

# Über die Bestimmung der Löslichkeit von Mercuriooxalat

Von

G. JANTSCH und E. SCHUSTER

Aus dem Institut für allg. und anorg. chem. Technologie und analytische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

(Eingegangen am 28. 9. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Bei der Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Bestimmung der Ionen der seltenen Erden auf potentiometrischem Wege, über welche wir an anderer Stelle berichten, benötigten wir einen Vergleich der Löslichkeiten der Oxalate der Lanthaniden mit jener des Mercuriooxalates. Über letztere liegen, wie wir uns überzeugen konnten, in der Literatur keine Angaben vor. Wir haben deshalb diese Lücke ausgefüllt.

Zunächst bestimmten wir die Löslichkeit im Wege der Messung des elektrolytischen Leitvermögens in der üblichen Weise und fanden als Mittelwert von mehreren Bestimmungen eine Löslichkeit von 2,5 mg  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Liter bei 18°. Diesem Werte haften aber einige Unsicherheiten an. Die Beweglichkeit des Mercurioions, über welche wir keine Angaben fanden, haben wir aus der Leitfähigkeit des  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , bzw. aus den Messungen von E. SCHLOW<sup>1</sup> an  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , geschätzt. Die Einflüsse, welche durch die in Mercuriosalzlösungen stets auftretenden Erscheinungen der Hydrolyse, der Komplexbildung und des Überganges in zweiwertiges Quecksilber hervorgerufen werden, haben keine Berücksichtigung gefunden.

Durch die Arbeiten von A. STOCK und seiner Schule verfügen wir über ausgezeichnete Methoden zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. Nachdem es für unseren Zweck nur darauf ankam, den Gehalt an Quecksilber in den gesättigten Lösungen von Mercuriooxalat kennen zu lernen, ohne jede Rücksicht auf eventuelle Veränderungen im Bodenkörper, führten wir unsere Messungen in folgender Weise aus:

Zur Anwendung gelangte reinstes, frisch vorbereitetes Mercuriooxalat  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dessen Reinheit wir durch Analyse kontrollierten. Durch Schütteln des Salzes mit zweimal destilliertem Wasser im Thermostaten bei der gewählten Temperatur stellten

<sup>1</sup> E. SCHLOW, Z. anorg. allg. Chem. **133** (1924) 55.

wir uns die gesättigten Lösungen her, wobei wir auf die Einstellung des Gleichgewichtes, von beiden Seiten her, besonders achteten. In diesen Lösungen bestimmten wir, nach dem Abhebern der klaren Flüssigkeit durch ein Filter, die Menge Quecksilber nach der von A. STOCK und H. LUX<sup>2</sup> verbesserten Methode von J. BODNÁR und E. SZÉP. Nach derselben wird das Quecksilber aus der Lösung bei Gegenwart von Salzsäure bei 4 Volt und hoher Stromstärke auf einem Kupferdraht abgeschieden. Von diesem destilliert man dasselbe in eine gekühlte Glaskapillare, vereinigt das Kondensat durch Zentrifugieren zu einem einzigen Kügelchen und mißt den Durchmesser unter dem Mikroskope aus. Aus dem gefundenen Durchmesser berechnet sich dann das Gewicht des Quecksilbertropfens.

Selbstverständlich überzeugten wir uns zunächst an Lösungen mit bekanntem Gehalte an Quecksilbersalz von der Genauigkeit der Methode. Die Temperatur im Thermostaten haben wir während der Dauer der Versuche stets auf Zehntelgrade genau gehalten. Es wurden immer 20 cm<sup>3</sup> Lösung der Quecksilberbestimmung zugeführt. Der Mikrometerwert betrug bei allen Messungen 3'46.

Nachstehend teilen wir einige unserer Versuchsergebnisse mit:

Temperatur °C	Schütteldauer in Stunden	Teilstrich	Durchmesser des Kügelchens in $\mu$	$\gamma$ Hg in 20 cm <sup>3</sup> Lösung	mg Hg <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O in 1000 cm <sup>3</sup> Mittelwerte
18'0	6	51'8	179'2	40'82	2'61 ± 0'05
18'0	6	51'8	179'2	40'82	
18'0	20	52'1	180'3	41'57	
18'0	24	52'0	179'9	41'33	
18'0	68	52'2	180'7	41'94	
20'0	24	53'4	184'8	44'76	2'84 ± 0'05
20'0	24	53'5	185'1	45'01	
22'2	20	54'5	188'2	47'32	2'90 ± 0'05
22'2	24	54'6	188'8	47'85	
24'0	24	56'6	195'8	53'30	3'36 ± 0'05
24'0	24	56'4	195'2	52'73	
26'5	24	60'0	207'6	63'50	4'01 ± 0'05

<sup>2</sup> A. STOCK und H. LUX, Z. angew. Ch. 44 (1931) 200.

Temperatur °C	Schüttel- dauer in Stunden	Teilstrich	Durchmesser des Kugel- chens in $\mu$	$\gamma$ Hg in 20 $cm^3$ Lösung	mg $Hg_2C_2O_4 \cdot H_2O$ in 1000 $cm^3$ Mittelwerte
28·4	20	62·4	215·9	71·42	4·52 $\pm$ 0·05
28·4	24	62·3	215·6	71·08	
30·4	24	65·2	225·6	81·47	5·17 $\pm$ 0·05
30·4	24	65·2	225·6	81·47	
36·0	20	74·2	256·7	120·1	7·56 $\pm$ 0·05
36·0	24	74·0	256·0	119·1	
40·2	20	80·2	277·5	151·6	9·50 $\pm$ 0·05
40·2	24	80·0	276·8	150·5	

Einstellung des Lösungsgleichgewichtes ausgehend von unter-sättigten und von übersättigten Lösungen.

$$t = 26^{\circ}0$$

Schüttel- dauer in Stunden	Teilstrich	Durchmesser des Kugel- chens in $\mu$	$\gamma$ Hg in 20 $cm^3$ Lösung	mg $Hg_2C_2O_4 \cdot H_2O$ in 1000 $cm^3$	Anmerkung
8	59·2	204·8	60·98	3·84 $\pm$ 0·05	Von 18° aufsteigend
20	59·3	205·2	61·29		
26	59·2	204·8	60·98		
24	64·5	223·2	78·87	4·96	Von 30° absteigend
28	64·3	222·5	78·14		
36	59·4	205·5	61·60		
48	59·3	205·2	61·29		
48	59·2	204·8	60·98		
				3·89 $\pm$ 0·05	

Löslichkeit von Mercuriooxalat in einer 0·8-molaren Natrium-nitratlösung.

Tempe- ratur °C	Schüttel- dauer in Stunden	Teilstrich	Durchmesser des Kugel- chens in $\mu$	$\gamma$ Hg in 20 $cm^3$ Lösung	mg $Hg_2C_2O_4 \cdot H_2O$ in 1000 $cm^3$
18	6	52·0	179·9	41·33	2·59 $\pm$ 0·05
18	8	51·8	179·3	40·86	
18	24	51·8	179·3	40·86	
24	8	56·5	195·5	53·01	3·36 $\pm$ 0·05
24	12	56·5	195·5	53·01	
24	18	56·6	195·8	53·30	
30	6	65·0	224·9	80·72	5·10 $\pm$ 0·05
30	10	65·0	224·9	80·72	
30	24	64·8	224·2	79·98	
40	10	80·0	276·8	151·6	9·54 $\pm$ 0·05
40	18	80·0	276·8	151·6	
40	24	79·8	276·1	149·5	

Die Löslichkeit des Mercurooxalates beträgt somit bei

18°0	2'61 ± 0'05 mg	Hg <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O-Liter
20°0	2'84 ± 0'05 "	"
22°2	2'90 ± 0'05 "	"
24°0	3'36 ± 0'05 "	"
26°5	4'01 ± 0'05 "	"
28°4	4'52 ± 0'05 "	"
30°4	5'17 ± 0'05 "	"
36°0	7'56 ± 0'05 "	"
40°2	9'50 ± 0'05 "	"

Wie ersichtlich, steigt dieselbe mit Temperaturerhöhung stark an. Die Gegenwart von Natriumnitrat in mittlerer Konzentration ist auf die Löslichkeit ohne Einfluß.