verhältnis durch (2) fixiert ist, müssen wir beim Vorliegen eines anderen Verhältnisses das Potential E der Gleichung (4) mit einer unangreifbaren Elektrode messen, z. B. mit Platin.

In den Gleichungen (1) bis (4) sind die Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen Hg_2^{+2} und Hg^{+2} mit f' und f'' bezeichnet worden, und K^c , Π_1^c , Π_2^c , Π_{1-2}^c bedeuten „Konzentrationskonstanten“, die nur für ein Lösungsmittel einer bestimmten ionalen Stärke konstante Grössen sind.

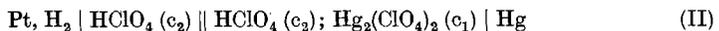
Die durch (1) bis (4) definierten Gleichgewichtskonstanten sind natürlich nicht unabhängig voneinander, denn durch Kombination dieser Gleichungen erhalten wir die Ausdrücke (5):

$$s \cdot \log K = 2 \cdot (\Pi_2 - \Pi_1) = \Pi_{1-2} - \Pi_1 \quad (5)$$

Die Potentiale gegenüber Quecksilberionen stellen sich bis hinunter zu den kleinsten Konzentrationen ausgezeichnet reversibel ein. Man würde deshalb denken, dass die in (5) auftretenden Grössen schon lange bekannt sind.

Das Gleichgewicht I ist um die Jahrhundertwende erstmals im *Nernst*'schen Laboratorium untersucht worden. Aus Merkuronitratlösungen in überschüssiger Salpetersäure, die mit flüssigem Metall ins Gleichgewicht gesetzt worden waren, wurde das Hg^{I} als Kalomel gefällt und in dessen Filtrat das Hg^{II} mit H_2S^1) oder nach Reduktion mit Hypophosphit ebenfalls wieder als Kalomel²⁾ niedergeschlagen und gravimetrisch ermittelt. Für K^c (25°) wurden dabei Werte von ungefähr 120 erhalten. Die ionale Konzentration bei der gearbeitet wurde ist nicht angegeben.

Im Jahre 1916 hat sodann *Linkart*³⁾ im Laboratorium von *G. N. Lewis* erstmals den Wert von Π_1 ermittelt. Er benutzte dabei die galvanische Kette II und variierte sowohl c_1 (Hg-Salz) als auch c_2 (Perchlorsäure) innerhalb erheblicher Grenzen um auf das Normalpotential bei $\mu = 0$ schliessen zu können, was das Resultat $\Pi_1 = 0,7926$ Volt (25°) lieferte.



wobei: $c_1 \ll c_2$.

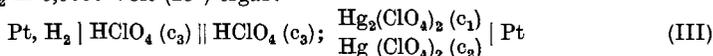
¹⁾ *A. Ogg*, Z. physikal. Ch. **27**, 285 (1898).

²⁾ *E. Abel*, Z. anorg. Ch. **26**, 373 (1901).

³⁾ *C. A. Linkart*, Am. Soc. **38**, 2356 (1916).

Einige Jahre später erscheint ein korrigierter Wert aus diesen Messungen im „*Lewis & Randall*“¹⁾, wobei die Autoren für f' (Gleichung 3) Mittelwerte für zweiwertige Kationen einsetzen, mit dem Ergebnis: $\Pi_1 = 0,7986$ Volt (25°). Auch in späteren Publikationen wird immer wieder von den Messungen *Linhart's* Gebrauch gemacht²⁾³⁾. Neue, zuverlässige Messungen sind offenbar nicht mehr ausgeführt worden.

Im Jahre 1931 erscheinen Daten für Π_{1-2} , die mit Hilfe der Zelle III erhalten wurden⁴⁾. Auch diesmal wurden die Konzentrationen von Perchlorsäure und der beiden Quecksilbersalze erheblich variiert und auf $\mu = 0$ extrapoliert, was den thermodynamischen Wert: $\Pi_{1-2} = 0,9050$ Volt (25°) ergab.



wobei $c_1 \cong c_2 \ll c_3$.

Auch dieses Ergebnis ist später wegen der Unsicherheit der Extrapolation auf $\mu = 0$ wieder korrigiert worden. *Latimer*⁵⁾ schätzt einen Wert, der um 5 Millivolt grösser ist, als besser, und setzt: $\Pi_{1-2} = 0,910$ Volt (25°). Daraus berechnet er mit dem Wert für Π_1 aus *Lewis & Randall* nach (5) die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion I zu $K = 81$ (25°).

Vor wenigen Jahren erschien schliesslich eine Serie glänzender Artikel von *Sillen* und Mitarbeitern⁶⁾, in welchen die Bestimmung der Bildungskonstanten der Halogenokomplexe des Quecksilbers beschrieben wird. Sozusagen als „Nebenprodukt“ wurde dabei auch K^c erhalten mit dem Zahlenwert: $K^c = 129,2 \pm 1,0$ (25°, $\mu = 0,5$, erreicht mit NaClO_4).

Wir haben zunächst den von *Sillen* angegebenen Wert für K als zuverlässig betrachtet. In Gleichung (2) sollten sich die Aktivitätskoeffizienten weitgehend aufheben, d. h. K und K^c sollten sich nur wenig voneinander unterscheiden, und wir nahmen deshalb an, dass auch K^c bei der von uns bei den Komplexbildungsstudien gewählten ionalen Stärke von $\mu = 0,1$, den von *Sillen* gefundenen Wert haben würde. Ebenso wurde der Temperaturgang vernachlässigt. Es zeigte sich dann aber, dass mit $K^c = 129$ die mit der Quecksilberelektrode ermittelten Bildungskonstanten der Komplexe der Äthylendiamintetraessigsäure um durchschnittlich 0,16 logarithmische Einheiten grösser ausfielen als mit den früher beschriebenen Methoden. Deshalb begannen wir am Wert $K^c = 129$ zu zweifeln und entschlossen uns, diese Konstante erneut zu ermitteln.

Methode. Wir versuchten zu einem möglichst zuverlässigen Wert von Π_{1-2}^c (gegenüber einer beliebigen Vergleichselektrode) zu gelangen, um diesen dann in Gleichung (4) für das Potential E einer Quecksilberelektrode einzusetzen, wobei man das Verhältnis der beiden Oxydationsstufen im Gleichgewicht mit dem flüssigen Metall erhält.

1) „*Thermodynamics*“, amerikanische Ausgabe 1923, Seite 418.

2) *W. C. Bray & A. V. Hershey*, *Am. Soc.* 56, 1889 (1934).

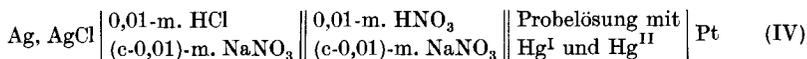
3) *S. E. S. El Wakkad & T. M. Salem*, *J. physical Chem.* 54, 1371 (1950). Die hier beschriebene Luftempfindlichkeit der Quecksilberpotentiale beruht offenbar auf einer irrtümlichen Interpretation der Messungen; siehe *J. physical Chem.* 56, 621 (1952).

4) *S. Popoff, J. A. Riddick, V. I. Wirth & L. D. Ough*, *Am. Soc.* 53, 1195 (1931).

5) *W. Latimer*, „*Oxidation States of Potentials in Aqueous Solutions*“, New York 1933, Seite 166.

6) *L. G. Sillen*, *Svensk. Chem. Tid.* 58, 52 (1946); id. mit *G. Infeldt* 58, 61 (1946); mit *A. Jonsson & I. Qvarfort*, *Scand. Chem. Acta* 1, 461, 473, 479 (1947).

Zur Bestimmung von Π_{1-2}^c diene die Kette IV:



Die Quecksilbersalze wurden als Nitrate eingeführt und zur Erreichung der gewünschten ionalen Stärke $\mu = c$ diene Natriumnitrat. Alle drei Lösungen von IV enthielten dieselbe Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-2} , was die an den flüssig-flüssigen Phasengrenzen auftretenden Potentiale praktisch zum Verschwinden bringt. Die gewählte Wasserstoffionenkonzentration genügt, um die Hydrolyse der Quecksilbersalze zu verhindern¹⁾. In die Lösung der Vergleichselektrode wurde die Säure in Form von HCl zugegeben, um zugleich eine definierte Chlorionenkonzentration zum Ansprechen der Silberchloridelektrode zu erzeugen. In den beiden anderen Lösungen wurde HNO_3 verwendet. Eine besondere Vorrichtung erlaubte es, die beiden flüssig-flüssigen Phasengrenzen vor jeder einzelnen Potentialmessung immer wieder neu mit frisch zufließenden Lösungen zu erzeugen.

Die Probelösung wurde durch Vermischen der folgenden Lösungen A und B im Verhältnis von x zu $(1-x)$ erzeugt:

Lösung A: 0,001-m. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 0,01-m. HNO_3 , (c-0,013)-m. NaNO_3 .

In dieser Lösung ist also: $[\text{Hg}^{+2}] = 0,001$ und $[\text{Hg}_2^{+2}] = 0$.

Lösung B: Wie A, aber geschüttelt mit elementarem Quecksilber bis zum Gleichgewicht, so dass wir bekommen:

$$[\text{Hg}^{+2}] = (r/(1+r)) \cdot 10^{-3} \text{ und } [\text{Hg}_2^{+2}] = (1/(1+r)) \cdot 10^{-3},$$

wobei: $r = 1/K^c$.

Es wurden gleichzeitig Mischungen mit $x = 0, 0,1, 0,2 \dots$ bis 0,9 in 10 verschiedene Elektrodengefäße eingefüllt, welche mit einer blanken Platinelektrode ausgerüstet und mit einer Polyäthylenkappe verschliessbar waren. Diese 10 Gefäße wurden dann im Thermostaten gehalten und von Zeit zu Zeit die ganze Serie durchgemessen, indem der zur Vergleichselektrode führende Heber (die mittlere der in IV angegebenen Lösungen enthaltend) in die Probelösung eingetaucht und der Kontakt der Platinelektrode des betreffenden Gefäßes mit dem Potentiometer hergestellt wurde.

Durch Anwendung von Gleichung (4) bekommt man das Potential der dabei entstehenden Kette IV:

$$E_{\text{IV}} = E_{\text{AgCl}} + \Pi_{1-2}^c - \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot s + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log \frac{(x+r)^2}{(1-x) \cdot (1+r)}, \quad (4')$$

wobei E_{AgCl} das Potential der Vergleichselektrode bedeutet. Da r von der Grössenordnung von nur 0,01 ist, so ist der Bruch im letzten Glied von (4') näherungsweise gleich $x^2/(1-x)$, und zwar wird die Näherung mit wachsendem x immer besser. Wenn wir also E_{IV} gegen $\log [x^2/(1-x)]$ auftragen, so muss eine Kurve entstehen, welche sich einer Geraden mit der Neigung $s/2$ asymptotisch anschmiegt. Die Abweichungen von dieser Geraden sind dabei nur für $x < 0,3$ grösser als 1 Millivolt, wie es die Fig. 1 zeigt. Man kann also diese Gerade mit hoher Präzision finden und ihr Schnittpunkt mit der Ordinate liefert uns dann die Summe $\Pi' = E_{\text{AgCl}} + \Pi_{1-2}^c - \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot s$ mit einem Fehler, der nicht mehr als $\pm 0,2$ Millivolt beträgt. Diese Summe ist natürlich für die ganze Serie, in welcher x die einzige Variable ist,

¹⁾ S. Hietanen & L. G. Sillen, Scand. Chem. Acta 6, 747 (1952).

konstant. Man kann deshalb für das erste Elektrodengefäß, welches nur die Lösung B und zudem einen Tropfen flüssigen Quecksilbers enthielt ($x = 0$), folgende Gleichung benutzen:

$$(E_{IV})_{x=0} = II' + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log [r^2/(1+r)], \tag{4''}$$

woraus r , und damit K^c erhalten wird.

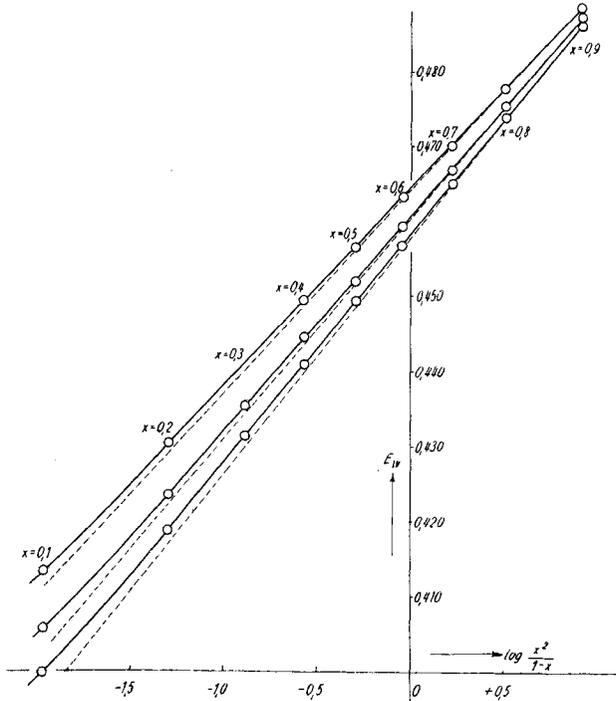


Fig. 1.

Die Messwerte E_{IV} als Funktion von $\log [x^2/(1-x)]$. Durchmesser der Kreise etwa 1 Millivolt. Obere Kurve: 0° ; mittlere Kurve: $21,7^\circ$; untere Kurve: 40° . Die Schnittpunkte der Asymptoten (gestrichelt) mit der Normalen ergeben π' .

Der Fehler, mit dem die beiden links und rechts des Gleichheitszeichens von (4'') stehenden Potentiale behaftet sind, ist sicherlich nicht grösser als $\pm 0,2$ Millivolt, was für deren Differenz eine Unsicherheit von $0,4$ M.V. bedingt und für das Resultat K^c eine solche von maximal ± 2 Einheiten.

Resultate. Das beschriebene Verfahren wurde bei der Temperatur von $21,7^\circ$ auf fünf Lösungen verschiedener ionaler Stärke angewandt und zudem für eine dieser Lösungen ($\mu = 0,1$) bei fünf verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Tab. 1 enthält die direkt am Potentiometer abgelesenen Potentiale E_{IV} und die Tab. 2 die daraus berechneten K^c -Werte.

Tabelle 1.
Potentiale E_{IV} der Messzelle (IV) in Volt.

μ	t C°	x = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0,100	0	0,3567	0,4129	0,4303	0,4389	0,4495	0,4565	0,4632	0,4702	0,4779	0,4889
0,100	11,3	0,3514	0,4091	0,4264	0,4375	0,4466	0,4539	0,4611	0,4682	0,4766	0,4879
0,100	21,7	0,3467	0,4055	0,4235	0,4353	0,4445	0,4518	0,4592	0,4669	0,4755	0,4871
0,100	32,1	0,3422	0,4017	0,4202	0,4316	0,4412	0,4496	0,4575	0,4651	0,4739	0,4855
0,100	40,0	0,3398	0,3997	0,4186	0,4312	0,4409	0,4494	0,4567	0,4650	0,4740	0,4856
1,000	21,7	0,3204	0,3821	0,4000	0,4116	0,4208	0,4286	0,4360	0,4438	0,4523	0,4638
0,500	21,7	0,3320	0,3922	0,4104	0,4220	0,4309	0,4386	0,4461	0,4539	0,4624	0,4741
0,050	21,7	0,3527	0,4112	0,4290	0,4407	0,4498	0,4578	0,4651	0,4727	0,4810	0,4928
0,013	21,7	0,3633	0,4202	0,4388	0,4505	0,4595	0,4674	0,4748	0,4825	0,4908	0,5022

Tabelle 2.
Gleichgewichtskonstanten der Reaktion I: $K^c = 1/r$. Genauigkeit: ± 2 Einheiten.

t C°	$\mu = 0,013$	0,050	0,100	0,500	1,000
0	—	—	94,8	—	—
11,3	—	—	90,6	—	—
21,7	83,0	85,7	87,0	92,6	98,0
32,1	—	—	82,2	—	—
40,0	—	—	78,9	—	—

Wie es vermutet worden war, ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion I wesentlich kleiner als der von *Sillen*¹⁾ angegebene Wert. Zudem wurde gefunden, dass K^c mit steigender ionaler Stärke langsam anwächst und einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, gemäss einer exothermen Reaktion.

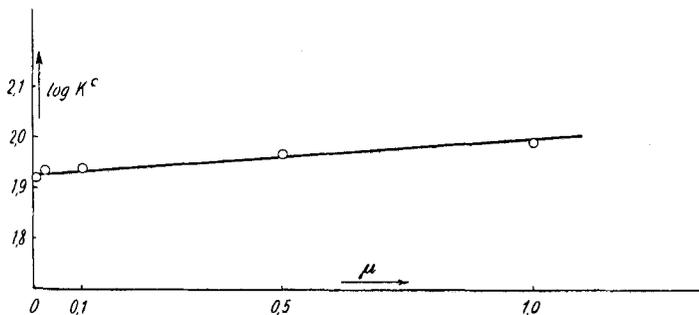


Fig. 2.

$\log K^c$ als Funktion der ionalen Stärke bei $21,7^\circ$. Grenzwert für $\mu = 0$: $\log K = 1,925 \pm 0,01$ entsprechend $K = 84,4 \pm 2$. Die Grösse der Kreise entspricht den Fehlergrenzen.

Wie die Fig. 2 zeigt, kann man mit grosser Sicherheit auf $\mu = 0$ extrapolieren, wobei man den thermodynamischen Wert von K und die freie Energie (im Sinne von *Lewis-Randall*) des Vorganges I erhält:

$$K = 84,8 \pm 2 \text{ (20}^\circ\text{)} ; \Delta F = -2'587 \pm 15 \text{ cal (20}^\circ\text{)} .$$

Die Fig. 3 zeigt den Temperaturgang, welcher sich durch Gleichung (6) darstellen lässt:

$$d(\log K^c)/d(1/T) = +180 \quad \text{bei } \mu = 0,1 . \quad (6)$$

Dieser wird natürlich bei $\mu = 0$ nicht anders sein als bei $\mu = 0,1$, so dass wir aus (6) auch die Wärmetönung (Enthalpieänderung) der Reaktion und die damit verbundene Entropieänderung erhalten:

$$\Delta H = -820 \pm 100 \text{ cal} ; \Delta S = 6,0 \text{ cal/o (20}^\circ\text{)}$$

Die Messkette IV eignet sich gut, um K zu gewinnen, ist hingegen weniger günstig für die Bestimmung der thermodynamischen Normalpotentiale. Dazu sind die von *Linhart*²⁾ einerseits und *Popoff* und Mit-

¹⁾ Der Fehler bei den Messungen von *Sillen* ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass den Potentialen der Platinelektrode bei der Bestimmung von π_{1-2} nicht genügend Zeit zum Einstellen gelassen wurde. Die Autoren verwenden ein Titrationsverfahren und dabei muss es schwierig sein, wirklich jeden Punkt sauber zu messen und das Gleichgewicht abzuwarten. Nach unseren Erfahrungen stellen sich die Potentiale an den Platinelektroden keineswegs momentan ein. Anfänglich ist das Potential stets zu positiv, offenbar weil das Ion Hg^{+2} elektroaktiver ist als das Dimere Hg_2^{+2} . Nach etwa $\frac{1}{2}$ Std. ist das Gleichgewichtspotential bis auf 1 Millivolt erreicht. Für die Ablesung der Zehntelmillivolt benötigt man hingegen mehrere Std. Einstellzeit.

²⁾ C. A. Linhart, Am. Soc. 38, 2356 (1916).

arbeiter¹⁾ andererseits gewählten galvanischen Ketten II und III besser geeignet. Die Untersuchungen dieser Autoren sind zudem mit einer solchen Sorgfalt ausgeführt, dass man es auch heute kaum besser machen könnte. Die Erkenntnisse der letzten 20 Jahre ermöglichen aber heute eine sicherere Extrapolation auf die ionale Stärke null. Wir haben eine derartige Neuextrapolation vorgenommen durch Berücksichtigung des *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetzes und Auftragen des Ergebnisses als Funktion von μ . Wenn man das macht, so erhält man bei den Messungen von *Popoff* eine gute Gerade, so dass der thermodynamische Wert des Redoxpotentials mit grosser Sicherheit gefunden werden kann, nämlich:

$$\Pi_{1-2} = 0,9097 \text{ Volt (25}^\circ\text{)} .$$

Bei den Messungen von *Linhart* ist die Extrapolation weniger sicher. Immerhin wird aus den Auftragungen klar, dass der von *Lewis & Randall* angegebene Wert um mehrere Millivolt zu hoch ist. Der richtige Wert liegt zwischen 0,795 und 0,797, und wir setzen deshalb:

$$\Pi_1 = 0,796 \text{ Volt (25}^\circ\text{)} .$$

(Nach amerikanischer Konvention sind beide Potentiale negativ zu nehmen).

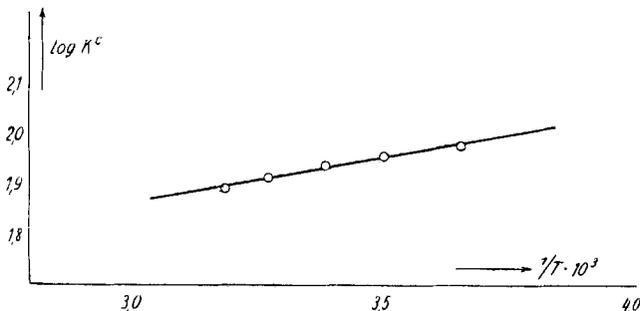


Fig. 3.

Die Temperaturabhängigkeit von $\log K^c$. Die Grösse der Kreise entspricht der experimentellen Unsicherheit.

Nach Gleichung (5) erhält man aus diesen Normalpotentialen:

$$K = 83,4 \text{ (25}^\circ\text{)} ,$$

was ausgezeichnet mit dem von uns erhaltenen Resultat übereinstimmt. Wenn wir nämlich den Temperaturgang berücksichtigen, so erhalten wir für 25°: $K = 83,2 \pm 2$.

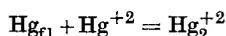
Spektrophotometrische Bestimmung. Um die von uns potentiometrisch gewonnene Gleichgewichtskonstante von Reaktion I weiter zu stützen, haben wir noch

¹⁾ *S. Popoff, J. A. Riddick, V. I. Wirth & L. D. Ough, Am. Soc. 53, 1195 (1931).*

versucht, durch eine analytische Bestimmung des zweiwertigen Quecksilbers im Gleichgewichtsgemisch zu K zu gelangen, also gewissermassen die Bestimmungen von *Ogg* und *Abel* zu wiederholen. Diese Autoren geben gar keine experimentellen Einzelheiten darüber an, wie das Kalomel aus dem Gleichgewichtsgemisch gefällt wurde. Wir vermuten, dass sie das Chlorid zu der Quecksilberlösung hinzugaben und dass dabei zweiwertiges Hg in das Gitter des Hg_2Cl_2 eingebaut wurde, was zu einem zu niedrigen Resultat für Hg^{II} und zu einem zu hohen Wert für K führte. Um das Mitreissen von Hg^{II} herabzusetzen, haben wir den Niederschlag aus besonders verdünnten Lösungen erzeugt, wobei die Quecksilberlösung in überschüssige Salzsäure eingetragen wurde und nicht umgekehrt, in der Hoffnung, dass die sich dabei bildenden Chlorokomplexe des Hg^{+2} weniger leicht in den Niederschlag gehen würden. Als Gleichgewichtsgemisch diente eine Lösung mit $[Hg_2^{+2}] + [Hg^{+2}] = 0,01$ und mit $NaNO_3$ versetzt bis $\mu = 0,1$ vom pH-Wert 2, die mit Hilfe eines Vibrators mit elementarem Quecksilber äquilibriert worden war. 100 ml dieser Lösung wurden unter gutem Rühren in 10 ml n.-HCl eingetragen, nach mehrstündigem Stehen die Fällung filtriert und im Filtrat (110 ml) das Hg mit Dithizon¹⁾ photometrisch bestimmt. Dabei diente als Vergleichslösung die Auflösung des vorher gefällten Kalomels, nachdem diese auf ein Volumen von 200·110 ml gebracht worden war. Die beiden Lösungen sind dann von nahezu gleichem Hg-Gehalt und die Bestimmung von Hg^I und Hg^{II} erfolgt durch direkten Vergleich unter gleichen Bedingungen. Als Resultat erhielten wir in 3 unabhängigen Versuchen: $K^c = 98, 103, 100$. Wie die Autoren aus dem *Nernst'schen* Laboratorium, so haben also auch wir durch die direkte analytische Bestimmung einen etwas zu hohen Wert für K erhalten, wenn auch die Differenz zu der richtigen Zahl kleiner geworden ist. Offenbar haben auch wir die Mitfällung von Hg^{II} mit dem Kalomel nicht völlig zu unterbinden vermocht.

SUMMARY.

The apparent equilibrium constant of the reaction:



has been determined in the temperature range from 0–40° C and in a series of solutions differing in ionic strength, in order to obtain the thermodynamic value of the constant. The result is in excellent agreement with the oxidation potentials of mercury taken from the literature. The values of ΔF , ΔH and ΔS of the above reaction have been evaluated.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ *E. B. Sandell*, „Colorimetric Determinations of Traces of Metals“, New York 1944, 320.