

Über die Leitfähigkeit gesättigter wässriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid.

Von

R. G. VAN NAME.

Gelegentlich einer kurzen Untersuchung über die Beziehungen der beiden Modifikationen des Quecksilbersulfids, welche ich auf Anregung von Herrn Prof. OSTWALD unternahm, habe ich eine Anzahl Messungen der Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen der beiden Formen ausgeführt, deren Ergebnis im folgenden kurz mitgeteilt wird.

Die Messung wurde nach dem neulich in der Zeitschrift für physikalische Chemie¹ beschriebenen Verfahren von Dr. BÖTTGER ausgeführt, der mir freundlichst seinen Apparat zur Verfügung gestellt hatte. Das dort beschriebene Sättigungsgefäß (C), welches mit blanken Platinelektroden versehen war, wurde mit einer kleinen Menge des Sulfids beschickt, mit Wasser von genau bekannter Leitfähigkeit aufgefüllt, (die verschiedenen Proben, welche zur Verwendung kamen, hatten $\kappa_{25} = 0.911$ bis 1.334×10^{-6}) und die Sättigung durch Rotieren in einem Thermostaten bei 25° bewirkt.

In den meisten Fällen und ausnahmslos bei den entscheidenden Versuchen wurde das Leitungsvermögen des Wassers in dem eben erwähnten, vorher ausgewässerten Gefäß unmittelbar vor dem Anfang des Versuches sorgfältig bestimmt. Außerdem benutzte ich vielfach als Kontrolle das Verfahren von KOHLBRAUSCH und DOLEZALEK,² nach welchem das Wasser auf den Bodenkörper möglichst ohne ihn aufzurühren gegossen, und seine Leitfähigkeit dann vor dem Rotieren gemessen wird.

¹ 46 (1903), 521.

² Zeitschr. phys. Chem. 44, 219.

Die wässerigen Lösungen von Quecksilbersulfid zeigten eine außerordentlich kleine Leitfähigkeit; doch wurde kein Sättigungsgleichgewicht erreicht, sondern die Leitfähigkeit stieg fortwährend, allerdings nur langsam. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs mit derselben Probe des Bodenkörpers bekam ich aber schließlich annähernd übereinstimmende Leitfähigkeitskurven,¹ insbesondere bei dem roten Sulfid. Die weniger gute Übereinstimmung bei dem schwarzen Sulfid war in erster Linie darauf zurückzuführen, daß das feste Salz, wie schon STREINTZ² gezeigt hat, ein ganz bedeutendes Leitungsvermögen besitzt. Infolgedessen übte die Gegenwart auch von geringen Mengen der festen Substanz in dem Raume zwischen den Elektroden einen erheblichen Einfluß auf die gemessene Leitfähigkeit aus, und es war nur dann möglich einigermaßen übereinstimmende Werte zu bekommen, wenn vor der Messung die an den Elektroden haftenden Teilchen durch wiederholtes Abklopfen und Absitzenlassen entfernt worden waren. Dagegen hat die rote Modifikation im festen Zustande keine in Betracht kommende Leitfähigkeit, und die mit dem roten Sulfid erhaltenen Werte sind deshalb als viel sicherer anzusehen.

Das schwarze Sulfid wurde mit Schwefelwasserstoff aus sehr verdünnter Quecksilberschloridlösung unter Abschlufs der Luft und Kühlung in Eiswasser gefällt, das rote aus dem schwarzen durch Stehenlassen unter Schwefelammonium bereitet. Da das rote Sulfid unter dem Mikroskop eine kristallinische Beschaffenheit erkennen liefs, wurde es in einem Achatmörser fein gerieben. Beide Präparate wurden vor dem Gebrauch mehrere Tage mit häufig erneuertem Leitfähigkeitswasser behandelt.

Das Schütteln im Widerstandsgefäß wurde in der Regel nach jedem Aufguß drei bis sechs Stunden fortgesetzt. Weitere Fortsetzung in einzelnen Fällen brachte nichts neues zum Vorschein und war außerdem mit besonderer Unsicherheit und Unannehmlichkeit verbunden. Schon nach dem dritten Aufguß trat bei jedem der beiden Präparate annähernde Übereinstimmung in den bei weiteren Aufgüssen erhaltenen Kurven ein; doch war diese beim roten viel deutlicher als beim schwarzen Sulfid.

In der Tabelle sind für das rote Sulfid die drei zuletzt erhaltenen

¹ Es wird hier sowie im folgenden diejenige Kurve gemeint, welche man bekommt, wenn man die Leitfähigkeit als Ordinate, die Dauer des Schüttelns als Abszisse aufträgt.

² *Drudes Ann. Phys.* 9 (1902), 854.

Messungsreihen angegeben, für das schwarze dagegen nur die letzte, welche den gleichen Verlauf der Kurve zeigte, wie die drei vorher erhaltenen untereinander übereinstimmenden Reihen, jedoch durchschnittlich um etwa 0.01×10^{-6} niedriger als deren Mittelwert, ausfiel. Ob eine weitere Abnahme in der Leitfähigkeit des schwarzen Sulfids bei weiteren Aufgüssen mit reinem Wasser sich hätte nachweisen lassen, bleibt leider unbestimmt, da der Versuch aus anderen Gründen aufgegeben werden mußte, doch ist dies nicht unwahrscheinlich.

Rotations- dauer in Stunden	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	3	$3\frac{1}{2}$	4	5	$6\frac{1}{2}$
Rotes Sulfid										
1.	0.009	0.013	0.016	0.018	0.020	0.023				
$\kappa_{25} \cdot 10^6$ 2.	0.008	0.013	0.013	0.014	0.015			0.019	0.029	
3.	0.006	0.010	0.013		0.019		0.023		0.032	0.038 ¹
Mittel:	0.008	0.012	0.014	0.016	0.018	—	—	—	0.031	
Schwarzes Sulfid										
$\kappa_{25} \cdot 10^6$	0.022	0.024	0.032	0.039	0.042	0.046				

Zunächst ist zu bemerken, daß die Zunahme der Werte mit der Zeit für beide Modifikationen zu groß ist, um durch Angreifen der Gefäßwände erklärbar zu sein, obgleich sie durch diesen unvermeidlichen Einfluß erhöht werden wird. Ferner verläuft, wie aus der Tabelle ersichtlich, die Kurve für das rote Sulfid innerhalb der Versuchsfehler annähernd linear. In der ersten Stunde allein ist eine deutliche Krümmung vorhanden. Dasselbe gilt im allgemeinen für die mit dem schwarzen Sulfid erhaltenen Kurven.

Eine gewisse Berechtigung hat demnach die Annahme, daß die richtigen Werte für κ , (abgesehen von dem Einfluß der sekundären Vorgänge) von den nach einer Stunde gemessenen Werten nicht sehr verschieden sind. Daß den Zahlen für das rote Sulfid ein größeres Gewicht beizumessen sein wird, ist klar, da außer der mangelhaften Konstanz der mit dem schwarzen Sulfid erhaltenen Kurven, was auf das Mitspielen von Verunreinigungen hindeuten konnte, immer auch die Möglichkeit bleibt, daß die Leitfähigkeit der festen

¹ Nach 22 stündigem Rotieren 0.091×10^{-6} . Da aber wegen Versagen des Rührwerks während der Nacht eine unbestimmte Zeit nicht geschüttelt wurde, ist dieser Wert mit den anderen nicht völlig vergleichbar.

Substanz einen Einfluss ausübte. Vermutlich sind die Werte für das schwarze Sulfid in der Tat etwas zu hoch ausgefallen, was desto wahrscheinlicher erscheint, als die direkte analytische Bestimmung des Löslichkeitsverhältnisses $\frac{C_{\text{schwarz}}}{C_{\text{rot}}}$ bei 25° in $\frac{3}{4}$ normaler Natriumsulfidlösung als Resultat nur etwa 1.25 ergab.

Mit genügender Annäherung, um wenigstens die Größenordnung anzugeben, können wir setzen:

$$\kappa_{25} \text{ für beide Sulfide} = 0.01 \text{ bis } 0.02 \times 10^{-6}.$$

Herrn Dr. BÖTTGER bin ich für seinen Rat und Hilfe bei der Ausführung dieser Messungen zu großem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, August 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1904.
