

Prom. Nr. 3290

**Über die Löslichkeit
des schwarzen Quecksilbersulfids
und Silbersulfids**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

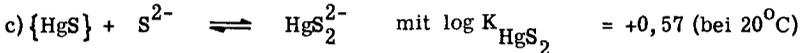
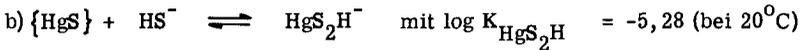
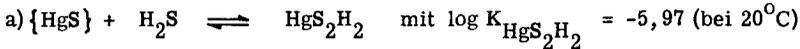
vorgelegt von
MICHAEL WIDMER
dipl. Ing.-Chem. E.T.H
von Heimiswil (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach
Korreferent: Herr P.-D. Dr. T. Gäumann

Juris-Verlag Zürich
1962

IV. ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Löslichkeit von schwarzem Quecksilbersulfid in Sulfidlösungen mit variierter Acidität wurde durch radiochemische Untersuchungen mit der Isotope Hg^{203} bestimmt, bei einer mit KCl eingestellten Ionenstärke $\mu = 1,0$. Es zeigte sich, dass mehrere Komplexverbindungen für eine gegenüber dem Löslichkeitsprodukt um viele Zehnerpotenzen grössere Löslichkeit verantwortlich gemacht werden können. Es wurden drei Quecksilberkomplexe ermittelt, denen folgende Reaktionen zugrunde gelegt werden können:

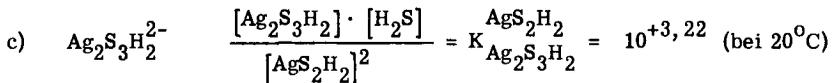
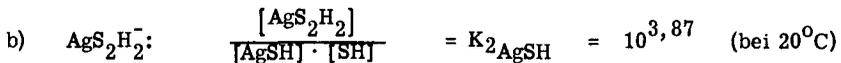


Es wurden ferner die kumulativen Bildungskonstanten berechnet, sowie die Dissoziationskonstanten von HgS_2H_2 bestimmt:

$$\text{p}K_{1\text{HgS}_2\text{H}_2} = 6,19 \quad \text{(bei } 20^\circ\text{C)}$$

$$\text{p}K_{2\text{HgS}_2\text{H}_2} = 8,30 \quad \text{(bei } 20^\circ\text{C)}$$

2. Die Löslichkeit von Silbersulfid in Sulfidlösungen mit variierter Acidität wurde durch radiochemische Untersuchungen mit der Isotope $\text{Ag}^{110\text{i}}$ bestimmt, bei einer mit NaClO_4 eingestellten Ionenstärke $\mu = 1,0$. Es konnte festgestellt werden, dass durch auftretende Silberkomplexe die Löslichkeit weit grösser ist, als sie vom Löslichkeitsprodukt her zu erwarten wäre. Es konnten folgende Komplexverbindungen gefunden werden:



Es wurden ferner die kumulativen Bildungskonstanten berechnet und weitere Gleichgewichtskonstanten für die drei Komplexe ermittelt.

3. Es wurden die Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffs in Kaliumchlorid- und Natriumperchloratlösungen der ionalen Stärke 1 bestimmt. Dabei wurden folgende Zahlenwerte gewonnen:

$$\begin{aligned} \text{pK}_{1\text{H}_2\text{S}} &= 6,88 && (\text{bei } 20^\circ\text{C in KCl mit } \mu = 1,0) \\ \text{pK}_{1\text{H}_2\text{S}} &= 6,67 && (\text{bei } 20^\circ\text{C in NaClO}_4 \text{ mit } \mu = 1,0) \\ \text{pK}_{2\text{H}_2\text{S}} &= 14,15 && (\text{bei } 20^\circ\text{C in KCl mit } \mu = 1,0) \\ \text{pK}_{2\text{H}_2\text{S}} &= 14,01 && (\text{bei } 20^\circ\text{C in NaClO}_4 \text{ mit } \mu = 1,0) \end{aligned}$$

4. Auf Grund der ermittelten Dissoziationskonstanten ergeben sich für Quecksilber- und Silbersulfid folgende Löslichkeitsprodukte:

$$\begin{aligned} L_{\text{HgS}} &= [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-50,96} && (\text{bei } 20^\circ\text{C}) \\ L_{\text{Ag}_2\text{S}} &= [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-49,71} && (\text{bei } 20^\circ\text{C}) \end{aligned}$$