

294. Die Löslichkeit von Metallsulfiden

I. Schwarzes Quecksilbersulfid

von G. Schwarzenbach und Michael Widmer

(18. IX. 63)

1. Einleitung. – Die das Gleichgewicht (1) zwischen einem Bodenkörper $\{M_a X_b\}$ und den in der Lösung vorhandenen freien Ionen M^{r+} , X^{l-} beschreibende Konstante K_{sp} trägt den Namen Löslichkeitsprodukt¹⁾:



Name und Indizierung (sp = solubility product) deuten an, dass K_{sp} die Löslichkeit der betreffenden Verbindung charakterisieren soll. Es ist üblich, schon im Anfänger-Unterricht aus tabellierten Löslichkeitsprodukten die Löslichkeit analytisch wichtiger Fällungen unter den verschiedensten Bedingungen zu berechnen. Die Berechnung ist aber an eine Voraussetzung geknüpft: man nimmt dabei an, dass der in der homogenen Lösung befindliche Anteil der Verbindung $\{M_a X_b\}$ völlig in die Ionen gespalten sei, denn nur dann bedeutet die mit (1) erhaltene Konzentration des Ions, welches aus dem Bodenkörper stammt (es kann sich um M^{r+} oder X^{l-} oder beide Ionen handeln), dessen Löslichkeit.

Die Annahme, dass die gesättigte Lösung die Bausteine des Bodenkörpers ausschliesslich in Form der freien Ionen enthalte, ist bei der erstmaligen Formulierung²⁾ des Gesetzes vom Löslichkeitsprodukt nur mit Vorbehalt gemacht worden. Als dann aber die Idee³⁾ der vollkommenen Dissoziation der Salze mit der Schaffung⁴⁾ der Theorie der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Ionen einer Elektrolytlösung allgemeine Anerkennung erlangt hatte, wurden keine Einwände mehr erhoben. Es schien vielmehr selbstverständlich, dass bei den kleinen Konzentrationen, wie sie der geringen Löslichkeit vieler Niederschläge entspricht, keine «undissoziierten Molekeln» vorhanden sein würden. Die Glaubwürdigkeit dieser Annahme wurde durch die herrschende Terminologie unterstützt, wonach man auch sehr schwerlösliche Metallverbindungen als Salze bezeichnete. Bei der Berechnung der Löslichkeit der Schwermetallsulfide (s in Formelgewichten $\{M_a S_b\}$ pro Liter) nahm man z. B. ohne Bedenken an, dass die gesättigte Lösung das Metall ausschliesslich in Form freier Ionen M^{r+} enthalten würde⁵⁾, indem man setzte ($[]_{tot}$ bezeichnet die totalen Konzentrationen in homogener Lösung):

$$[M]_{tot} = a \cdot s = [M], \quad (2)$$

¹⁾ In den Massenwirkungsausdrücken sind die Ladungen weggelassen. Es werden darin Konzentrationen (eckige Klammern) verwendet, so dass die Ausdrücke jeweils nur für ein Lösungsmittel konstant bleibender ionaler Stärke exakt konstant sind.

²⁾ W. NERNST, Z. physikal. Chem. 4, 373 (1889).

³⁾ N. BJERRUM, Proc. 7th int. Congr. appl. Chemistry, London 1909.

⁴⁾ P. DEBYE & E. HÜCKEL, Physikal. Z. 24, 185 (1923).

⁵⁾ I. M. KOLTHOFF, J. physical Chemistry 35, 2711 (1931); P. v. RYSSELBERGHE & A. H. GROPP, J. chem. Education 27, 96 (1944).

und nur beim Anion berücksichtigte man dessen Hydrolyse⁵⁾:

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = b \cdot s = [\text{S}] + [\text{HS}] + [\text{H}_2\text{S}]. \quad (3)$$

Die Entwicklung der Komplexchemie während des letzten Jahrzehnts hat nun aber eine neue Situation entstehen lassen. Die Erkenntnis ist heute allgemein, dass nur ganz wenige der binären Verbindungen tatsächlich Ionengitter aufweisen, also Salze sind. Man pflegt die Elemente in anorganischen Verbindungen zwar durch deren Wertigkeit, also eine Ladungszahl, zu charakterisieren (vgl. das Nomenklatur-schema), woraus man aber nicht schliessen darf, dass die Ionen mit der durch die Wertigkeit angegebenen Ladung tatsächlich als solche in der Verbindung enthalten sind. Das lehrt schon der Augenschein (die Farbe der Sulfide z. B. setzt sich nicht einfach aus den Farben von Metall-Ion und Sulfid-Ion zusammen⁶⁾), und neuere Werte der Gitterenergien⁷⁾ zeigen mit Deutlichkeit, dass der Festkörper nicht einfach durch elektrostatische Kräfte zwischen Ionenkugeln zusammengehalten wird, sondern dass kovalente Bindungen verschiedener Art (σ - und π -Bindungen) bei dessen Aufbau eine wesentliche Rolle spielen. Insbesondere sind Verbindungen mit sehr kleinem Löslichkeitsprodukt, wie die Metallsulfide, keine Salze. Es ist vielmehr anzunehmen, dass dieselben Kräfte, die zur Komplexbildung in homogener Lösung führen, auch die Schwerlöslichkeit der Gitterverbände bedingen. Gerade wenn die Verbindung $\{\text{M}_a\text{X}_b\}$ ein sehr kleines K_{sp} besitzt, werden auch molekulare Assoziate zwischen M^{v+} und $\text{X}^{\lambda-}$, also Komplexe wie $\text{MX}^{v-\lambda}$, $\text{MX}_2^{v-2\lambda}$, $\text{M}_2\text{X}_2^{2v-2\lambda}$ usw. sehr stabil sein.

Auf die Sulfide angewandt, führen diese Überlegungen zur Annahme, dass im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper die Lösung verschiedenartige Thiokomplexe enthalten wird. Dass bei Gegenwart von überschüssigem Alkalisulfid in alkalischer Lösung solche vorhanden sind, ist bei einigen Metallen gut bekannt (z. B. HgS_2^{2-} beim Quecksilber), und es ist nicht einzusehen, weshalb das nicht auch bei anderen Metallen so sein sollte und weshalb in neutraler und saurer Lösung solche Komplexe oder deren protonierte Formen (z. B. HS-Hg-SH , ein Teilchen, für das eine hohe Stabilität zu erwarten ist) fehlen sollten. Die totale Metallkonzentration $a \cdot s$ in der gesättigten Lösung ist dann nicht einfach durch (2) gegeben, sondern man muss auch die in den vorhandenen, gelösten Komplexen enthaltene Metallmenge berücksichtigen:

$$[\text{M}]_{\text{tot}} = a \cdot s = \sum r \cdot [\text{M}_r \text{S}_n \text{H}_j], \quad (4)$$

wobei die Summe über alle möglichen Werte von r , n und j zu erstrecken ist. In analoger Weise muss für das aus dem Niederschlag stammende Sulfid die Gleichung (3) durch (5) ersetzt werden:

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = b \cdot s = [\text{S}] + [\text{HS}] + [\text{H}_2\text{S}] + \sum n \cdot [\text{M}_r \text{S}_n \text{H}_j]. \quad (5)$$

Wenn die Konzentration eines oder mehrerer der vorhandenen Komplexe diejenige des einfachen Metall-Ions $[\text{M}]$ stark übertrifft, muss die tatsächliche Löslichkeit s des Metallsulfides viel grösser sein, als sich mit den üblichen Ansätzen (2) und (3) berechnet. Einige Erscheinungen deuten an, dass dem in der Tat so ist. Die

⁶⁾ F. FEIGL, Z. anal. Chem. 65, 25 (1924).

⁷⁾ T. C. WADDINGTON, Advances inorg. Chemistry and Radiochemistry, edited by Emeleus and Sharpe, Vol. 1, 159 (1959).

Bildung gewisser Sulfiderz-Lagerstätten⁸⁾ lässt sich z. B. nicht mit den bisher berechneten extrem kleinen Löslichkeiten erklären. Weiter gibt es alte Löslichkeitsangaben, die einfach dadurch erhalten wurden, dass man das möglichst sauber gereinigte Schwermetallsulfid in Wasser aufschlammte und die Leitfähigkeit der Suspension bestimmte, in der Annahme, diese würde durch die Ionen M^{r+} und S^{2-} (oder dessen Hydrolyseprodukte HS^- und OH^-) bedingt. WEIGL⁹⁾ erhielt derart Löslichkeiten s von 10^{-8} bis 10^{-7} für HgS und Ag_2S , und von derselben Grössenordnung waren die Ergebnisse von BILTZ¹⁰⁾, welcher die Verdünnung ermittelte, oberhalb welcher eine Niederschlagsbildung beim Zusammengeben von Alkalisulfid und Metallsalz auszubleiben beginnt, wobei er die eintretende oder ausbleibende Trübung der Mischungen ultramikroskopisch beurteilte. Die Bemerkung KOLTHOFFS⁵⁾, dass diese Methoden wahrscheinlich zu falschen Schlüssen führen, weil die Leitfähigkeit durch Verunreinigungen und das Klarbleiben der Mischungen durch Übersättigung bedingt sein kann, ist sicher gerechtfertigt. Die mit den Gleichungen (1) bis (3) erhaltenen Löslichkeiten ($s = 10^{-20}$ und 10^{-15} für $\{HgS\}$ und $\{Ag_2S\}$) sind aber derart klein, dass die Leitfähigkeit der Sulfidsuspensionen nicht grösser sein sollte als diejenige von reinem Wasser und die Trübungsbildung bis zu noch viel grösseren Verdünnungen beobachtbar sein sollte, als es tatsächlich der Fall ist.

Für Jahrzehnte betrachtete man die potentiometrische Bestimmung der Metallkonzentration $[M]$ in einer Suspension des Metallsulfides bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfid als die beste Methode zur Beurteilung der Löslichkeit. Insbesondere sind viele derartige Messungen mit $\{HgS\}$ und $\{Ag_2S\}$ ausgeführt worden¹¹⁾, weil sowohl die Quecksilber- als auch die Silber-Elektrode selbst auf kleinste Konzentrationen ihrer Metall-Ionen gut ansprechen. Man erhielt dabei etwa richtige Werte für das Löslichkeitsprodukt K_{sp} , was nach den obigen Ausführungen aber keine Aussage über die tatsächliche Löslichkeit s gestattet, da ja von der Summe in Gleichung (4) lediglich die Konzentration eines einzigen der vorhandenen Teilchen (mit $r = 1$, $n = 0$, $j = 0$) ermittelt worden ist. Schon W. D. TREADWELL hat diesen Sachverhalt klar erkannt und deshalb versucht, die Löslichkeit von $\{HgS\}$ ¹²⁾ und $\{Ag_2S\}$ ¹³⁾ direkt analytisch zu bestimmen. Dabei konnte überzeugend gezeigt werden, dass der Metallgehalt in homogenen, mit H_2S gesättigten Lösungen über den Niederschlägen von der Grössenordnung 10^{-7} Mol/l ist, während man mit der üblichen Berechnungsweise [Gleichungen (1) und (2)] Beträge von 10^{-25} bis 10^{-15} erhält. Die tatsächliche Löslichkeit ist also um viele Zehnerpotenzen grösser als früher⁵⁾ angenommen, aber immer noch so klein, dass die klassischen, analytischen Methoden für eine exakte Bestimmung nicht ausreichen. Heute kann man aber radiochemische Methoden anwenden, und wir haben

⁸⁾ G. F. BECKER, Jber. Fortschr. Chem. 1887, 382 (1890). – K. B. KRAUSKOPF, Naturwissenschaften 48, 441 (1961).

⁹⁾ O. WEIGL, Z. physikal. Chem. 58, 293 (1907).

¹⁰⁾ W. BILTZ, Z. physikal. Chem. 58, 288 (1907).

¹¹⁾ R. BEHREND, Z. physikal. Chem. 11, 466 (1893); I. BERNFELD, *ibid.* 25, 46 (1898); C. IMMERWAHR, Z. Elektrochem. 7, 477 (1901); J. KNOX, *ibid.* 12, 477 (1906); H. LEY & C. HEIMBUCHER, *ibid.* 10, 301 (1904).

¹²⁾ W. D. TREADWELL & F. SCHAUFELBERGER, Helv. 29, 1936 (1946).

¹³⁾ W. D. TREADWELL & H. HEPENSTRICK, Helv. 32, 1872 (1949).

es unternommen, die tatsächliche Löslichkeit derart zu messen. Wir werden in dieser Artikelserie zeigen, dass es auch gelingt, anzugeben, aus welchen Spezies der Thio-komplexe sich die Summe der Gleichung (4) zusammensetzt und wie stabil diese Komplexe sind.

2. Allgemeine Methode. – Das Prinzip ist einfach: die Lösung eines Salzes des Metalls, dessen Sulfid zu untersuchen war, wurde mit einem radioaktiven Isotop des betreffenden Metalls versetzt, mit einem Alkalisulfid-Überschuss gefällt, der Niederschlag nach dem Äquilibrieren abgetrennt und schliesslich die in der homogenen Lösung verbleibende Metallmenge radiometrisch ermittelt.

Das pH der Suspensionen wurde mit verschiedenen Puffersubstanzen jeweils auf einen gewünschten Wert eingestellt, ein ganz bestimmter, definierter Sulfid-überschuss gewählt und die ionale Stärke mit einem Trägerelektrolyten konstant gehalten. Da das Sulfid-Ion besonders in alkalischem Milieu oxydationsempfindlich ist, mussten die Suspensionen aus sauerstofffreien Lösungen hergestellt werden. Zuerst wurden nur Trägerelektrolyt, Puffer und Metallsalz zusammengegeben und auf die gewünschte Verdünnung gebracht; durch dieses Gemisch wurde zwei Stunden lang hochgereinigter N_2 geleitet, um gelösten O_2 zu entfernen. Erst jetzt wurde in völlig geschlossener Apparatur mit Hilfe einer Kolbenbürette die wasserklare, farblose Lösung von NaHS zugepresst, das Gefäss mit der entstandenen Sulfidsuspension verschlossen und auf die Schüttelmaschine gespannt. Nun wurde während vieler Tage bei konstant gehaltener Temperatur äquilibriert. Nach Erreichen des Gleichgewichtes wurde die Suspension zur Kontrolle ihres pH-Wertes mit einer Glaselektrode in Berührung gebracht und eine Metallelektrode zur Bestimmung der Konzentration des freien Metall-Ions eingetaucht, neben dem Rohr, welches die Elektrolytverbindung zur Vergleichselektrode vermittelte. Auch bei diesen Operationen zur potentiometrischen Ermittlung der Konzentrationen $[H]$ und $[M]$ wurde Luftzutritt verhindert und dafür gesorgt, dass die Suspension keinen Verlust an H_2S erleiden konnte.

Die Reinigung des Stickstoffs und die Herstellung von reinstem NaHS aus absolut-alkoholischer Lösung unter Ausschluss von Luft sind andernorts¹⁴⁾ eingehend beschrieben. Dort finden sich auch Zeichnungen des zum Schütteln eingerichteten, 400 ml fassenden, thermostatisierbaren Fällgefässes mit angeschmolzener Elektrodenkammer, in welche die Suspension nach dem Äquilibrieren durch Drehen eines Hahns eingebracht werden konnte, und der gesamten Apparatur, mit welcher die Lösungen unter Luftausschluss gemischt wurden.

Die saubere Abtrennung der homogenen Lösung vom Niederschlag erwies sich als die schwierigste der auszuführenden Operationen. Selbst in den äquilibrierten Suspensionen sedimentierten die Teilchen nur langsam und waren so klein, dass sie anfänglich teilweise beim Filtrieren durch eine Glasfritte G 4 (Porendurchmesser 0,008 mm) hindurchgingen. Die Poren wurden dann aber allmählich mit dem Niederschlag so weit verstopft, dass schliesslich ein optisch leeres Filtrat entstand. Schwebeteilchen sind aber sehr gefährlich, da selbst wenige von ihnen das Resultat völlig fälschen, denn die kleinsten Konzentrationen von $[M]_{tot}$, die zu messen waren, betragen nur 10^{-9} Mol/l. Ein einziges Schwebeteilchen von $\{HgS\}$ oder $\{Ag_2S\}$ vom Durchmesser 0,002 mm in der jeweils zur radiometrischen Messung

¹⁴⁾ M. WIDMER, ETH-Dissertation, Juris-Verlag, Zürich 1962 (käuflich).

aufbereiteten Menge von 50 ml des Filtrates bedingt eine scheinbare Konzentration von 10^{-11} Mol/l, oder 1% der kleinsten zu messenden Konzentration von $[M]_{\text{tot}}$. Es erwies sich unmöglich, die Schwebeteilchen durch Zentrifugieren genügend vollständig zu entfernen, weil offenbar beim Abheben der Lösung vom Zentrifugat wieder einige Teilchen aufgeschlämmt wurden. Deshalb wurde die Filtration durch eine kleine Fritte angewandt, wobei so lang Lösung durchgepresst wurde, bis das Filtrat eine konstant bleibende Zählrate aufwies. Um genügende Mengen Suspension zur Verfügung zu haben, wurden grosse Ansätze (400 ml) hergestellt. Nach dem Äquilibrieren wurde ein Rohr, dessen vorderes Ende mit einer Glasfritte G 4 verschlossen war, in die sich absetzende Suspension getaucht und die Lösung unter kleinem, konstantem N_2 -Überdruck hindurchgepresst, was meistens 2–3 Tage erforderte. Vom langsam austretenden Filtrat wurden Fraktionen von je 50 ml für die radiometrische Messung vorbereitet. Mindestens zwei solche Filtratproben mussten im Zählergebnis übereinstimmen. Die derart erhaltenen Werte für $[M]_{\text{tot}}$ waren reproduzierbar und unabhängig von der in der ursprünglichen Suspension erzeugten Niederschlagsmenge. Zudem stimmte die erwartete Abhängigkeit von der Totalsulfidkonzentration $[S]_{\text{tot}}$ (s. ¹⁴). Es besteht deshalb kein Zweifel, dass es sich um die mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht befindliche Metallkonzentration in der Lösung handelt, die derart mit einer Genauigkeit von etwa 3% erhalten wurde.

Für die radiometrischen Messungen diente ein Szintillationszähler mit zugehörigen elektronischen Geräten der Firma PHILIPS AG., ausgerüstet mit einem mit Thallium aktivierten Natriumjodid-Kristall, Photozelle, Elektronenmultiplier und Kathodenfolger. In das Bohrloch des Kristalls konnten Gläschen von 2,5 ml Inhalt mit der zu untersuchenden Substanz eingesetzt werden. Die im Kristall erzeugten Impulse gelangten aus dem Vorverstärker in einen logarithmischen Abschwächer und von hier auf den Linearverstärker. Das gesamte Impulsspektrum gelangte dann in einen Einkanal Diskriminator, wo entweder durch Kanal- oder Schwellen-Diskriminierung eine Impulswahl vorgenommen werden konnte. Die nicht unterdrückten Impulse gelangten vom Diskriminator in ein elektronisches Zeit- und Impuls-Vorwahlgerät, um schliesslich im darauffolgenden Zählgerät gezählt zu werden. Über die Einzelheiten s. Diss. ¹⁴.

Die 50 ml-Proben des Filtrates, in denen der Gehalt an radioaktivem Metall bestimmt werden musste, wurden mit etwa 10^{-3} Formelgewicht inaktiven Metallsalzes versetzt, wobei durch das im Filtrat enthaltene überschüssige Alkalisulfid eine Fällung entstand. Diese wurde abzentrifugiert, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen, bei 110° getrocknet, gewogen und im Bohrloch des Kristalls des Szintillationszählers ausgezählt. Zur Kontrolle des Resultates wurde der Niederschlag dann in wenig Königswasser gelöst, die Lösung auf ein Volumen von 2,5 ml gebracht und nochmals im Schälchen des Bohrlochkristalls ausgezählt. Die Übereinstimmung lag gewöhnlich innerhalb 1% bei 10 000 Impulsen.

3. Ansätze mit Quecksilber. – Quecksilberacetat mit dem Radioisotop ^{203}Hg wurde vom RADIOCHEMICAL CENTER Amersham, England, bezogen. Es handelt sich um einen β - und γ -Strahler mit der Halbwertszeit von 46,9 Tagen. Die γ -Aktivität ist, abgesehen von der ebenfalls ausgestrahlten K_α -RÖNTGEN-Linie der Tochtersubstanz ^{203}Tl , monoenergetisch mit 280 keV, und wurde für die Konzentrationsbestimmung im Szintillationszähler benutzt, wobei durch Kanaldiskrimination jede andere Strahlung unterdrückt wurde.

Die von Amersham bezogenen Lösungen von $\text{Hg}(\text{Ac})_2$ besaßen eine Aktivität von 10,82 Milli-curie pro g Quecksilber, was einem Verhältnis von aktiven zu inaktiven Kernen von etwa 10^{-6} entspricht. Sie wurden unter Zusatz von Essigsäure verdünnt zur Gewinnung der Standardlösungen mit einer Konzentration von $[\text{Hg}(\text{Ac})_2] \approx 0,01$ und $[\text{HAc}] = 0,2$ (Ac = Acetat-Ion). Von diesem

Standard wurden jeweils 10 ml für die Zubereitung eines Ansatzes von 400 ml Sulfidsuspension verwendet.

Kaliumchlorid war Trägerelektrolyt zur Erreichung der konstant gehaltenen ionalen Stärke $\mu = 1,00$. Zur Konstanthaltung des pH dienten folgende Puffersubstanzen:

pH-Gebiet:	0-3	3-6	6-9	8-11	11-14
Puffer:	HCl	Essigsäure+Acetat	Imidazol-HCl+KOH	Äthanolamin-HCl+KOH	KOH

Bei der Herstellung der zu äquilibrierenden Gemische wurden die Standardlösungen von aktivem $\text{Hg}(\text{Ac})_2$, Puffer, KCl mit der nötigen Menge Wasser zusammengegeben und nach dem Austreiben des O_2 die Lösung von NaHS (Konzentration etwa 2,5 M) mit der Kolbenbürette eingepresst. Die Totalkonzentrationen in diesen Ansätzen betragen:

$$\begin{array}{ll} [\text{Hg}(\text{Ac})_2] = 0,000231 \text{ M} & \text{Puffersubstanzen etwa} = 0,05 \text{ M} \\ [\text{NaHS}] = 0,019231 \text{ M} & [\text{KCl}] \quad \quad \quad \text{etwa} = 0,93 \text{ M} \end{array}$$

ionale Stärke $\mu = 1,00 \text{ M}$

Die angegebenen Konzentrationen von Puffer und KCl gelten natürlich nur für die Lösungen im pH-Gebiet 2-12. Im Gebiet $\text{pH} < 2$ mussten steigende Mengen KCl durch HCl, und im Gebiet $\text{pH} > 12$ durch KOH ersetzt werden. Da die von den Puffersubstanzen herrührenden Ionen von variabler Konzentration waren, musste die KCl-Menge jeweils angepasst werden, um $\mu = 1,00$ zu erreichen.

Im ganzen pH-Gebiet 0-9 fällt beim Äquilibrieren das zugegebene Quecksilber praktisch quantitativ in Form von $\{\text{HgS}\}$ aus, denn die in der Lösung verbleibende, radiometrisch bestimmte Konzentration ist kleiner als 10^{-5} . Die totale Sulfidkonzentration in Lösung wurde deshalb von folgender Grösse:

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}] + [\text{S}] = [\text{NaHS}] - [\text{Hg}(\text{Ac})_2] = 0,0190 \text{ M}. \quad (6)$$

Wie es in dieser Gleichung zum Ausdruck gebracht worden ist, kann der Schwefelgehalt der vorhandenen Thiokomplexe neben den Konzentrationen von H_2S , HS^- und S^{2-} vernachlässigt werden.

Die Messresultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der pH-Wert der Suspensionen wurde mit der Glaselektrode gemessen, zur Kontrolle aber auch stets aus der Konzentration der Puffersubstanzen berechnet. In der Dissertation¹⁴⁾ sind beide Werte angegeben. Unterhalb pH 3 und oberhalb pH 11 ist der berechnete, im Zwischengebiet aber der gemessene Wert zuverlässiger und in Tabelle 1 aufgeführt. E_{Hg} ist das von der Quecksilberelektrode (blankes, flüssiges Metall in einem Nöpfchen, durch dessen Wand ein Platindraht die Verbindung mit dem Potentiometer ermöglichte) gegenüber einer gesättigten Calomelektrode angezeigte Potential und pHg ($= -\log [\text{Hg}]$) die daraus berechnete Konzentration des freien Ions Hg^{2+} . In der letzten Kolonne ist der Mittelwert der radiochemisch gemessenen, in homogener Lösung befindlichen Totalkonzentration des Quecksilbers angegeben (für Einzelwerte s. Diss.¹⁴⁾).

4. Quecksilberelektrode. - Metallisches Quecksilber nimmt auch in Lösungen von Hg^{11} -Verbindungen nach wenigen Minuten ein konstant bleibendes, gut definiertes Potential an¹⁵⁾. In unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche stellt sich dabei das Gleichgewicht $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ mit dem konstanten Konzentrationsverhältnis $[\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]$ von etwa 100 ein¹⁶⁾. Dass dem auch

¹⁵⁾ L. G. SILLÉN und Mitarbeiter, Acta chem. scand. 7, 461 (1947); G. SCHWARZENBACH & I. SZILARD, Helv. 45, 1222 (1962).

¹⁶⁾ L. G. SILLÉN, A. JONSSON & I. QVARFORT, Acta chem. scand. 7, 461, 473, 479 (1947); G. SCHWARZENBACH & G. ANDEREGG, Helv. 37, 1289 (1954); S. HIETANEN & L. G. SILLÉN, Ark. Kemi 70, 120 (1956).

Tabelle 1. Die Konzentrationen des freien Hg^{2+} und des total gelösten Quecksilbers in HgS -Suspensionen mit verschiedenen pH -Werten[S]_{tot} = 0,0190; μ = 1,00 (KCl); 20°C

pH	$-E_{Hg}$ (mV)	pHg	[Hg] _{tot} · 10 ⁸
-0,05	263,8	27,94	2,12
0,01	272,3	28,24	1,94
0,00	269,8	28,15	2,19
1,00	335,0	30,40	2,02
1,00	329,5	30,21	2,02
1,33	352,0	30,97	2,05
1,57	370,3	31,61	2,30
1,99	386,8	32,17	2,14
2,00	388,0	32,22	2,20
2,57	425,3	33,50	2,17
2,89	438,8	33,96	2,18
3,98	510,0	36,41	2,33
3,97	502,0	36,14	2,09
4,48	534,8	37,26	2,09
4,57	540,5	37,46	2,08
4,79	549,8	37,78	2,17
4,81	550,3	37,80	2,37
5,32	574,8	38,64	2,13
5,45	582,5	38,40	2,28
5,67	593,5	39,28	2,32
5,48	589,0	39,13	2,25
5,78	602,3	39,58	2,31
5,91	609,8	39,84	2,79
6,09	614,3	40,00	3,21
6,84	652,0	41,29	6,11
6,78	658,0	41,50	6,15
7,19	676,0	42,12	7,75
7,43	690,0	42,60	7,93
7,53	691,5	42,65	9,30
7,63	694,3	42,75	9,82
8,23	716,0	43,49	19,77
8,66	730,8	44,00	30,65
8,83	734,0	44,11	52,13
9,70	750,5	44,68	301,9
10,17	772,8	45,45	713,6
10,38	781,3	45,73	1090,4
10,74	792,5	46,12	4435,1

so ist, wenn man die Elektrode in eine HgS -Suspension mit überschüssigem Sulfid eintaucht wurde bewiesen, indem wir drei Ansätze (mit $pH = 4,73; 8,34$ und $13,64$) mit metallischem Hg schüttelten (bis zu 3 Tagen), wobei sich zeigte, dass die Elektrode nachher dasselbe Potential annimmt wie vor dem Äquilibrieren mit Quecksilber. Die Potentiale der Elektrode in den mit Hg geschüttelten Proben stellten sich lediglich rascher ein und waren unempfindlich auf Erschütterungen der Metalloberfläche. In einer nicht mit Hg äquilibrierten Suspension verändert sich das Potential beim Erschüttern etwas, kehrt aber beim nachträglichen ruhigen Stehen rasch auf den früheren Wert zurück.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Potentiale E_{Hg} sind also zweifellos dieselben, die man auch nach dem Äquilibrieren der Suspensionen mit flüssigem Hg erhalten hätte. Da Quecksilber(I)-sulfid nicht existiert, sondern sich bei der Erzeugung aus Hg_2Cl_2 und Sulfid in HgS und Hg disproportioniert,

niert¹⁷⁾, kann man {HgS} und auch die löslichen Thiokomplexe nicht mit metallischem Quecksilber reduzieren. Das Äquilibrieren der Suspensionen mit Hg hat deshalb keine Änderung der Gleichgewichtskonzentrationen der vorhandenen Teilchen zur Folge, und es entsteht lediglich die der Gleichgewichtskonzentration von Hg^{2+} entsprechende Menge Hg_3^{2+} , die aber so klein ist, dass sie stöchiometrisch vernachlässigt werden kann.

Diese Überlegungen zeigen, dass man mit der Quecksilberelektrode auch in den Sulfidsuspensionen die Grösse pHg messen kann, weil die Gleichung (7) gilt (mit $s = 0,05816$ Volt):

$$E_{\text{Hg}} = E_0 + s/2 \cdot \log [\text{Hg}^{2+}]. \quad (7)$$

Um (7) anwenden zu können, muss aber E_0 bekannt sein, und zwar für das gewählte Lösungsmittel einer 1M KCl-Lösung. Eine Lösung von 0,005M HgAc_2 in diesem Lösungsmittel ergab gegenüber der Referenzelektrode (ges. Calomel) ein Potential von $E_{\text{Hg}} = +43,5$ mV. Das Quecksilber ist dabei in die Chlorokomplexe übergegangen: $[\text{Hg}]_{\text{tot}} = 0,005 = [\text{Hg}] + \sum [\text{HgCl}_i]$ mit $i = 1$ bis 4, und mit deren Bildungskonstanten ($\beta_i = [\text{HgCl}_i]/[\text{Hg}] \cdot [\text{Cl}]^i$; $\log \beta_1 = 6,74$; $\log \beta_2 = 13,22$; $\log \beta_3 = 14,07$; $\log \beta_4 = 15,07$) kann man die Konzentration des unkomplexierten Quecksilber-Ions in dieser Lösung ausrechnen, wobei man findet: $\log [\text{Hg}^{2+}] = -17,38$. Dieser Betrag, in (7) eingesetzt, ergibt $E_0 = +549,0$ mV. Mit diesem Normalpotential sind die Werte pHg in Tabelle 1 aus den Potentialen E_{Hg} erhalten worden.

Die verwendeten Bildungskonstanten der Chlorokomplexe des Quecksilbers stammen aus der Schule L. G. SILLÉN¹⁸⁾ und gelten für ein Lösungsmittel 0,5M NaClO_4 bei 25°. Ihre Anwendung in unserem Medium von 1M KCl bei 20° ist natürlich willkürlich, doch kann das damit erhaltene Resultat nicht weit von der Wirklichkeit entfernt liegen. Die damit eingeführte Unsicherheit im Normalpotential berührt die zu ziehenden Schlussfolgerungen nicht und bedingt lediglich, dass das zu berechnende Löslichkeitsprodukt von {HgS} und die Bildungskonstanten der Thiokomplexe $\text{HgS}_n\text{H}_j^{2+j-n}$ um einen unbekanntem Faktor unsicher sind, der aber klein und immer derselbe ist.

Bei der Potentialbildung am Quecksilbertropfen in der 0,005M Lösung des HgAc_2 in 1M KCl muss an der Metalloberfläche sich ebenfalls einwertiges Hg bilden. Die Gleichgewichtskonzentration von Hg_3^{2+} ist etwa 100mal grösser als diejenige von Hg^{2+} , aber immer noch so klein ($\sim 10^{-15,5}$), dass sich kein Calomel bildet, und da die löslichen Chlorokomplexe von Hg^{I} sehr instabil sind¹⁵⁾, kommt es zu keiner merklichen Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Hg^{2+} und den Chlorokomplexen von Hg^{I} . Man kann deshalb auch in einer Chloridlösung genügender Konzentration mit einer Quecksilberelektrode unter Verwendung von (7) die Konzentration von Hg^{2+} messen.

Die Einstellung eines definierten Potentials einer Quecksilberelektrode in einer HgS-Suspension mit überschüssigem Sulfid ist schon frühzeitig bemerkt worden¹¹⁾¹⁹⁾. Die Unsicherheit über die sich dabei abspielenden Prozesse, vornehmlich das Verhältnis von ein- und zweiwertigem Hg und die Kleinheit der aus den Potentialen nach (7) erhaltenen Konzentrationen von Hg^{2+} (nach Tabelle 1: 10^{-30} bis 10^{-50}) hat dann aber Zweifel an der Verwertbarkeit solcher Potentialmessungen geweckt, so dass man die auf einem Umweg thermodynamisch erhaltenen Daten für das Löslichkeitsprodukt von {HgS} für sicherer hielt¹²⁾²⁰⁾ als die direkt potentiometrisch be-

¹⁷⁾ N. V. SIDGWICK, The Chemical Elements and their Compounds, Bd. I, 293, Oxford University Press 1952.

¹⁸⁾ L. G. SILLÉN und Mitarbeiter, Acta chem. scand. 7, 479 (1947); 3, 539 (1949).

¹⁹⁾ I. M. KOLTHOFF & F. I. H. A. VERZYL, Rec. trav. chim. Pays-Bas 42, 1055 (1923).

²⁰⁾ I. R. GOATES und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 73, 3596 (1951); 74, 835 (1952).

stimmten Werte. Unsere Ergebnisse zeigen aber, dass die Hg-Elektrode in der Tat die Konzentration von Hg^{2+} richtig anzuzeigen vermag, denn wenn man die Grösse $10^{-\text{pHg}}$ aus Tabelle 1 für $[\text{M}]$ in Gleichung (1) einsetzt, so erhält man etwa denselben Wert für K_{sp} wie auf thermodynamischem Weg und pHg zeigt die vom Massenwirkungsgesetz, also ebenfalls von der Thermodynamik, geforderte Abhängigkeit vom pH und von $[\text{S}]_{\text{tot}}$. Die Erklärung dafür, dass die Elektrode die Konzentration von Hg^{2+} richtig anzeigt, obschon sich durchschnittlich nur ein einziges derartiges Ion in 10^6 bis 10^{26} Litern befindet, liefert die Anwesenheit der löslichen Thiokomplexe. Das Potential stellt sich in Wirklichkeit mit diesen Komplexen ein, welche ja in einer Konzentration von 10^{-8} – 10^{-5} Mol/l vorhanden sind, und gibt die freie Enthalpie der Überführung von metallischem Hg in die Komplexe an. Das richtige Ansprechen der Elektrode ist somit ein weiterer Beweis für das Vorhandensein grösserer Mengen solcher Hg-Komplexe, nicht nur im alkalischen (was man schon lange weiss), sondern auch im sauren Gebiet. Die Kleinheit der Konzentration $10^{-\text{pHg}}$ braucht niemanden zu stören, denn es handelt sich lediglich um eine Rechengrösse, welche den Unterschied der freien Enthalpie der Überführung von Hg aus dem Metall in das Ion Hg^{2+} einerseits und in das unlösliche $\{\text{HgS}\}$ andererseits misst.

5. Löslichkeitsprodukt und pH-Abhängigkeit von pHg. – Zur Berechnung von K_{sp} aus den Daten der Tabelle 1 benötigt man die Dissoziationskonstanten von Schwefelwasserstoff. Über die Bestimmung dieser pK-Werte von H_2S wird im nächsten Artikel berichtet:

$$\begin{aligned} \text{pK}_1 &= \log \frac{[\text{HS}]}{[\text{H}] \cdot [\text{S}]} = 14,15 \\ \text{pK}_2 &= \log \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}] \cdot [\text{HS}]} = 6,88 \end{aligned} \quad \text{gültig für } \mu = 1,00 \text{ (KCl) und } 20^\circ\text{C.} \quad (8)$$

Durch Einsetzen in (10) findet man den mit (9) definierten Verteilungskoeffizienten α :

$$\begin{aligned} [\text{S}]_{\text{tot}} &= [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}] + [\text{S}] = \alpha \cdot [\text{S}] \\ \alpha &= 10^{\text{pK}_1 + \text{pK}_2 - 2\text{pH}} + 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}} + 1. \end{aligned} \quad (9) \quad (10)$$

Damit erhält man für das Löslichkeitsprodukt von $\{\text{HgS}\}$:

$$K_{sp} = [\text{Hg}] \cdot [\text{S}] = [\text{Hg}] \cdot [\text{S}]_{\text{tot}} \cdot \alpha^{-1}, \quad (11)$$

und wenn logarithmiert und nach pHg aufgelöst wird:

$$\text{pHg} = \log [\text{S}]_{\text{tot}} - \log K_{sp} - \log \alpha. \quad (12)$$

Unterhalb pH 5 ist nur das erste Glied von (10) zu berücksichtigen, im pH-Gebiet 9 bis 12 nur das zweite, und oberhalb pH 16, ausserhalb der verfügbaren pH-Skala, wird α pH-unabhängig gleich 1. Deshalb gilt:

$$\begin{aligned} \text{Gebiet: pH} > 5: \quad \text{pHg} &= \log [\text{S}]_{\text{tot}} - \log K_{sp} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2 + 2\text{pH} \quad (12') \\ \text{und: } \frac{d(\text{pHg})}{d(\text{pH})} &= 2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Gebiet: } 9 < \text{pH} < 12: \quad \text{pHg} &= \log [\text{S}]_{\text{tot}} - \log K_{sp} - \text{pK}_1 + \text{pH} \quad (12'') \\ \text{und: } \frac{d(\text{pHg})}{d(\text{pH})} &= 1. \end{aligned}$$

In Fig. 1, wo die Werte aus Tabelle 1 aufgetragen sind, kann man die beiden linearen Gebiete nach (12') und (12'') erkennen. Wenn man die besten Geraden durch die Messpunkte legt, welche sich beim Abzissenpunkt $\text{pH} = \text{p}K_2$ schneiden müssen, so entspricht das einer graphischen Mittelung der experimentellen Werte. Sie entsprechen dem besten Mittel der Differenz $\log [S]_{\text{tot}} - \log K_{sp}$, und da $[S]_{\text{tot}}$ ($= 0,019$) gegeben ist, wird das Löslichkeitsprodukt bekannt:

$$\text{Schwarzes } \{\text{HgS}\}: \log K_{sp} = -50,96 \quad \mu = 1,0 \text{ (KCl)}, 20^\circ. \quad (13)$$

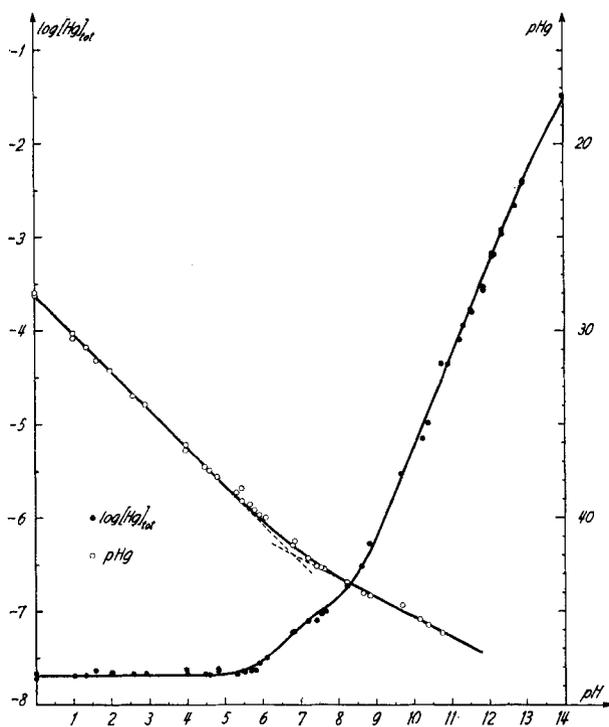


Fig. 1. Der potentiometrisch bestimmte Wert pHg ($= -\log[\text{Hg}]$) (Ordinate rechts) und die radio-metrisch ermittelte Totalkonzentration $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$, logarithmisch aufgetragen (Ordinate links) über gefälltem, schwarzem Quecksilbersulfid bei konstant bleibender Konzentration von überschüssigem Sulfid $[S]_{\text{tot}} = 0,019$, im KCl-Medium der ionalen Stärke $\mu = 1,0$.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass dieses Ergebnis ungefähr mit den thermodynamisch berechneten Werten des Löslichkeitsproduktes übereinstimmt. TREADWELL & SCHAUFELBERGER¹²) finden: $\log K_{sp} = -51,5$, und GOATS und Mitarbeiter²⁰): $-51,0$ und $-51,5$. Nachdem nun gezeigt worden ist, dass die Quecksilberelektrode konzentrationsrichtig anspricht, ist es sicherer, das Gleichgewicht: $\{\text{HgS}\} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$ direkt zu untersuchen. Für die thermodynamische Berechnung geht man z. B. vom Gleichgewicht: $\{\text{HgS}\} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{Hg}$ aus, welches man bei 300° – 600° bequem ausmessen kann; die freie Enthalpie dieser Reaktion muss dann auf Normaltemperatur umgerechnet und mit dem Normalpotential von Quecksilber sowie den Dissoziationskonstanten von H_2S kombiniert werden, was erhebliche Unsicherheiten in das Ergebnis hineinbringt. Insbesondere hatte man bisher keinen zuverlässigen Wert für die Aciditätskonstante von HS^- (nach (8) dem Wert $\text{p}K_1$). Weiter ist zu betonen, dass wir unsere Untersuchung in 1M KCl als Lösungsmittel durchführen, damit alle Massenwirkungsausdrücke mit Konzentrationen (statt Aktivi-

täten) geschriebene konstante Grössen werden, was auch für K_{sp} gilt. Um die sog. thermodynamischen Konstanten zu finden, müsste die Abhängigkeit von der ionalen Stärke ermittelt und auf unendliche Verdünnung extrapoliert werden, was eine sehr schwierige Aufgabe wäre. In reinem Wasser muss K_{sp} viel kleiner sein als in einer Salzlösung und dürfte etwa den Wert von 10^{-54} haben.

6. HgS-Löslichkeit oberhalb pH 10. – Wie Tabelle 1 zeigt, steigt $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$ mit zunehmender Alkalinität stark an und wird oberhalb pH 10 so gross, dass man das in Lösung bleibende Quecksilber zweckmässiger gravimetrisch als radiometrisch bestimmt.

Zu Lösungen mit dem Trägerelektrolyt, inaktivem HgAc_2 und Puffer wurde NaHS gegeben; nach dem Äquilibrieren wurde das pH der Suspension gemessen oder berechnet, der Niederschlag dann abfiltriert, das Filtrat angesäuert, die erneut entstehende Fällung von HgS durch einen Gooch-Tiegel filtriert, mit heissem Wasser, Alkohol und CS_2 gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen.

In Tabelle 2 sind die Resultate zusammengestellt. Die zugefügten Mengen von Quecksilberacetat und Natriumhydrogensulfid sind in Formelgewichten pro Liter Gleichgewichtssuspension mit $[\text{HgAc}_2]$ und $[\text{NaHS}]$ angegeben. Das nach dem Filtrieren mit Säure nochmals fällbare HgS lieferte $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$, und da dieses in den Gleichgewichtssuspensionen als HgS_2^- vorhanden ist, berechnet sich die Summe der Konzentrationen von HS^- und S^{2-} nach (14):

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{HS}] + [\text{S}] = [\text{NaHS}] - [\text{HgAc}_2] - [\text{Hg}]_{\text{tot}} \quad (14)$$

Tabelle 2. Das gelöste Quecksilber $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$ in HgS-Suspensionen verschiedenen pH-Wertes
 $\mu = 1,0$ (KCl), 20°C

pH	$[\text{HgAc}_2]$	$[\text{NaHS}]$	$[\text{Hg}]_{\text{tot}}$	$[\text{S}]_{\text{tot}}$	$0,019 \cdot [\text{Hg}]_{\text{tot}} \cdot [\text{S}]_{\text{tot}}^{-1}$
10,93	0,0030	0,0125	0,000022	0,00950	$4,4 \cdot 10^{-5}$
11,23	0,0030	0,0125	0,000040	0,00948	$8,0 \cdot 10^{-5}$
11,31	0,0010	0,0201	0,000139	0,01896	$1,4 \cdot 10^{-4}$
11,52	0,0030	0,0125	0,000084	0,00942	$1,7 \cdot 10^{-4}$
11,53	0,0030	0,0125	0,000081	0,00942	$1,6 \cdot 10^{-4}$
11,83	0,0030	0,0125	0,000134	0,00937	$2,7 \cdot 10^{-4}$
11,83	0,0030	0,0125	0,000144	0,00936	$2,9 \cdot 10^{-4}$
12,11	0,0010	0,0201	0,000650	0,01845	$6,7 \cdot 10^{-4}$
12,11	0,0010	0,0201	0,000620	0,01848	$6,4 \cdot 10^{-4}$
12,14	0,0030	0,0125	0,000313	0,00919	$6,5 \cdot 10^{-4}$
12,33	0,0030	0,0125	0,000499	0,00900	$1,1 \cdot 10^{-3}$
12,33	0,0030	0,0125	0,000523	0,00898	$1,2 \cdot 10^{-3}$
12,70	0,0030	0,0125	0,001093	0,00841	$2,2 \cdot 10^{-3}$
12,90	0,0030	0,00835	0,000903	0,00445	$3,9 \cdot 10^{-3}$
12,90	0,0030	0,00835	0,000893	0,00446	$3,8 \cdot 10^{-3}$
13,97	0,0030	0,00501	0,00128	0,00073	$3,3 \cdot 10^{-2}$
13,97	0,0030	0,00501	0,00126	0,00075	$3,2 \cdot 10^{-2}$

Schon KNOX¹¹⁾ hat gezeigt, dass der Metallgehalt der Lösung über festem $\{\text{HgS}\}$ bei gleichbleibender Alkalinität linear mit dem Gehalt an überschüssigem Sulfid ansteigt:

$$\left(\frac{[\text{Hg}]_{\text{tot}}}{[\text{S}]_{\text{tot}}} \right)_{\text{pH} = \text{const.}} = \text{const.} \quad (15)$$

womit man die exp. Daten der Tabelle 2 auf Lösungen mit dem konstanten Gehalt an überschüssigem 0,019M Sulfid umrechnen kann. Man erhält dabei die Zahlen der letzten Kolonne und den Anschluss an die Zahlenreihe $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$ der Tabelle 1. Diese Zahlenreihen sind in der Fig. 1 graphisch dargestellt.

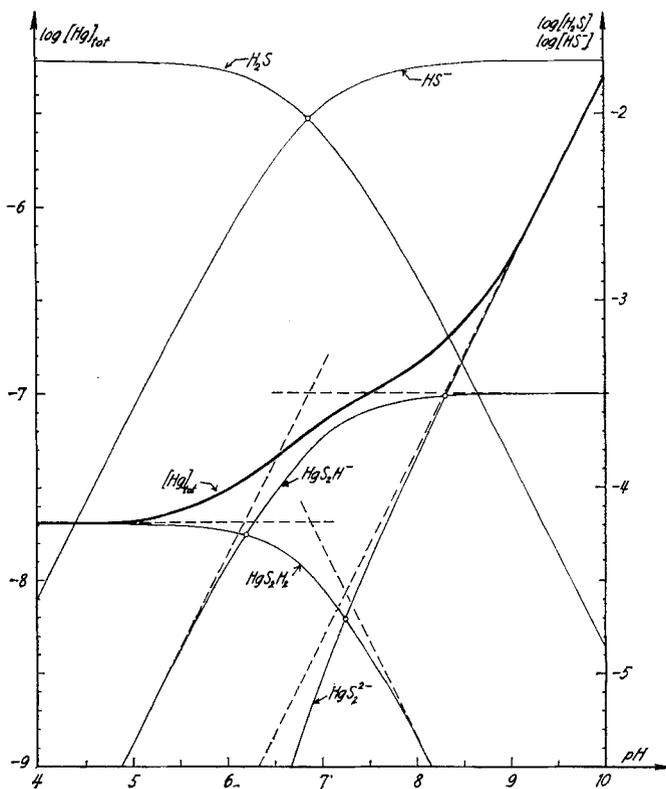


Fig. 2. Die radiometrisch ermittelte Totallöslichkeit $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$ über festem $\{\text{HgS}\}$: dick ausgezogene Kurve. Daneben die berechneten Konzentrationen von HgS_2H_2 , HgS_2H^- und HgS_2^{2-} (Ordinate links) sowie H_2S und HS^- (Ordinate rechts).

7. Die gelösten Komplexe. – Nach Gleichung (4) setzt sich die Löslichkeit $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$ aus den einzelnen vorhandenen Komplexen zusammen. Besonders einfache Verhältnisse entstehen, wenn eine einzige Spezies $\text{Hg}_r\text{S}_n\text{H}_j$ (der Ladung $2r + j - 2n$) stark überwiegt. Wir wollen deren Bildungskonstante mit β bezeichnen und mit den die Zusammensetzung angehenden Buchstaben indexieren, gemäss (16):

$$[\text{Hg}]_{\text{tot}} = r [\text{Hg}_r \text{S}_n \text{H}_j] = r \cdot [\text{Hg}]^r \cdot [\text{S}]^n \cdot [\text{H}]^j \cdot \beta_{rnj}. \quad (16)$$

Die Kombination mit (11) liefert:

$$[\text{Hg}]_{\text{tot}} = r \cdot K'_{sp} \cdot [\text{S}]_{\text{tot}}^{n-r} \cdot \alpha^{r-n} \cdot [\text{H}]^j \cdot \beta_{rnj}, \quad (17)$$

und wenn man logarithmiert und nach pH differenziert, ergibt sich die Neigung

der Kurve, die im $\log [\text{Hg}]_{\text{tot}}\text{-pH}$ -Diagramm die Löslichkeit bei konstant bleibendem $[\text{S}]_{\text{tot}}$ wiedergibt:

$$\frac{d(\log[\text{Hg}]_{\text{tot}})}{d(\text{pH})} = (r - n) \frac{d(\log \alpha)}{d(\text{pH})} - j. \quad (18)$$

Da nach (10) der Differentialquotient $d(\log \alpha)/d(\text{pH})$ in den Gebieten $\text{pH} < 5$ und $9 < \text{pH} < 12$ konstant ist, muss die Kurve: $\log [\text{Hg}]_{\text{tot}}$ versus pH in diesen Gebieten linear verlaufen, wenn die Totallöslichkeit $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$ vorwiegend von einem einzelnen Komplex herrührt. Das tut ja auch die Kurve: pHg versus pH (Fig. 1), deren Neigung man ebenfalls aus (18) erhält, wenn $r = 1$, $n = 0$, $j = 0$ gesetzt wird, was zu der differenzierten Form von (12) führt.

Die experimentelle Löslichkeitskurve (Fig. 1) zeigt nun in der Tat in den genannten Gebieten Linearität, was vermuten lässt, dass hier jeweils ein einziger Komplex stark überwiegt. Zwischen pH 9 und 12 beträgt die Neigung der Kurve 1, was zu den Beziehungen (19) führt:

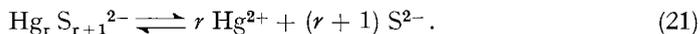
$$\text{Gebiet: } 9 < \text{pH} < 12: \frac{d(\log[\text{Hg}]_{\text{tot}})}{d(\text{pH})} = 1; \quad \frac{d(\log \alpha)}{d(\text{pH})} = -1; \quad n - r - j = 1. \quad (19)$$

Nun hat aber KNOX gezeigt, dass in alkalischer Lösung bei konstant bleibendem pH die Löslichkeit linear mit dem Sulfidgehalt ansteigt (Gleichung 15). Wenn man die logarithmierte Form von (17) nach $\log [\text{S}]_{\text{tot}}$ differenziert und den Befund von KNOX berücksichtigt, so findet man:

$$\text{Gebiet: } 9 < \text{pH} < 12: \frac{d(\log[\text{Hg}]_{\text{tot}})}{d(\log[\text{S}]_{\text{tot}})} = (n - r) = 1. \quad (20)$$

Die Gleichungen (19) und (20) können nur dann gleichzeitig gelten, wenn $j = 0$. Das bedeutet, dass der die Totallöslichkeit im Alkalischen bedingende Komplex nicht protoniert ist. Die Zahl r könnte aber im Prinzip jede beliebige, ganze, positive Zahl sein, denn (20) verlangt nur, dass n um 1 grösser sei als r , und jeder von diesen prinzipiell möglichen Komplexen hat die Ladung $2r - 2n = -2$. Es handelt sich um die Serie: HgS_2^{2-} , $\text{Hg}_2\text{S}_3^{2-}$, $\text{Hg}_3\text{S}_4^{2-}$ usw. Es ist immer so, dass Löslichkeitsmessungen allein noch keine vollkommen eindeutige Aussage über die Zusammensetzung der die Löslichkeit bedingenden Teilchen erlauben, da man nicht angeben kann, wie viele Formeleinheiten des Bodenkörpers (in unserem Falle HgS) das gelöste komplexe Teilchen beinhaltet²¹⁾. Nur eine Erfahrung anderer Art als die Löslichkeit kann also die Grösse x der allgemeinen Formel $(\text{HgS})_x\text{S}^{2-}$ festlegen.

So kann man etwa die chemische Erfahrung heranziehen, auf Grund welcher man die polynuclearen Komplexe als unwahrscheinlich bezeichnen muss. Eine quantitative neuartige Aussage machen Potentialmessungen mit einer Quecksilber-elektrode in alkalischen Lösungen des Thiomercuratkomplexes, die kein festes $\{\text{HgS}\}$ mehr enthalten. Derart kann man die Lage des Gleichgewichtes (21) untersuchen:



Über solche Messungen wird im folgenden Artikel berichtet. Schon KNOX hat aber gefunden, dass der Ausdruck $[\text{Hg}] \cdot [\text{S}]_{\text{tot}}^2 / [\text{Hg}]_{\text{tot}}$ konstant bleibt, wenn die Totalkonzentration des Metalls $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$ sowie diejenige des überschüssigen Sulfides

²¹⁾ F. J. C. ROSSOTTI & H. ROSSOTTI, The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill, London 1961.

$[S]_{\text{tot}}$ variiert werden und $[Hg]$ mit (7) aus E_{Hg} erhalten wird. Das kann aber nur dann so sein, wenn $r = 1$ ist, denn dann handelt es sich um den Massenwirkungsausdruck für Reaktion (21).

Damit sind wir zur Gewissheit gelangt, dass oberhalb pH 9 die HgS-Löslichkeit durch das Komplex-Ion HgS_2^{2-} bedingt wird. Die Grösse $[Hg]_{\text{tot}}$ gibt in diesem Gebiet dessen Konzentration an, und da man bei jedem Kurvenpunkt der Fig. 1 auch $[S]_{\text{tot}}$ ($= 0,019$) und α kennt, kann man die Bildungskonstante $\beta_{1,2}$ des Komplexes mit (17) finden. Der im Abschnitt 8 angegebene Wert ($\beta_{1,2} = 10^{51,53}$) entspricht der durch die Messpunkte gezogenen besten Geraden.

Weiter lässt sich jetzt auch angeben, wie sich die Löslichkeit beim Senken des pH-Wertes weiter verändern würde, wenn sie auch unterhalb pH 9 einzig und allein durch das Ion HgS_2^{2-} bedingt wäre. Dann müsste (17) mit $r = 1$, $n = 2$, $j = 0$ auch für das neutrale und saure Gebiet gelten:

$$[HgS_2^{2-}] = K_{sp} \cdot [S]_{\text{tot}} \cdot \alpha^{-1} \cdot \beta_{1,2}. \quad (17')$$

Diese Funktion ist in der logarithm. Darstellung der Fig. 2 als Verlängerung des oberhalb pH 9 linearen Astes gezeigt und mit HgS_2^{2-} bezeichnet, dessen Konzentration sie illustriert. Gemäss der pH-Abhängigkeit von $\log \alpha$ muss die Neigung von 1 (oberhalb pH 9) allmählich in die Neigung 2 übergehen für das Gebiet pH < 5 . Diese Linie macht es klar, dass die Löslichkeit im neutralen und sauren Gebiet nicht mehr durch das Teilchen HgS_2^{2-} bedingt sein kann.

Wir wollen nun den zweiten linearen Teil der Kurve $\log [Hg]_{\text{tot}}$ der Fig. 1 betrachten, welche auch unterhalb pH 5 horizontal verläuft, was in Kombination (18) mit zu den Beziehungen (22) führt:

$$\text{Gebiet: pH 5:} \quad \frac{d(\log [Hg]_{\text{tot}})}{d(\text{pH})} = 0; \quad \frac{d(\log \alpha)}{d(\text{pH})} = -2; \quad 2(n-r) - j = 0. \quad (22)$$

Auch diesmal kann aus der Abhängigkeit der Löslichkeit $[Hg]_{\text{tot}}$ von der Sulfidkonzentration eine neue Beziehung gefunden werden. Tabelle 3 zeigt die Resultate einiger diesbezüglicher Messungen, die in Acetatpuffern vom pH-Wert 4,4 ausgeführt worden sind. $[HgAc_2]$ und $[NaHS]$ bedeuten wieder die eingebrachten Totalkonzentrationen an Quecksilberacetat und Natriumhydrogensulfid. Da das eingebrachte Hg praktisch quantitativ ausfällt, ergibt sich für die Sulfidkonzentration in der Gleichgewichtssuspension: $[S]_{\text{tot}} = [NaHS] - [HgAc_2]$. Das in Lösung bleibende Hg wurde wieder radiometrisch ermittelt.

Tabelle 3. $[Hg]_{\text{tot}}$ in HgS-Suspensionen vom pH 4,4 bei wechselnder NaHS-Konzentration

$[HgAc_2]$	$[NaHS]$	$[S]_{\text{tot}}$	$[Hg]_{\text{tot}} \cdot 10^8$	$0,019 \cdot [Hg]_{\text{tot}} \cdot [S]_{\text{tot}}^{-1} \cdot 10^8$
0,00015	0,01900	0,01885	2,05	2,07
0,00015	0,00506	0,00491	0,54	2,09
0,00015	0,02081	0,02066	2,24	2,06
0,00015	0,05005	0,04990	5,43	2,07

Die Zahlen der letzten Kolonne zeigen, dass auch in diesem pH-Gebiet die Löslichkeit $[Hg]_{\text{tot}}$ dem Sulfidgehalt $[S]_{\text{tot}}$ proportional ist, so dass man mit dem Aus-

druck am Kolonnenkopf die Löslichkeit auf unsere Standard-Sulfidkonzentration $[S]_{\text{tot}} = 0,019$ umrechnen kann. Dieser Befund liefert die Beziehungen (23):

$$\text{Gebiet: pH} < 5: \quad \frac{d(\log[Hg]_{\text{tot}})}{d(\log[S]_{\text{tot}})} = 1 = n - r. \quad (23)$$

In Kombination mit (22) finden wir für den im sauren Gebiet vorherrschenden Komplex: $j = 2$, und da n wiederum um 1 grösser ist als r , bekommen wir die Reihe HgS_2H_2 , $Hg_2S_3H_2$ usw. Alle diese Teilchen sind ungeladen ($2r - 2n + j = 0$), denn sie bestehen ja stöchiometrisch aus HgS und H_2S . Da wir diesmal nur Löslichkeitsmessungen zur Verfügung haben, können wir mathematisch nicht entscheiden, welcher dieser Komplexe vorhanden ist. Chemisch ist es aber höchst unwahrscheinlich, dass es sich um einen polynuclearen Typ handelt. Sicher entsteht in diesen sauren Lösungen $HS-Hg-SH$, also die protonierte Form des sich in alkalischen Lösungen bildenden Komplexes. Bei Verwendung der Zahlen $r = 1$, $n = 2$, $j = 2$ in Gleichung (17) ergibt sich:

$$[HgS_2H_2] = K_{sp} \cdot [S]_{\text{tot}} \cdot \alpha^{-1} \cdot [H]^2 \cdot \beta_{1,2,2}, \quad (17'')$$

und man kann aus der Löslichkeit im sauren Gebiet ($2,1 \cdot 10^{-8}$) durch Einsetzen der Werte für K_{sp} , $[S]_{\text{tot}}$, α und $[H]$ die Stabilitätskonstante des Komplexes $Hg(SH)_2$ finden: ($\beta_{1,2,2} = 10^{66,01}$). Diese Gleichung gibt uns auch Auskunft darüber, wie sich beim Erhöhen des pH-Wertes über 5 die HgS -Löslichkeit verändern würde, wenn sie auch in diesen Gebieten durch $Hg(SH)_2$ bedingt wäre. Man erhält die mit der Komplexformel bezeichnete Linie der Fig. 2, welche bei pH 5 vom horizontalen Ast nach unten abzuweichen beginnt, um dann oberhalb pH 8 in eine Gerade mit der Neigung -1 überzugehen, was natürlich durch die pH-Abhängigkeit von α verursacht wird.

Der Verlauf der Konzentrationen von $Hg(SH)_2$ und HgS_2^{2-} im Vergleich mit $[Hg]_{\text{tot}}$ zeigt (s. Fig. 2), dass zwischen pH 5 und 9 noch eine dritte Komplexspezies existieren muss. Man kann deren Konzentration erhalten, wenn man von $[Hg]_{\text{tot}}$ die Summe $[Hg(SH)_2] + [HgS_2]$ abzieht. Es ist nicht schwer zu erraten, dass es sich bei diesem Komplex um HgS_2H^- , die nur einfach protonierte Form von HgS_2^{2-} , handeln wird. Die berechneten Punkte liegen in der Tat auf einer Kurve von der Form, wie man sie für diese Komplexspezies erwarten muss und die durch Gleichung (17''') [aus (17) mit $r = 1$, $n = 2$, $j = 1$ erhalten] gegeben wird:

$$[HgS_2H] = K_{sp} \cdot [S]_{\text{tot}} \cdot \alpha^{-1} \cdot [H] \cdot \beta_{1,2,1}. \quad (17''')$$

Im Koordinatensystem: $\log [HgS_2H]$ versus pH hat diese Funktion unterhalb pH 5 die Neigung $+1$ und ist oberhalb pH 9 horizontal, so wie es die mit HgS_2H^- bezeichnete Linie in Fig. 2 zeigt. Auch von diesem Komplex kann man durch Einsetzen der Zahlen die Bildungskonstante finden ($\beta_{1,2,1} = 10^{59,82}$).

Da wo sich die Kurven für $Hg(SH)_2$ und HgS_2H^- schneiden, liegen diese zwei Teilchen in gleicher Konzentration vor und der betreffende pH-Wert ist identisch mit dem pK-Wert der Säure $Hg(SH)_2$:

$$pK_{HgS_2H_2} = \log \frac{[HgS_2H_2]}{[HgS_2H] \cdot [H]} = 6,19, \quad (24)$$

$$pK_{HgS_2H} = \log \frac{[HgS_2H]}{[HgS_2] \cdot [H]} = 8,30. \quad (25)$$

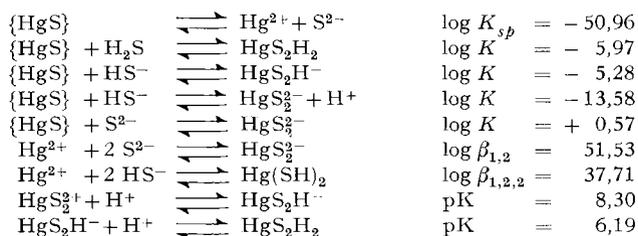
Analoges gilt für den Schnittpunkt der Konzentrationskurven von HgS_2H^- und HgS_2^{2-} bei $\text{pH} = 8,31$. Beide pK -Werte kann man natürlich auch rechnerisch aus $\beta_{1,2,2}$, $\beta_{1,2,1}$ und $\beta_{1,2,0}$ finden.

Damit wissen wir, wie die Löslichkeit von Quecksilbersulfid zustande kommt. Im ganzen pH -Gebiet ist die Konzentration von Hg^{2+} so klein, dass diese praktisch nichts zur Löslichkeit beiträgt. Sie wird im sauren Gebiet durch den Komplex HS-Hg-SH verursacht, der als zweiprotonige Säure dann über HS-Hg-S^- in S-Hg-S^{2-} übergeht, so dass sich die Löslichkeit mit (26) wiedergeben lässt:

$$[\text{Hg}]_{\text{tot}} = [\text{HgS}_2\text{H}_2] + [\text{HgS}_2\text{H}] + [\text{HgS}_2]. \quad (26)$$

Wenn man in (26) die Konzentrationen der Komplexe durch die Ausdrücke (17'), (17'') und (17''') ersetzt, wobei α die mit (10) gegebene Grösse bedeutet, so erhält man die Funktion, welche die Löslichkeit des schwarzen Quecksilbersulfides als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration genau wiedergibt. Die in Fig. 1 durch die Messpunkte gezogene Linie ist derart berechnet worden.

8. Zusammenstellung der Bildungskonstanten. – Die im Verlauf dieser Untersuchungen erhaltenen Gleichgewichtskonstanten gelten für das Lösungsmittel $\mu = 1,0$ (KCl) und 20°C . $\{\text{HgS}\}$ bedeutet festes, schwarzes Quecksilbersulfid (Metacinnabarit):



Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

The total concentration of dissolved mercury in equilibrium with solid HgS and in the presence of excess sulfide (present in the form of H_2S , HS^- and S^{2-}) has been determined radiochemically and gravimetrically. The difficult problem of the clean separation of the precipitated HgS from the solution could be solved by very slow filtration of large quantities of the suspension through a small porous plate under constant pressure. The solubility at a constant concentration of excess sulfide ($= 0,019$ molar) as a function of pH is demonstrated in figure 1. The solubility is due to the complex $\text{Hg}(\text{SH})_2$ below $\text{pH} 5$, the complex HS-Hg-S^- between $\text{pH} 6$ and 8 , and the complex HgS_2^{2-} above $\text{pH} 9$. The solubility product of black HgS , the stability constants of the complexes, and the two acidity constants of $\text{Hg}(\text{SH})_2$ are given in the last section of the paper.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule