

SUMMARY

Thin layer chromatography is applied to the separation and identification of several oxoacids of sulfur and some polythionic acids.

Institut für anorganische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. SEILER & T. KAFFENBERGER, *Helv.* **44**, 1282 (1961).
 [2] H. SEILER, *Helv.* **44**, 1753 (1961).
 [3] E. BLASIUS & R. KRÄMER, *Z. anorg. allg. Chem.* **319**, 1 (1962).
 [4] MN-Kieselgel-S-HR der Firma MACHERY, NAGEL & Co., Düren, Deutschland.

34. Die Acidität des Hydrogensulfidions HS^-

von M. Widmer und G. Schwarzenbach

Herrn Professor Dr. D. MONNIER zum 60. Geburtstag gewidmet

(30. XI. 63)

Die Geschichte der Untersuchung des Gleichgewichtes der analytisch wichtigen Reaktion (1) ist bemerkenswert. Um die Jahrhundertwende wurde von KNOX[1]¹⁾ für



deren Gleichgewichtskonstante etwa 10^{-15} gefunden und der Wert $\text{pK} = 15$ für HS^- in die Lehrbücher ein und wurde für die Berechnung der Löslichkeit der Schwermetallsulfide allgemein verwendet. Etwa 40 Jahre später erfolgten dann Neubestimmungen, weil das von KNOX angewandte indirekte Verfahren als wenig durchsichtig betrachtet wurde und auch weil der Entwicklung Rechnung zu tragen war, welche die Elektrochemie in der Zwischenzeit durchgemacht hatte: die Abweichungen der Elektrolytlösungen vom idealen Verhalten wurden nun nicht mehr auf undissoziierte Salzmolekeln zurückgeführt, sondern durch die Einführung von Aktivitätskoeffizienten für die Ionen berücksichtigt, die man entweder empirisch bestimmte oder mit den Gleichungen von DEBYE-HÜCKEL berechnete. In Mischungen von MHS und M_2S ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$), die man z.B. einfach durch Titration von MHS mit MOH erhalten kann, wurde entweder mit Indikatoren[2] oder Glaselektroden[3] der pH-Wert bestimmt, aus der so erhaltenen Aktivität (H^+) mit dem entsprechenden Aktivitätskoeffizienten die Konzentrationen $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ berechnet und mit den Gleichungen (2) und (3) die Konzentrationen und dann auch die Aktivitäten von HS^- und S^{2-} erhalten²⁾:

$$\text{totale Sulfidkonz.:} \quad [\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{HS}] + [\text{S}] \quad (2)$$

$$\text{Konz. von MHS:} \quad [\text{H}]_{\text{tot}} = [\text{HS}] - [\text{OH}] \quad (3)$$

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 271.

²⁾ Innerhalb der die Konzentration bezeichnenden eckigen Klammern werden die Ionenladungen weggelassen.

Als Resultat wurden dabei Gleichgewichtskonstanten für (1) bekommen, die etwa 100mal grösser waren als der Wert von K_{NOX} , entsprechend einem pK-Wert um 13. Dabei handelt es sich um die thermodynamische Konstante, die also in unendlich verdünnter Lösung bei der ionalen Stärke $\mu \rightarrow 0$ gelten soll, so dass die Konzentrationskonstante $[H] \cdot [S]/[HS]$ in Salzlösungen noch wesentlich grösser als 10^{-13} sein müsste.

Ein einfacher Versuch zeigt überzeugend, dass dieses Ergebnis nicht richtig sein kann und der pK-Wert von HS^- sogar in Salzlösungen wesentlich über 13 liegen muss: Ersetzt man nämlich in einer Lösung von KOH in KCl einen Teil des Inertelektrolyten durch KHS, so wird der pH-Wert so wenig gesenkt, dass die Reaktion $HS^- + OH^- \rightarrow S^{2-} + H_2O$ nur zu wenigen Prozenten abgelaufen sein kann. Die Säure HS^- reagiert also kaum mit dem Hydroxyl-Ion, was bedeutet, dass das Ion S^{2-} in wässriger Lösung fast völlig hydrolysiert ist.

Eine Glaselektrode zeigte eine pH-Differenz von nur 0,03 Einheiten zwischen den Lösungen: $\{[KOH] = 0,1; [KCl] = 0,9\}$ und $\{[KOH] = 0,1; [KHS] = 0,1; [KCl] = 0,8\}$. Das entspricht einem pK-Wert von HS^- von etwa 14 bei $\mu = 1$. Wäre der pK-Wert 13, so müsste die pH-Differenz etwa 10mal so gross sein wie beobachtet. Dieser Versuch ist deshalb schlüssig, weil beide Lösungen dieselbe ionale Stärke aufweisen und der Alkalifehler der Glaselektrode, sowie die in den galvanischen Ketten vorkommenden Flüssigkeitspotentiale, bei den beiden Messungen dieselben bleiben.

Es ist offensichtlich, dass die Autoren, die so niedrige pK-Werte für HS^- erhalten haben, sich des Ausmasses der Fehler einer pH-metrischen pK-Bestimmung bei sehr schwachen Säuren nicht genügend bewusst waren. Da das Sulfid-Ion fast völlig hydrolysiert ist, ist die Konzentration $[S]$ gegenüber $[HS]$ und $[OH]$ stets eine kleine Grösse und deren Ermittlung mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3) setzt eine sehr genaue Bestimmung der Konzentration $[OH]$ voraus, die über eine pH-Messung mit Hilfe des Ionenproduktes des Wassers und den sehr ungewissen Aktivitätskoeffizienten der Ionen einfach nicht zu bewerkstelligen ist. Wenn man Lösungen konstanter ionaler Stärke anwendet und die pH-Messung auf eine Konzentrationsbasis (gegenüber einer Aktivitätsbasis) stellt, so ist die Situation wesentlich günstiger. Der oben beschriebene Versuch zeigt aber, dass dabei pH-Differenzen von nur wenigen 0,01 pH-Einheiten ausgewertet werden müssen, so dass auch unter diesen günstigen Umständen nur ungefähre Werte für pK erhältlich sind.

Das Ion HS^- ist eine so schwache Säure, dass man stets in Schwierigkeiten kommt, wenn bei der Untersuchung des Gleichgewichtes (1) lediglich die Konzentration von H^+ direkt gemessen und die Konzentrationen von HS^- und S^{2-} daraus berechnet werden. Bessere Resultate kann man nur erwarten, wenn es gelingt, die Konzentrationen von S^{2-} und HS^- direkt zu bestimmen. Im Prinzip kann das optisch geschehen, da das Ion HS^- im Ultraviolett bei $\lambda = 230 \text{ m}\mu$ ein hohes Absorptionsmaximum aufweist[4], welches dem Ion S^{2-} fehlt. ELLIS & GOLDING[5] haben diese Tatsache zur Untersuchung der Reaktion (1) benutzt und finden dabei $pK \sim 14$ (25°). Die einzelnen Messwerte streuen aber stark und der Befund, dass bei hohen ionalen Stärken ein grösserer pK-Wert erhalten wurde als bei niedriger, kann nicht richtig sein. Einige eigene optische Versuche haben gezeigt, dass die Schwierigkeit im völligen Fernhalten von Sauerstoff liegt, da dieser das Sulfid zu Polysulfid oxydiert, welches im benutzten

Spektralbereich ebenfalls stark absorbiert. Auch ist der rasche Angriff der stark alkalischen Lösungen auf die Quarzküvetten hinderlich.

Als letzte Möglichkeit kann man eine Bestimmung der Konzentration von S^{2-} über einen Metallkomplex dieses Ions versuchen. Praktisch kommt hierfür lediglich der Quecksilberkomplex HgS_2^{2-} in Frage. Einmal wird die Löslichkeit von festem $\{HgS\}$ durch die Lage des Gleichgewichtes (1) beeinflusst und andererseits spricht das Ion S^{2-} über das Dithiomercurat auf eine Quecksilberelektrode an. Das sind im Prinzip die Methoden, die schon KNOX für die Ermittlung der Aciditätskonstanten des Ions HS^- verwendet hat und sie scheinen in der Tat zum zuverlässigsten pK-Wert dieses schwachen Protonendonators zu führen, der heute erhältlich ist.

1. *Auswertung der HgS-Löslichkeit.* – Die Löslichkeit des Quecksilbersulfides in Lösungen mit konstant bleibender Konzentration von überschüssigem Alkalisulfid $[S]_{tot}$ als Funktion des pH-Wertes wird in der Fig. 1 unseres letzten Artikels gezeigt [6]. Sie wird oberhalb pH 9 einzig und allein durch den Komplex HgS_2^{2-} verursacht, so dass gilt: $s = [HgS_2]$, wobei s die Löslichkeit in Formelgewichten $\{HgS\}$ pro Liter bedeutet. Im pH-Gebiet 9 bis 12 nimmt $\log s$ linear mit dem pH-Wert zu, in noch stärker alkalischen Lösungen ist aber eine mit steigendem pH zunehmende Abweichung von der Linearität zu beobachten, weil nun das überschüssig anwesende Sulfid von der Form HS^- in die deprotonierte Form S^{2-} überzugehen beginnt. Aus dieser Abweichung von der Linearität kann der pK-Wert von HS^- berechnet werden.

Wir bezeichnen das Löslichkeitsprodukt von $\{HgS\}$ wieder mit K_{sp} , die Stabilitätskonstante von HgS_2^{2-} mit β ($\beta = [HgS_2]/[Hg] \cdot [S]^2$), den neg. Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (1) mit pK und die Totalkonzentration des anwesenden überschüssigen Alkalisulfides mit $[S]_{tot}$ ($[S]_{tot} = [HS] + [S]$, die Partikel H_2S ist in diesen stark alkalischen Lösungen nicht zu berücksichtigen) und finden damit die Beziehung (3):

$$[HgS_2] = s = K_{sp} \cdot \beta \cdot [S]_{tot} / (1 + 10^{pK - pH}). \quad (3)$$

Der lineare Ast im Gebiet $pH < 12$ kommt dadurch zustande, dass dort $(pK - pH) > 2$ ist, so dass man die 1 im Nenner von (3) vernachlässigen kann. Logarithmieren und Differenzieren der derart vereinfachten Gleichung (3) führt dann zu $d(\log s)/d pH = 1$. Oberhalb pH 12 ist die 1 nicht mehr vernachlässigbar und dann kann man aus dem Löslichkeitsunterschied bei zwei verschiedenen pH-Werten (s_1 bei pH_1 und s_2 bei pH_2) den Wert für pK bekommen. Einsetzen in (3) unter der Annahme, dass $[S]_{tot}$ konstant bleibt, führt zu (4):

$$10^{pK} = \frac{s_2 - s_1}{s_1 \cdot 10^{-pH_1} - s_2 \cdot 10^{-pH_2}} \quad (4)$$

Wenn sowohl pH_1 als auch pH_2 unter 12 liegen (lineares Gebiet), so ist $s_1 \cdot 10^{-pH_1} = s_2 \cdot 10^{-pH_2}$ und der Wert für 10^{pK} nach (4) deshalb unbestimmt. Auch oberhalb pH 12 ist die Differenz im Nenner von (4) nur klein und mit einem erheblichen Fehler behaftet. Am günstigsten ist es, wenn pH_2 möglichst hoch und pH_1 um 12 gewählt wird. Derart findet man aus den Zahlen der Tabelle 2 im letzten Artikel [6] $pK = 14,3 \pm 0,3$ für M-KCl als Lösungsmittel bei 20°C. Analoge Löslichkeitsbestimmungen von $\{HgS\}$ wurden auch in M-NaCl ausgeführt [7] und dabei das Resultat $pK = 14,0 \pm 0,3$ gefunden.

Untersuchung mit der Quecksilberelektrode. Heterogene Gleichgewichte benötigen zur Einstellung immer längere Zeiten. Es ist deshalb zweckmäßiger, alkalische Sulfidlösungen zu untersuchen, die so wenig Quecksilber enthalten, dass sich noch kein Niederschlag bilden kann. Das Metall liegt in solchen völlig als HgS_2^{2-} vor ($[HgS_2] =$

$[\text{Hg}]_{\text{tot}}$) und steht mit dem überschüssigen Sulfid und dem unkomplexierten Hg^{2+} im Gleichgewicht:

$$\beta = \frac{[\text{Hg}]_{\text{tot}}}{[\text{Hg}] \cdot [\text{S}]_{\text{tot}}^2} \cdot (1 + 10^{\text{pK} - \text{pH}})^2. \quad (5)$$

Trotzdem $[\text{Hg}]$ von der Grössenordnung von nur 10^{-50} ist, spricht eine Elektrode aus Quecksilbermetall richtig auf diese Konzentration an [6] (s bedeutet hier 58,16 MV):

$$E_{\text{Hg}} = E_0 + E_{\text{diff}} + \frac{s}{2} \cdot \log [\text{Hg}], \quad (6)$$

so dass man im Prinzip den gesuchten pK -Wert durch eine Potentialmessung und mit (5) finden kann. Um vom Standardpotential E_0 und dem Wert für β unabhängig zu sein ist es zweckmässig, die Differenz des Elektrodenpotentials zweier Lösungen auszuwerten, welche sich nur im pH voneinander unterscheiden, aber gleiche Mengen Quecksilber $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$ und überschüssiges Sulfid $[\text{S}]_{\text{tot}}$ enthalten und natürlich von derselben ionalen Stärke μ sind. Als Inertelektrolyt zur Erreichung von $\mu = 1$ wurde wieder KCl verwendet, welches mit steigender Alkalinität im pH -Gebiet 12 bis 14 durch steigende Mengen KOH zu ersetzen war. Da die Anionen Cl^- und OH^- von stark verschiedener Beweglichkeit sind, tritt an der Phasengrenze, wo diese Lösung mit der 1M KCl -Lösung der Referenzelektrode im Kontakt steht, ein wesentliches Diffusionspotential auf. Dieses E_{diff} lässt sich aber mit der HENDERSON'schen Gleichung [8] zuverlässig berechnen. Wenn wir nun $(E_{\text{Hg}} - E_{\text{diff}})$ mit E bezeichnen, so liefert uns die Differenz zweier solcher E -Werte zweier Lösungen a und b der Alkalinität pH_a und pH_b das Verhältnis der Aktivitäten von Hg^{2+} in diesen Lösungen:

$$\Delta E = E_a - E_b = \frac{s}{2} \cdot \log ([\text{Hg}]_a / [\text{Hg}]_b). \quad (7)$$

Wenn man auch Gleichung (5) sowohl für die Lösung a als auch b aufschreibt, mit (7) kombiniert und nach dem gesuchten pK -Wert auflöst, so findet man:

$$10^{\text{pK}} = \frac{10^{\frac{\Delta E}{s}} - 1}{10^{-\text{pH}_a} - 10^{\frac{\Delta E}{s} - \text{pH}_b}} \quad (8)$$

Am Kopf der Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der potentiometrisch mit einer Quecksilber-elektrode untersuchten Lösungen angegeben. Es handelt sich um Gemische von KCl und KOH der Totalkonzentration 1, welche mit kleinen Mengen Quecksilberacet der Konzentration $[\text{Hg}]_{\text{tot}}$ versetzt wurden. Die Gemische wurden zunächst mit hochgereinigtem N_2 von O_2 befreit und erst dann mit reinstem NaHS versetzt, aus dessen Konzentration sich diejenige des Überschuss-Sulfides berechnet: $[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{NaHS}] - 2[\text{Hg}]_{\text{tot}}$. Der pH -Wert der Gemische wurde aus dem Konzentrations-Ionenprodukt $[\text{H}] \cdot [\text{OH}] = K_w$ berechnet, welches bei 20°C in M-KCl die Grösse von $10^{-13,97}$ besitzt [9].

In Tabelle 2 sind die mit Gleichung (8) erhaltenen Resultate zusammengestellt. Aus der ersten Kolonne ist ersichtlich, welche zwei Lösungen der Tabelle 1 jeweils kombiniert wurden, um ΔE zu finden. Deren pH -Werte gehen als pH_a und pH_b ebenfalls in (8) ein.

Die Resultate in Tabelle 2 zeigen eine befriedigende Konstanz in Anbetracht des Umstandes, dass wegen der schwach sauren Natur von HS^- maximal (bei $\text{pH} = 14$)

Tabelle 1. Potentiale E_{Hg} einer Quecksilberelektrode gegenüber Normal-Calomel in Lösungen der angegebenen Konzentration [KOH]

$[\text{KCl}] = 1 - [\text{KOH}]$ mit $[\text{Hg}]_{\text{tot}} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ und $[\text{S}]_{\text{tot}} = 2,04 \cdot 10^{-2}$.
 $\text{pH} = 13,97 - \log [\text{KOH}]$. E_{diff} ist das Diffusionspotential nach HENDERSON und $E = E_{\text{Hg}} - E_{\text{diff}}$

Lösung Nr.	[KOH]	pH	$-E_{\text{Hg}}(\text{MV})$	$-E_{\text{diff}}$	$-E$
1	1,00	13,97	943,7	8,5	935,2
2	0,63	13,77	931,7	5,8	925,9
3	0,40	13,57	920,7	3,8	916,9
4	0,25	13,37	910,0	2,5	907,5
5	0,16	13,17	897,7	1,5	896,2
6	0,10	12,98	886,0	0,9	885,1
7	0,065	12,78	874,0	0,4	873,6
8	0,042	12,59	862,0	0,2	861,8
9	0,028	12,42	852,0	0,0	852,0
10	0,017	12,20	841,1	0,0	841,1

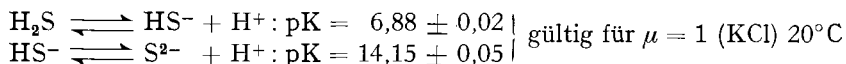
Tabelle 2. Einzelresultate für den pK -Wert von HS^-

Kombination	ΔE	pK	Kombination	ΔE	pK
1-2	9,3	14,25	2-9	73,9	14,08
1-3	18,3	14,19	2-10	84,8	14,05
1-4	27,7	14,14			
1-5	39,0	14,18	3-4	9,4	14,00
1-6	50,1	14,18	3-5	20,7	14,13
1-7	61,6	14,18	3-6	31,8	14,17
1-8	73,4	14,20	3-7	43,3	14,15
1-9	83,2	14,13	3-8	55,1	14,21
1-10	94,1	14,10	3-9	64,9	14,06
2-3	9,0	14,11	3-10	75,8	14,02
2-4	18,4	14,06	4-5	11,3	14,36
2-5	29,7	14,12	4-6	22,4	14,38
2-6	40,0	14,15	4-7	33,9	14,28
2-7	52,3	14,14	4-8	45,7	14,38
2-8	64,1	14,17	4-9	55,5	14,10
			4-10	66,4	14,03

40% davon in S^{2-} übergeführt werden können. Die Messfehler wirken sich um so stärker aus, je kleiner die Differenz $\text{pH}_a - \text{pH}_b$ der kombinierten Lösungen ist. Deshalb sind die Resultate aus den Kombinationen 4-n die ungenauesten und diejenigen aus 1-n die zuverlässigsten. Bei der Mittelung wurden die Einzelwerte deshalb mit Gewichten versehen. Sie scheinen übrigens einen Gang zu haben, der wohl davon herrührt, dass die Lösungen mit viel KOH eben doch ein etwas anderes ionisches Milieu darstellen als diejenigen, die vorwiegend KCl enthalten, denn der mittlere Aktivitätskoeffizient von KOH in 1M KOH beträgt 0,752, in einer KCl-Lösung der ionalen Stärke 1,0 aber nur 0,637 [9]. Die pH-Werte der Tabelle 1 sind dementsprechend etwas korrigiert worden vor dem Einsetzen in Gleichung (8), um den Gang auszugleichen.

Wir halten den Mittelwert $pK = 14,15$ als den besten; dessen Unsicherheit dürfte $\pm 0,05$ Einheiten nicht überschreiten.

Die beiden Aciditätskonstanten von H_2S betragen somit:



Der thermodynamische pK -Wert von HS^- kann nicht experimentell erhalten werden, da das Ion S^{2-} ja erst oberhalb pH 13 aufzutreten beginnt, also in Lösungen, die mindestens die ionale Stärke 0,1 haben müssen, so dass es keine Möglichkeit gibt, die Konzentrationskonstante auf $\mu \rightarrow 0$ zu extrapolieren. Natürlich muss der thermodynamische pK -Wert wesentlich grösser sein als derjenige bei $\mu = 1$, da der Aktivitätskoeffizient eines zweifach geladenen Ions mit steigender ionaler Stärke stark abfällt. Schätzungsweise liegt er in der Gegend von 15 und entspricht somit etwa dem Wert, den KNOX schon um die Jahrhundertwende angegeben hat. Es ist bemerkenswert, dass 40 Jahre später dann viel schlechtere Zahlen publiziert und für richtig gehalten wurden.

Diese Arbeit wurde durch den SCHWEIZ. NATIONALFONDS unterstützt.

SUMMARY

The acidity of the HS^- anion is considerably smaller than had been concluded in the extensive investigations of 1946 to 1950. The results obtained 40 years earlier are much nearer the truth. The two pK values of H_2S in 1M KCl and at $20^\circ C$ are $6,88 \pm 0,02$ and $14,15 \pm 0,05$.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. KNOX, *Z. Elektrochem.* **12**, 477 (1906).
- [2] N. KONOPIK & O. LEBERL, *Mh. Chem.* **80**, 781 (1949).
- [3] H. KUBLI, *Helv.* **29**, 1962 (1946).
- [4] B. SJÖBERG, *Z. physikal. Chem. B* **52**, 209 (1942).
- [5] A. J. ELLIS & R. M. GOLDING, *J. chem. Soc.* **1959**, 127.
- [6] G. SCHWARZENBACH & M. WIDMER, *Helv.* **46**, 2613 (1963).
- [7] H. GERLACH, Diplomarbeit ETH, Zürich 1959.
- [8] P. HENDERSON, *Z. phys. Chem.* **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908).
- [9] H. S. HARNED & B. B. OWEN, «The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions», New York 1950.