

113. Monomolekular gelöstes Quecksilberhydroxyd und seine Basizität

von G. Anderegg, G. Schwarzenbach, M. Padmoyo und Ö. F. Borg.

(26. IV. 58.)

Vor kurzer Zeit haben *Reilley & Schmid*¹⁾ die Entstehung merkwürdiger bimettallischer Komplexe beschrieben. Das doppelt negative Assoziat soll das Anion der AeDTE (Äthylendiamin-tetraessigsäure) Y^{4-} , ein Quecksilber(II)-Ion, ein zweites II-wertiges Metallion M und zwei Hydroxyl-Ionen enthalten, entsprechend der Zusammensetzung: $[HgMY(OH)_2]^{2-}$. Als M können dabei praktisch sämtliche zweiwertigen Metallionen fungieren: Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} usw. und sogar die Erdalkali-Ionen. Die Autoren schlossen auf die Existenz solcher Komplexe aus der Beobachtung, dass eine Lösung des Quecksilberkomplexes der AeDTE in Gegenwart einer äquivalenten Menge eines zweiten Metallions, zwei Mole OH^- -Ionen in einem leicht ausmessbaren Puffergebiet aufnimmt, ohne dass dabei irgendeine Fällung entsteht. Das Ion HgY^{2-} verhält sich also gegenüber dem zweiten Metall scheinbar wie ein Komplexbildner, in welchem zwei Wasserstoff-Ionen durch M ersetzbar sind, was durch folgende Formulierung gedeutet wurde:

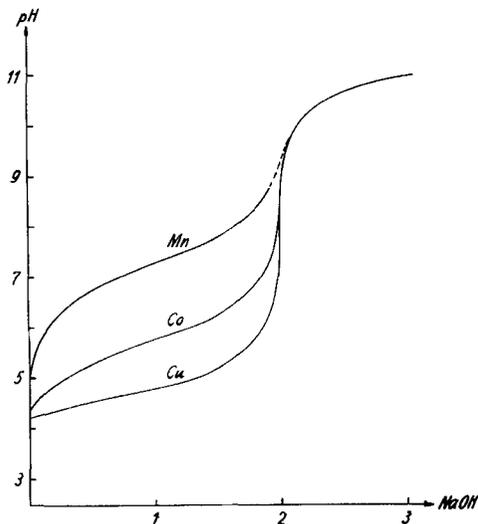


Fig. 1.

Titration äquimolekularer Gemische von Na_2HgY und $M(NO_3)_2$ ($M = Cu, Co, Mn$) der Konzentration 10^{-3} in 0,1-n. $NaNO_3$. Abszisse: Fg NaOH pro Hg.

¹⁾ R. W. Schmid & Ch. N. Reilley, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5513 (1956).

Die Fig. 1 gibt die Neutralisationskurven von äquimolekularen Gemischen von HgY^{2-} und M^{2+} für einige Metallionen wieder. Aus solchen Kurven berechneten *Reilley & Schmid* die Bildungskonstanten dieser bimetalischen Komplexe, wobei sie folgende Gleichungen anwandten:

$$[\text{OH}]_g = \{\text{NaOH}\} - [\text{OH}] + [\text{H}] \quad (1)$$

$$[\text{HgMY}(\text{OH})_2] = \frac{1}{2} [\text{OH}]_g \quad (2)$$

$$[\text{M}] = [\text{M}]_t - \frac{1}{2} [\text{OH}]_g \quad (3)$$

$$[\text{HgY}] = [\text{HgY}]_t - \frac{1}{2} [\text{OH}]_g \quad (4)$$

$[\text{OH}]_g$ ist die gebundene Menge Alkalihydroxyd, und $\{\text{NaOH}\}$ bedeutet die während des Titrationsprozesses zugegebene Menge starker Base in Molen pro Liter Gleichgewichtsgemisch. Gemäss Formulierung I ist die Konzentration des entstehenden bimetalischen Komplexes gleich der Hälfte von $[\text{OH}]_g$. Damit sind auch die in der Lösung verbleibenden Konzentrationen $[\text{M}]$ und $[\text{HgY}]$ als Differenz der totalen (eingebrachten) Molkonzentrationen $[\text{M}]_t$ und $[\text{HgY}]_t$ gegeben. Für die Gleichgewichtskonstante von (I) erhält man also:

$$\frac{\frac{1}{2}[\text{OH}]_g}{\{[\text{M}]_t - \frac{1}{2}[\text{OH}]_g\} \cdot \{[\text{HgY}]_t - \frac{1}{2}[\text{OH}]_g\} \cdot [\text{OH}]^2} = \mathbf{K}_I \quad (5)$$

Wenn man aber die Neutralisationskurven vom Typ der Fig. 1, so lange sich der Vorgang in homogener Lösung abspielt, exakt aufnimmt und \mathbf{K}_I aus verschiedenen Punkten des Puffergebietes berechnet, so findet man, dass der Ausdruck (5) keineswegs konstant ist, sondern einen starken Gang aufweist. Man kann die experimentellen Daten auch nicht wiedergeben mit der Annahme, dass sich der bimetalische Komplex $[\text{HgMY}(\text{OH})_2]^{2-}$ über die Zwischenstufe $[\text{HgMY}(\text{OH})]^-$ bildet. Eine Konstante wird aber erhalten, wenn der Neutralisationsvorgang nach (II) formuliert wird:



Anstelle von (2) bekommen wir dann:

$$[\text{MY}] = [\text{Hg}(\text{OH})_2] = \frac{1}{2} [\text{OH}]_g \quad (6)$$

und in Kombination mit (3) und (4), die immer noch gelten:

$$\mathbf{K}_{II} = \frac{\frac{1}{4}[\text{OH}]_g^2}{\{[\text{M}]_t - \frac{1}{2}[\text{OH}]_g\} \cdot \{[\text{HgY}]_t - \frac{1}{2}[\text{OH}]_g\} \cdot [\text{OH}]^2} \quad (7)$$

Die Tab. 1 enthält die aus Äquivalenzkurven ($[\text{M}]_t = [\text{HgY}]_t$) nach (5) und (7) berechneten Konstanten für die Systeme mit Co^{2+} und Cd^{2+} . Aus den Zahlen geht klar hervor, dass \mathbf{K}_{II} viel besser konstant ist als \mathbf{K}_I . Auch mit Zn^{2+} , Ca^{2+} und Mg^{2+} wurden konstante Werte für \mathbf{K}_{II} erhalten. Der Ausdruck (7) erwies sich auch als konstant bei Anwendung variierender Überschüsse von $[\text{M}]_t$ gegenüber $[\text{HgY}]_t$. Daraus muss man schliessen, dass sich der Vorgang nach (II) und nicht nach (I) abspielt.

Das Merkwürdige an diesem Befund ist das molekular gelöste Quecksilberhydroxyd, welches nach (II) entstehen soll. Quecksilber(II)-oxyd hat zwar die erhebliche Löslichkeit von etwa $2,4 \cdot 10^{-4}$ Formelgewichten pro Liter²⁾. Den Vorgang II kann man aber in Lösungen ausführen, in denen die Reaktions Teilnehmer eine Konzentration von bis zu 10^{-2} -m. haben. Erst wenn man

²⁾ A. B. Garrett & A. E. Hirschler, J. Amer. chem. Soc. 60, 299 (1938).

höher geht, fällt das Quecksilberoxyd beim Zufügen der Lauge zum Gemisch von Na_2HgY und $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ aus. Die klaren Lösungen des Reaktionsgemisches, die wir bei Konzentrationen unterhalb 10^{-2} erhielten, müssen also an $\text{Hg}(\text{OH})_2$ stark übersättigt sein.

Tabelle 1.

Neutralisationskurven von Gemischen von Na_2HgY ($[\text{HgY}]_t = 10^{-3}$) und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{M}]_t = 10^{-3}$) bei $\mu = 0,1$ (NaNO_3), 20° .

Kobalt				Cadmium			
pH	$[\text{OH}]_g \cdot 10^3$	$\log K_I$	$\log K_{II}$	pH	$[\text{OH}]_g \cdot 10^3$	$\log K_I$	$\log K_{II}$
5,195	0,306	19,86	16,05	5,20	0,345	19,92	16,16
5,56	0,600	19,60	16,04	5,54	0,641	19,68	16,19
5,76	0,798	19,46	16,05	5,73	0,833	19,55	16,18
5,90	0,995	19,44	16,09	5,90	1,033	19,46	16,18
6,08	1,192	19,35	16,10	6,09	1,231	19,36	16,20
6,27	1,388	19,29	16,08	6,26	1,430	19,34	16,18

Dass solche Lösungen wirklich keinen neuen unbekanntem Komplex enthalten, konnte auch optisch wahrscheinlich gemacht werden. Wenn M^{2+} ein gefärbtes Metallkation ist (Cu, Co, Ni), so findet man, dass das mit zwei Molen NaOH versetzte Reaktionsgemisch genau dasselbe Absorptionsspektrum aufweist³⁾ wie eine gleich konzentrierte Lösung des Komplexes MY^{2-} .

Der schlagendste Beweis für die Richtigkeit der Formulierung (II) besteht aber in der Möglichkeit der Trennung der beiden Reaktionsprodukte. Lässt man nämlich die Mischung von Na_2HgY , $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ und 2NaOH durch einen Anionentauscher in Nitratform fließen, so wird das doppelt negative Anion MY^{2-} durch diesen festgehalten und man erhält eine optisch leere Lösung, die neben NaNO_3 nur $\text{Hg}(\text{OH})_2$ enthält. Solche Lösungen mit einer Hg-Konzentration von etwa 10^{-3} kann man tage- und wochenlang aufbewahren. Erst aus konzentrierten Lösungen scheidet sich langsam HgO aus, und zwar erscheint es dabei in äusserst dünnen, rostroten Nadelchen.

Quecksilberoxyd neigt offenbar ganz allgemein zur Bildung übersättigter Lösungen. Solche werden z. B. schon beim sorgfältigen Zugeben von NaOH zu verdünnten Lösungen von Quecksilberperchlorat erhalten⁴⁾. Auch nehmen etwa 10^{-3} -m. Lösungen von Quecksilberacetat und die Suspensionen von -glutarat, -iminodiacetat oder -methylimino-diacetat pro Hg zwei Mole OH^- auf, ohne eine Fällung zu erzeugen⁵⁾. Dabei wird das nur schwach komplex gebundene organische Anion durch den Liganden OH^- ersetzt, und es entstehen ebenfalls übersättigte Lösungen von $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Solche Konkurrenzreaktionen zwischen OH^- und schwachen Komplexbildnern ergeben die Möglichkeit der Bestimmung der Stabilität ihrer Quecksilberkomplexe durch pH-Messungen.

³⁾ A. Wick, Diplomarbeit ETH, Zürich.

⁴⁾ S. Hietanen & L. G. Sillén, Acta chem. scand. **6**, 747 (1952).

⁵⁾ A. Meyrath, Diplomarbeit ETH, Zürich.

Wir haben übersättigte $\text{Hg}(\text{OH})_2$ -Lösungen nach der Reaktion II erhalten und Kupfer für M^{2+} verwendet. Es ist dabei günstig, dass sich die Reaktion II bei tiefen pH-Werten abspielt und dadurch die Fällung des Hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_2$ sicher vermieden wird. Kupfernitrat und der Hg-AeDTE-Komplex ergeben zunächst einen Niederschlag von CuHgY , der sich in NaOH wieder löst. Die darauf folgende Entfernung des blauen AeDTE-Komplexes CuY^{2-} mit Hilfe des Anionentauschers lässt sich weiter an der Farbe schön verfolgen.

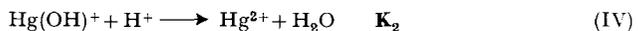
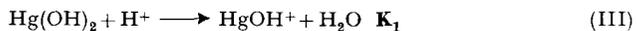
Herstellung der Lösungen von $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Ein Gemisch von 1,0830 g ($= 5 \cdot 10^{-3}$ Fg) HgO und 1,8698 g ($= 5 \cdot 10^{-3}$ Fg) Komplexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wurde in 100 ml Wasser in der Siedehitze gelöst, was etwa 45 Min. benötigte. Durch Verdünnen auf 500 ml entstand dann eine Lösung von 10^{-2} -m. Na_2HgY . 100 ml dieser Lösung (10^{-3} Mol) wurden mit 50 ml $2 \cdot 10^{-2}$ -m. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (10^{-3} Mol), deren Gehalt komplexometrisch eingestellt worden war, versetzt. Dabei fällt gallertartiges CuHgY aus. Die Suspension wurde mit 250 ml verdünnt, dann wurden unter kräftigem Rühren 20 ml 0,1-m. NaOH eingetropft, wobei eine klare, kornblumenblaue Lösung (= Mischlösung) erhalten wurde.

Als Anionentauscher diente das Harz Dowex I (50 mesh), welches vorerst durch Behandeln mit 2-m. NaNO_3 in die Nitratform übergeführt und dann so lange ausgewaschen wurde, bis der Chloridnachweis mit AgNO_3 negativ war. Es befand sich in einer 30 cm langen Kolonne von 1,2 cm lichter Weite, durch welche die Mischlösung langsam hindurchgeschickt wurde. Der blaue Kupferkomplex blieb dabei im oberen Drittel der Kolonne und es entstand eine völlig klare, farblose, neutrale Lösung von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ von einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{-3}$.

Durch Zugabe von NaCl, NaBr oder KJ wird die Lösung stark alkalisch, und man kann dann durch Titration mit HCl eine Gehaltsbestimmung vornehmen, wobei pro Hg genau zwei Val verbraucht werden. Die Quecksilberkonzentration wurde komplexometrisch bestimmt.

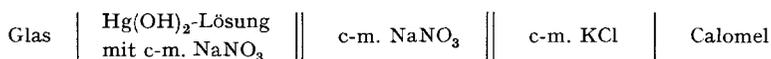
Die Basizität von $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

Bei Zugabe einer Säure, deren Anion Quecksilber nicht komplex bindet, spielen sich die Vorgänge III und IV ab:



Die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten \mathbf{K}_2 und \mathbf{K}_1 sind identisch mit den pK-Werten der Aquokomplexe Hg^{2+} und HgOH^+ als Protonendonatoren. Sie wurden durch Aufnahme exakter Neutralisationskurven von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ mit HNO_3 ermittelt.

Die Konzentration von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ wurde für die Titrationsen auf 10^{-3} gebracht ($= [\text{Hg}]_t$) und NaNO_3 bis zu der jeweils gewünschten ionalen Stärke zugefügt. Das Lösungsvolumen war 100 ml, es wurde mit 0,1-n. HNO_3 titriert und die Konzentration $[\text{H}^+]$ mit der folgenden galvanischen Kette ermittelt:



Die Kette wurde im pH-Gebiet 2,5–3,5 mit HNO_3 -Lösungen der mit NaNO_3 erzeugten gewünschten ionalen Stärke geeicht und dabei $\text{C}_{\text{HNO}_3} = [\text{H}^+]$ gesetzt. Damit wird auf die geringe pH-Abhängigkeit des Flüssigkeitspotentials der linken fl.-fl. Phasengrenze Rücksicht genommen. Beide fl.-fl. Phasengrenzen wurden immer wieder in derselben Weise frisch erzeugt

Die potentiometrisch ermittelte Konzentration $[H]$ wurde dann mit der total während der Titration eingebrachten Salpetersäure $[H]_t$ kombiniert und der Protonierungsgrad p des Quecksilberhydroxydes erhalten:

$$p = \frac{[H]_t - [H]}{[Hg]_t} = \frac{[HgOH] + 2[Hg]}{[Hg(OH)_2] + [HgOH] + [Hg]} \quad (8)$$

Die Tab. 2 zeigt ein Beispiel:

Tabelle 2.

Titration von 100 ml Quecksilberhydroxyd ($[Hg]_t = 0,978 \cdot 10^{-3}$) mit 0,1-m. HNO_3 bei 20° und $\mu = 0,1$ ($NaNO_3$).

ml HNO_3 .	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
$-\log [H]$.	5,95	4,28	4,02	3,85	3,76	3,69	3,61	3,55	3,51
p	0,000	0,0485	0,1048	0,1623	0,229	0,303	0,363	0,477	0,502
ml HNO_3 .	0,90	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,30	3,00
$-\log [H]$.	3,47	3,42	3,36	3,30	3,24	3,17	3,13	3,05	2,86
p	0,580	0,635	0,780	0,920	1,050	1,150	1,290	1,445	1,66

Die Beziehung zwischen p und pH erhält man aus (8) in Kombination mit den Massenwirkungsausdrücken von III und IV. Sie lautet⁶⁾:

$$p + (p-1) \cdot [H] \cdot K_1 + (p-2) \cdot [H]^2 \cdot K_1 \cdot K_2 = 0. \quad (9)$$

Bei mehrprotonigen Basen, wie z. B. PO_4^{3-} , werden die Protonen gewöhnlich in separaten Puffergebieten addiert. Dann ist $K_1 \gg K_2$, und man braucht bei p -Werten von 0 bis 1 nur die ersten beiden Glieder von (9) zu berücksichtigen:

$$pH = pK_1 + \log (1-p)/p \quad (9')$$

und zwischen $p = 1$ und 2 nur die beiden zweiten Glieder:

$$pH = pK_2 + \log (2-p)/(p-1). \quad (9'')$$

Derartige normale einprotonige Puffergebiete, die sich über etwa zwei pH -Einheiten erstrecken, sind in der Fig. 2 als dünne Linien A eingetragen. Demgegenüber bilden die experimentellen Werte der Tab. 2 ein ausnehmend flaches Puffergebiet. Das zeigt, dass sich $Hg(OH)_2$ nahezu wie eine Base verhält, welche zwei Protonen in einem Schritt addiert. Bei einer solchen kann man in Gleichung (9) das mittlere Glied streichen und man erhält dann:

$$pH = \frac{1}{2} \log K_1 \cdot K_2 + \frac{1}{2} \log (2-p)/p. \quad (9''')$$

Dieser Funktion entspricht die Kurve B. Da in (9''') nur das Produkt $K_1 \cdot K_2$ vorkommt, so kann man in einem solchen Fall auch nur dieses ermitteln, nicht aber die individuellen Werte der beiden Konstanten. Die experimentelle Protonierungskurve von Quecksilberhydroxyd (Fig. 2) ist aber doch etwas steiler als die Grenzkurve B. Das bedeutet, dass man das Glied $(p-1) \cdot [H] \cdot K_1$ in (9) nicht ganz vernachlässigen darf. Massgebend für die Steilheit der Kurve ist das Verhältnis K_1/K_2 . Ist dieses grösser als 16, so be-

⁶⁾ G. Schwarzenbach, Helv. 33, 947 (1950).

kommen wir eine Kurve mit zwei Stufen und einer Inflexion bei $p = 1$. Ist K_1/K_2 kleiner als 16, so entsteht nur ein einziges Flachgebiet, welches die kleinste Neigung erreicht hat bei $K_1/K_2 = 0$, entsprechend der Grenzkurve B.

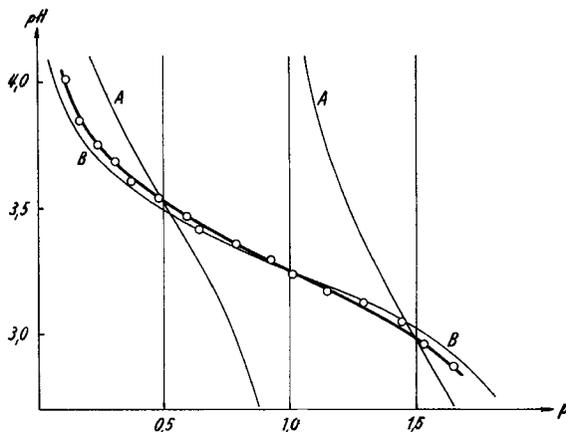


Fig. 2.

Protonierungskurve von $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Kurven A: einprotonige Puffergebiete mit $\text{pK} = \text{pH}$ bei $p = 0,5$ bzw. $1,5$. Kurve B: Grenzkurve zweiprotonig in einem Schritt.

Der durch die Messpunkte gelegten Kurve entspricht:

$$K_1/K_2 \cong 0,04. \quad (10)$$

Das Ion HgOH^+ ist also eine wesentlich stärkere Base als die Molekel $\text{Hg}(\text{OH})_2$, und, sobald die letztere ein erstes Proton addiert hat, so folgt deshalb auch die Anlagerung eines zweiten. Da der Quotient K_1/K_2 aber doch von Null verschieden ist, so ist immerhin eine gewisse Menge der Zwischenstufe im Gleichgewicht vorhanden. Sie erreicht die maximale Konzentration bei $p = 1$, mit etwa 10% der Totalkonzentration des Quecksilbers.

Die Säure-Base-Systeme mit «zwei Protonen in einem Schritt» galten lange als eine Kuriosität⁷⁾. Die Erfahrungen der letzten Jahre zeigen aber, dass bei den Schwermetallen der Fall offenbar recht häufig ist. Molybdat und Wolframat⁸⁾ addieren zwei Protonen in einem Schritt zu monomolekularer H_2MoO_4 bzw. H_2WO_4 , vorgängig der dann sehr rasch einsetzenden Polymerisation zu Polynuklearen, wie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Sehr nah beieinander liegende pK -Werte hat auch der Aquokomplex von Sc^{3+} , doch ist auch hier dem Aciditätsgleichgewicht die Kondensation zu polynuklearen Hydroxokomplexen überlagert⁹⁾. Beim System $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}$ treten diese Komplikationen nicht auf.

Auf diesen besondern Fall des Quecksilber-Ions als Protonendonator haben zuerst *Hietanen & Sillén*⁴⁾ aufmerksam gemacht. Diese Autoren titrierten

⁷⁾ G. Schwarzenbach & R. Sutzberger, *Helv.* **26**, 453 (1943).

⁸⁾ G. Schwarzenbach & J. Meier (Tagung über Koordinationsverbindungen, Rom 1957), Spezialband J. Nuclear and Inorganic Chemistry 1958.

⁹⁾ G. Biedermann, M. Kilpatrick, L. Pokras & L. G. Sillén, *Acta chem. scand.* **10**, 1327 (1956).

Quecksilberperchlorat mit NaOH und gelangten derart vom sauren Gebiet her zu derselben Protonierungskurve wie wir. Wegen des ausfallenden HgO konnten sie diese aber nur von $p = 2$ bis etwa $p = 1$ aufnehmen. Bei diesem unterhalb $pH = 3,5$ liegenden Teil sind die p -Werte mit besonders grossen Fehlern behaftet, weil bei der Berechnung nach (8) mit $[H]_t - [H]$ eine Differenz von zwei Zahlen ähnlicher Grösse ausgewertet werden muss. Unsere übersättigten Lösungen von $Hg(OH)_2$ erlaubten nun die Aufnahme der ganzen Protonierungskurve und die Auswertung ihres in Bezug auf Genauigkeit günstiger gelegenen oberen Teiles. Die daraus erhaltenen Resultate stimmen in jeder Beziehung völlig mit denjenigen von *Hietanen & Sillén* überein.

Obschon das Verhalten des Hg^{2+} -Ions als Protonendonator ausnehmend ist, spielt sich der Übergang zum Hydroxokomplex $Hg(OH)_2$ völlig analog ab wie die Bildung von $Hg(NH_3)_2^{2+10}$, $Hg(CN)_2^{11}$, $HgCl_2^{12}$ und $HgBr_2^{12}$, wo ebenfalls der betreffende 1:1-Komplex nur in ausnehmend kleiner Konzentration in den Gleichgewichtsgemischen auftritt. Die Orbitale, welche die beiden Liganden am Quecksilberatom festhalten (wahrscheinlich sp -Hybridorbitale¹³) müssen also eine besondere Tendenz zur Symmetrie aufweisen.

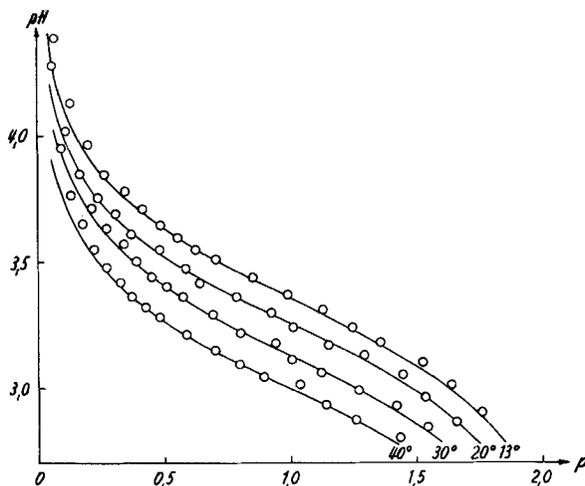


Fig. 3.

Protonierungskurven von $Hg(OH)_2$ bei verschiedenen Temperaturen und $\mu = 0,1$.

Die Protonierungskurve des Quecksilberhydroxyds wurde in 0,1-m. $NaNO_3$ auch bei den Temperaturen 13° , 30° und 40° aufgenommen, was in Fig. 3 illustriert ist. Zudem wurde sie bei 20° bei den ionalen Stärken 0,05, 0,1, 0,5 und 1,0 untersucht. Die Neigung der 7 Kurven ist nicht merklich voneinander verschieden und entspricht dem schon erwähnten Quotienten $K_1/K_2 \approx 0,04$. Das Produkt der Konstanten, das man viel genauer erhalten kann als den

¹⁰⁾ J. Bjerrum, Metal Amine Formation in Aqueous Solution, Copenhagen 1941, p. 164.

¹¹⁾ G. Anderegg, *Helv.* **40**, 1022 (1957).

¹²⁾ L. G. Sillén, *Acta chem. scand.* **3**, 539 (1949).

¹³⁾ R. J. Gillespie & R. S. Nyholm, *Quarterly Reviews* **XI**, 339 (1957).

Quotienten und das dem Doppelten des pH-Wertes bei $p = 1$ entspricht, ist in der Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Temp. °C . . .	13°	20°	30°	40°	20°	20°	20°
μ (NaNO ₃) . .	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05	0,50	1,00
$\log K_1 \cdot K_2$. . .	6,72	6,52	6,26	6,00	6,43	6,76	6,88

In Fig. 4 sind die bei $\mu = 0,1$ erhaltenen Daten für $\log K_1 \cdot K_2$ gegen $1/T$ aufgetragen worden. Die vier Werte liegen ausgezeichnet auf einer Geraden, deren Neigung einer Enthalpiedifferenz von $\Delta H = -10790$ Cal entspricht.

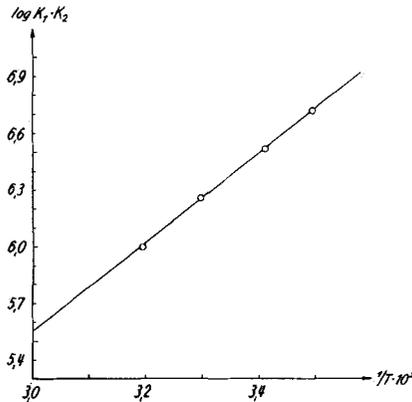


Fig. 4.

$\log K_1 \cdot K_2$ als Funktion von $1/T$.

Die bei 20° beobachteten Daten sind in Fig. 5 gegen $\sqrt{\mu}$ aufgetragen worden. Zur Extrapolation auf die ionale Stärke 0 wurde eine Kurve entsprechend der Funktion (11) durch die Messpunkte gelegt:

$$\log K_1 \cdot K_2 = \log (K_1 \cdot K_2)^{th} + 0,5046 \cdot \sqrt{\mu} \left(\frac{4}{1 + a'\sqrt{\mu}} - \frac{2}{1 + a''\sqrt{\mu}} \right) + b \cdot \mu. \quad (11)$$

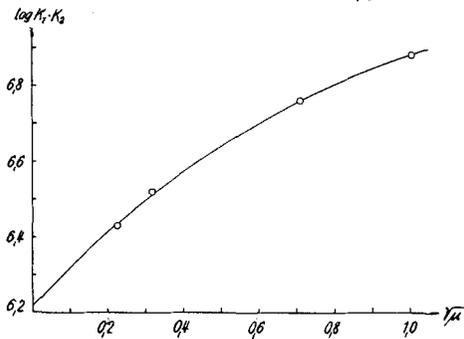


Fig. 5.

$\log K_1 \cdot K_2$ als Funktion der ionalen Stärke bei 20°, die durchgezogene Kurve entspricht Gleichung (11).

Man erhält (11) wenn man setzt:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Hg}]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}]^2} = \frac{(\text{Hg})}{(\text{Hg}(\text{OH})_2) \cdot (\text{H})^2} \cdot \frac{f_{\text{H}^2}}{f_{\text{Hg}}} = (K_1 \cdot K_2)^{\text{th}} \cdot \frac{f_{\text{H}^2}}{f_{\text{Hg}}}. \quad (12)$$

Die chem. Zeichen in [] bedeuten die Konzentration und diejenigen in () die Aktivität des betreffenden Teilchens; $(K_1 \cdot K_2)^{\text{th}}$ ist der thermodynamische Wert der Bruttobasizitätskonstanten, und f_{H} , f_{Hg} sind die Aktivitätskoeffizienten der als Index vermerkten Ionen. Für die Aktivitätskoeffizienten verwenden wir die *Debye-Hückel*-Gleichung (13):

$$-\log f_1 = \frac{Z_1^2 \cdot 0,5046 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + a_1 \cdot \sqrt{\mu}} - b_1 \cdot \mu. \quad (13)$$

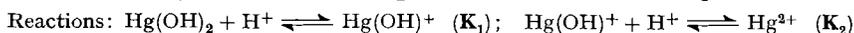
Einsetzen in (12) mit $Z_{\text{H}} = 1$ bzw. $Z_{\text{Hg}} = 2$ und logarithmieren liefert (11), mit a' bzw. a'' für die a -Koeffizienten von Hg^{2+} und H^+ sowie mit $b = [2b_{\text{H}} - b_{\text{Hg}}]$. Mit $a' = 1,3$, $a'' = 2,94$ und $b = 0,04$ kann man die experimentelle Abhängigkeit von $\log K_1 \cdot K_2$ von der ionalen Stärke μ gut wiedergeben, und man findet für $\mu = 0$ den thermodynamischen Wert: $\log (K_1 \cdot K_2)^{\text{th}} = 6,22$.

*Hietanen & Sillén*¹⁴⁾ haben ihre Messungen im ionalen Medium 0,5-m. NaClO_4 ausgeführt. Der von ihnen bei 25° erhaltene Wert: $\log K_1 K_2 = 6,30$ lässt sich also nicht ohne weiteres mit den von uns in NaNO_3 erhaltenen Zahlen vergleichen. In einer Arbeit¹⁴⁾ über die Normalpotentiale des Quecksilbers haben die gleichen Autoren gezeigt, dass Hg^{2+} mit dem Nitrat-Ion schwache Komplexe bildet, und zwar soll das 1:1-Assoziat etwa eine Stabilitätskonstante von 2,25 haben. In den von uns untersuchten Nitratlösungen wäre deshalb das nicht an OH^- gebundene Metall in Form von HgNO_3^+ und Hg^{2+} vorhanden im Konzentrationsverhältnis von $\mu \cdot 2,25$ der beiden Ionen. Die in 0,1-m. NaNO_3 erhaltenen Werte für $K_1 \cdot K_2$ sollten deshalb um den Faktor 1,225 grösser sein als die in Perchlorat gefundenen. In der Tat erhält man genau die in Stockholm gefundene Zahl, wenn man den in der Fig. 4 für 25° interpolierten Wert von $K_1 \cdot K_2 = 10^{6,39}$ durch 1,225 dividiert.

Dem *Schweizerischen Nationalfonds* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY.

Supersaturated monomolecular solutions of $\text{Hg}(\text{OH})_2$ up to a concentration of 10^{-2} M can be obtained by adding $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ to a solution of the mercury complex of EDTA, introducing two NaOH and running the mixture through an anion exchanger. Solutions so obtained have been titrated with HNO_3 in order to obtain the protonation curve of $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Measurements were carried out at 13° C, 20° C, 30° C, 40° C and with solution containing various amounts of NaNO_3 . The results extrapolated to zero ionic strength are:



Results (20°, $\mu \rightarrow 0$):

$$\begin{array}{ll} K_1/K_2 \simeq 0,04; & \Delta G = -RT \cdot \ln K_1 \cdot K_2 = - 8340 \text{ cal}; \\ \log K_1 \cdot K_2 = 6,22 & \Delta H \quad \quad \quad = - 10790 \text{ cal}; \\ & \Delta S \quad \quad \quad = - 8,4 \text{ cal/}_0. \end{array}$$

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule.

¹⁴⁾ S. Hietanen & L. G. Sillén, *Arkiv för Kemi* **10**, 103 (1956).