

- [3] M. WILHELM & R. KUHN, *Arzneimittelforschg.* (im Druck).
 [4] M. WILHELM, Engl. Pat. 947 943, 947 944, 1 022 879, 1 069 069 (CIBA).
 [5] H. J. BEIN *et al.* (in Vorbereitung).
 [6] J. R. BOISSIER, R. RATOUIS, C. DUMONT, L. TALIANI & J. FOREST, *J. med. Chemistry* **10**, 86 (1967).
 [7] H. SCHRÖTER & D. PRINS, Schweiz. Pat. 426 785 (GEIGY).
 [8] S. LECOLIER, *Chimica therapeutica* **3**, 34 (1968).
 [9] C. L. THOMAS, US. Pat. 2 406 245 (Universal Oil Products); S. J. CRISTOL & N. L. HAUSER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2196 (1952).
 [10] R. ZÜRCHER, *Chimia* **17**, 175 (1963).
 [11] K. TORI, Y. TAKANO & K. KITAHONOKI, *Chem. Ber.* **97**, 2798 (1964).
 [12] S. J. CRISTOL, T. W. RUSSEL, J. R. MOHRIG & D. E. FLORDE, *J. org. Chemistry* **31**, 581 (1966).
 [13] T. GOTO, Y. HATA, R. MUNUYUKI, H. TANIDA & K. TORI, *Tetrahedron* **22**, 2213 (1966).
 [14] J. S. MEEK, W. B. EVANS, V. GODEFROI, W. R. BENSON, M. F. WILCOX, W. G. CLARK & T. TIEDEMANN, *J. org. Chemistry* **26**, 4281 (1961).
 [15] N. ACTON & E. BERLINER, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3316 (1964).
 [16] J. S. MEEK, P. A. MONROE & C. J. BOUBOULIS, *J. org. Chemistry* **28**, 2575 (1963).
 [17] H. DAUB, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4469 (1952).

146. Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten von H₂S in Elektrolytmischungen

von H. Gamsjäger und P. Schindler

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

(2. VI. 69)

Summary. From solubility measurements on hydrogen sulfide in aqueous solutions of the composition $[H^+] = HM$, $[Na^+] = (I - H)M = AM$, $[Cl^-] = IM$ at 25°C, the molar and molal activity coefficients of H₂S have been calculated. The activity coefficients of H₂S in the electrolyte mixtures have been found to be additive functions of the activity coefficients in the individual electrolyte solutions at the same ionic strength. This result is predicted by the internal pressure theory of salt effects on non-electrolyte activity coefficients, provided that the volume change upon mixing two electrolyte solutions of the same ionic strength is zero.

1. Einleitung. – Kürzlich haben wir über die Löslichkeit von H₂S in NaClO₄-HClO₄-H₂O-Mischungen berichtet [1]. Dabei wurden die Gleichgewichtskonstanten

$$Kp_{12(m)} = c_{H_2S} \cdot p_{H_2S}^{-1} \quad \text{Mol} \cdot l^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}, \quad (1a)$$

und

$$Kp_{12(m)} = c_{H_2S} \cdot p_{H_2S}^{-1} \quad \text{Mol} \cdot \text{kg}_{(H_2O)}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \quad (1b)$$

bei jeweils konstanter Ionenstärke in Abhängigkeit vom HClO₄-NaClO₄-Verhältnis bestimmt. Die Interpretation der Versuchsergebnisse führte zu Schwierigkeiten insofern, als die einsalzende Wirkung der HClO₄ sowohl mit der Binnendrucktheorie von McDEVIT & LONG [2] als auch durch eine Protonierung der H₂S-Molekel erklärt werden konnte. Es schien deshalb angezeigt, die früheren Messungen durch analoge Versuche am System NaCl-HCl-H₂O zu ergänzen.

Lösungsmittel S der allgemeinen Zusammensetzung

$$[H^+] = HM, \quad [Na^+] = (I - H)M = AM, \quad [Cl^-] = IM$$

wurden mit gasförmigem H_2S bestimmten Partialdruckes bei 25°C gesättigt. Wasserstoffionenkonzentration und Ionenstärke variierten zwischen folgenden Grenzen:

$$0 < H \leq 3\text{M}, \quad 0 < I \leq 3\text{M}.$$

Die H_2S -Konzentration in den gesättigten Lösungen wurde iodometrisch bestimmt. Molare (y) und molale (γ) Aktivitätskoeffizienten wurden nach Gl. (2a) und (2b) aus den entsprechenden, experimentell zugänglichen Löslichkeitskonstanten (Gl. (1)) berechnet.

$$y_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{K\hat{p}_{12}^0(m)}{K\hat{p}_{12}(m)} \quad (2a) \quad \text{und} \quad \gamma_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{K\hat{p}_{12}^0(m)}{K\hat{p}_{12}(m)}. \quad (2b)$$

$K\hat{p}_{12}^0$, die Löslichkeitskonstante von H_2S in reinem H_2O , wurde durch Extrapolation auf $I = 0$ ermittelt. Bei der Interpretation der Daten wurden die früher erhaltenen Resultate [1] mitberücksichtigt.

2. Experimentelles. – 2.1. *Reagenzien.* NaCl-Stammlösung wurde hergestellt durch Einwiegen von NaCl *p. a.* MERCK, das zuvor bei 150° getrocknet worden war.

HCl-Stammlösung wurde durch Verdünnen von HCl *p. a.* MERCK gewonnen und mit Tris(hydroxymethyl)-aminomethan *p. a.* MERCK, Borax und KJO_3 eingestellt.

H_2S in Stahlflaschen wurde von der Fa. GERLING, HOLZ & Co. ($99,0 \pm 0,5\%$) und von MATHESSON & Co. ($99,5 \pm 0,5\%$) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

2.2. *Bestimmung von $c_{\text{H}_2\text{S}}$ und Berechnung von $m_{\text{H}_2\text{S}}$.* Analytische und apparative Einzelheiten des Verfahrens wurden bereits beschrieben [1]. Die angewandte Versuchsmethode führt unmittelbar zu einer Bestimmung der H_2S -Löslichkeit ($c_{\text{H}_2\text{S}}$) in Mol/l Lösung. Die zugehörige Elektrolytenkonzentration ist genau genommen nicht identisch mit den ursprünglich vorhandenen molaren Konzentrationen von NaCl und HCl, da sich im Laufe der Sättigung mit H_2S das Volumen der Lösung S ändert. Der Effekt lässt sich abschätzen, wenn man annimmt, dass H_2S mit der wässrigen Phase eine ideale Mischung bildet und das partielle molare Volumen des H_2S in der Lösung dem Molvolumen des reinen flüssigen Schwefelwasserstoffes beim Siedepunkt ($V_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 34,3$ ml/Mol) gleichgesetzt werden kann. Auch in den ungünstigsten Fällen beträgt der Unterschied zwischen den molaren Elektrolytenkonzentrationen vor und nach der Sättigung mit H_2S nur wenige Millimole/l und kann daher unberücksichtigt bleiben. Somit ist auch der Einfluss des gelösten H_2S auf die Dichte des Ionenmediums zu vernachlässigen. Da die Dichten von NaCl-HCl- H_2O -Mischungen bei 25° sehr genau bekannt sind [3] [4], können mit Gl. (3) die gemessenen Werte von $c_{\text{H}_2\text{S}}$ in die molalen Größen $m_{\text{H}_2\text{S}}$ umgerechnet werden:

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = c_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [d - 0,001 (c_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 34,082 + A \cdot 58,448 + H \cdot 36,465)]^{-1}, \quad (3)$$

d = Dichte des Lösungsmittels (NaCl-HCl- H_2O).

In völlig analoger Weise wurde $m_{\text{H}_2\text{S}}$ in den NaClO_4 - HClO_4 - H_2O -Mischungen, deren Dichten ebenfalls gut bekannt sind [5], berechnet.

2.3. *Berechnung von $p_{\text{H}_2\text{S}}$.* Zur Berechnung des Schwefelwasserstoff-Partialdruckes in Gl. (1) benötigt man den Gesamtdruck p_{tot} , den Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ über S und den H_2S -Gehalt des verwendeten Gases. p_{tot} ergab sich aus dem Barometerstand. $p_{\text{H}_2\text{O}}$ wurde aus den bekannten osmotischen Koeffizienten der Elektrolytlösungen berechnet [6]. Über den H_2S -Gehalt des verwendeten Gases waren zunächst nur die Firmenangaben bekannt. Zur Kontrolle wurde $c_{\text{H}_2\text{S}}$ in reinem H_2O bestimmt und $p_{\text{H}_2\text{S}}$ mit dem verlässlichsten Literaturwert [7] für $K\hat{p}_{12}^0(m) = 0,1018\text{M atm}^{-1}$ berechnet. Die experimentell gefundenen H_2S -Gehalte stimmten mit den angegebenen auf $\pm 0,5\%$ überein.

2.4. *Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen.* In Gl. (1) wurde vorausgesetzt, dass das HENRY'sche Gesetz erfüllt ist. Diese Annahme kann geprüft werden, wenn man $K\hat{p}_{12}$ -Werte,

die bei verschiedenem $p_{\text{H}_2\text{S}}$ gemessen wurden, miteinander vergleicht. Löslichkeitsdaten von H_2S [7] ergeben bei 25° eine Abweichung von 0,4% für den auf $p_{\text{H}_2\text{S}} = 0$ extrapolierten und den bei $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1$ atm. direkt gemessenen Wert von Kp_{12}^0 . Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der eigenen Messungen wurden einige Bestimmungen nach mehreren Monaten mit neu geeichten Messgeräten und frisch hergestellten und analysierten Stammlösungen wiederholt. Die Abweichungen lagen zwischen $\pm 0,5\%$. Im Rahmen der erzielten Reproduzierbarkeit kann zwischen $0 < p_{\text{H}_2\text{S}} \leq 1$ offenbar mit der Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes gerechnet werden.

Das extrapolierte $Kp_{12(\text{M})}^0$ war um 0,5% kleiner als das von WRIGHT & MAASS [7] angegebene. Die absolute Genauigkeit der ermittelten Kp_{12} -Werte wird auf $\pm 1\%$ geschätzt.

3. Ergebnisse und Diskussion. – 3.1. *Molare Löslichkeitskonstanten von H_2S im System $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$.* Sämtliche Messungen sind in der Tabelle wiedergegeben. Jeder $Kp_{12(\text{M})}$ -Wert ist das Mittel von mindestens drei unabhängigen Versuchen. Nach der Tabelle nimmt die Löslichkeit von H_2S bei konstanter Ionenstärke mit steigender HCl-Konzentration zu. Zur Interpretation dieses Sachverhaltes wurden zwei Hypothesen geprüft:

1. H_2S wird nach dem Reaktionsschema



protoniert.

2. Die Binnendrucktheorie (internal pressure) [2] kann auf Elektrolytmischungen übertragen werden.

Löslichkeitskonstanten von H_2S in $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ -Mischungen bei 25°C

Experimentelle Daten in der Reihenfolge $H\text{M}$, $I\text{M}$, $Kp_{12(\text{M})}$

0,000/0,500/0,0925;	0,250/0,500/0,0970;	0,500/0,500/0,1005	
0,000/1,000/0,0856;	0,000/1,000/0,0858;	0,400/1,000/0,0913;	0,780/1,000/0,0976;
1,000/1,000/0,1008			
0,000/1,500/0,0784;	0,500/1,500/0,0856;	0,750/1,500/0,0899;	1,000/1,500/0,0933;
1,400/1,500/0,0997;	1,500/1,500/0,1004;	1,500/1,500/0,1010	
0,000/2,000/0,0724;	0,000/2,000/0,0727;	0,200/2,000/0,0753;	0,500/2,000/0,0794;
1,000/2,000/0,0867;	1,500/2,000/0,0940;	1,800/2,000/0,0989;	2,000/2,000/0,1014
0,000/2,500/0,0668;	0,250/2,500/0,0705;	0,600/2,500/0,0749;	1,250/2,500/0,0839;
1,875/2,500/0,0933;	2,270/2,520/0,0983;	2,500/2,500/0,1018	
0,000/3,000/0,0619;	0,000/3,000/0,0621;	0,300/3,000/0,0660;	0,750/3,000/0,0712;
1,600/3,000/0,0824;	1,600/3,000/0,0825;	2,250/3,000/0,0919;	2,700/3,000/0,0986;
2,900/3,000/0,1010;	3,000/3,000/0,1031		

3.2. *Prüfung der Hypothese 1.: Protonierung von H_2S .* Aus Reaktion (A) folgt für die Basenkonstante K_{13} von H_2S :

$$[\text{H}_3\text{S}^+] = K_{13}[\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]. \quad (4)$$

Die Massenbilanz ergibt:

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{H}_3\text{S}^+]. \quad (5)$$

Aus Gl. (4) und Gl. (5) kann $[\text{H}_3\text{S}^+]$ eliminiert werden:

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{S}] + K_{13}[\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]. \quad (6)$$

Dividiert man Gl. (6) durch $p_{\text{H}_2\text{S}}$ und $Kp_{12(\text{M})}^0$ so erhält man:

$$1/\gamma_{\text{H}_2\text{S}(A+H-I)} = 1/\gamma_{\text{H}_2\text{S}(A-I)} + K_{13(\text{M})} \cdot [\text{H}^+] \cdot 1/\gamma_{\text{H}_3\text{S}^+(A-I)}. \quad (7)$$

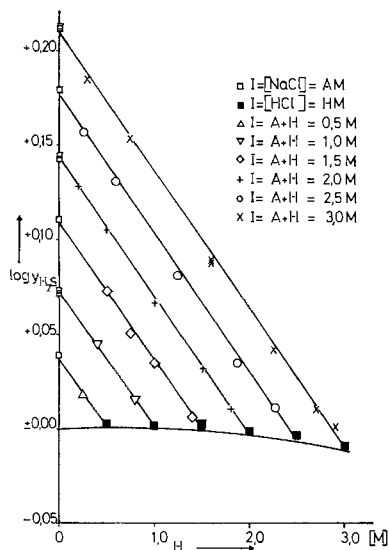


Fig. 1. Molare Aktivitätskoeffizienten von H_2S im System $NaCl-HCl-H_2O$ bei $25^\circ C$

Die eingezeichneten Geraden und die Kurven entsprechen der Gleichung

$$\log \gamma_{H_2S} = (0,075_0 - 0,001_8 I) I - (0,071_6 + 0,000_5 I) H$$

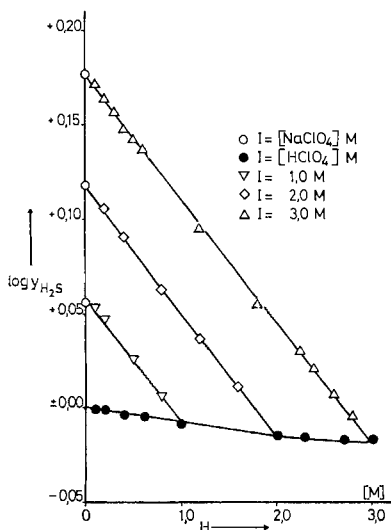


Fig. 3. Molare Aktivitätskoeffizienten von H_2S im System $NaClO_4-HClO_4-H_2O$ bei $25^\circ C$

Die eingezeichneten Geraden und die Kurve entsprechen der Gleichung

$$\log \gamma_{H_2S} = 0,058_8 I - (0,066_8 - 0,000_1 I^3) H$$

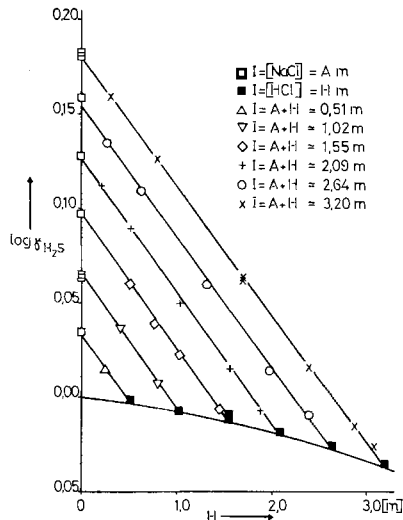


Fig. 2. Molare Aktivitätskoeffizienten von H_2S im System $NaCl-HCl-H_2O$ bei $25^\circ C$

Die eingezeichneten Geraden und die Kurve entsprechen der Gleichung

$$\log \gamma_{H_2S} = (0,067_5 - 0,003_3 I) I - (0,073_1 - 0,001_6 I) H$$

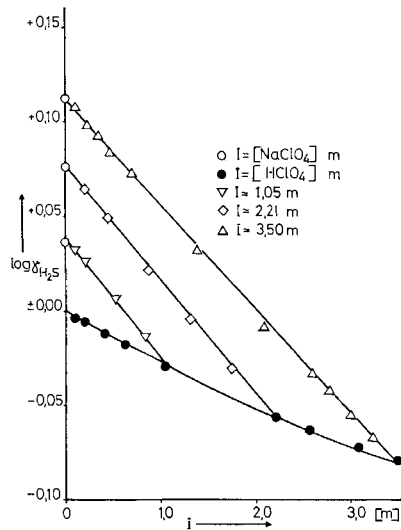


Fig. 4. Molare Aktivitätskoeffizienten von H_2S im System $NaClO_4-HClO_4-H_2O$ bei $25^\circ C$

Die eingezeichneten Geraden und die Kurve entsprechen der Gleichung

$$\log \gamma_{H_2S} = (0,039_1 - 0,002_1 I) I - (0,068_1 - 0,003_7 I) H$$

Logarithmieren von Gl. (7) führt zu:

$$-\ln \gamma_{\text{H}_2\text{S}(A+H=I)} = -\ln \gamma_{\text{H}_2\text{S}(A=I)} + \ln(1 + K_{13(m)} [\text{H}^+]). \quad (8)$$

Für $K_{13}[\text{H}^+] \ll 1$ und $H \ll I$ geht Gl. (8) über in

$$\log \gamma_{\text{H}_2\text{S}(A+H=I)} = \log \gamma_{\text{H}_2\text{S}(A=I)} - \frac{K_{13(m)}}{\ln 10} H. \quad (9)$$

Analoge Beziehungen können für molale Konzentrationen abgeleitet werden. Wie man aus den Fig. 1 und 2 ersieht, sind die experimentellen Ergebnisse im NaCl-HCl-H₂O-Medium formal konsistent mit Gl. (9); $\log \gamma_{\text{H}_2\text{S}}$ bzw. $\log \gamma_{\text{H}_2\text{S}}$ sind bei allen untersuchten Ionenstärken innerhalb der Messgenauigkeit lineare Funktionen der molaren bzw. molalen HCl-Konzentration. Ähnliche Zusammenhänge zwischen den Aktivitätskoeffizienten von H₂S und der Säurekonzentration wurden bei den NaClO₄-HClO₄-H₂O-Mischungen gefunden (s. Fig. 3 und Fig. 4).

Eine genaue Betrachtung zeigt indessen, dass die Hypothese der Protonierung von H₂S nach Reaktion (A) allein nicht ausreicht, um die Löslichkeitsdaten widerspruchsfrei zu deuten.

So findet man z. B. in reinen HCl-Lösungen

$$\lim_{H \rightarrow 0} \frac{d \log \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{dH} > 0;$$

damit wird nach Gl. (9) $K_{13(m)}$ negativ, es fände also keine messbare Protonierung statt. Im Gegensatz dazu wäre das Ausmass der Protonierung im NaCl-HCl-H₂O-Medium recht beträchtlich ($\log K_{13(m)} = -0,78$) und praktisch von der Ionenstärke unabhängig. Es fällt ferner auf, dass die experimentellen Resultate im Bereich $0,5\text{M} \leq I \leq 3\text{M}$ keine signifikante Abweichung von Gl. (9) zeigen, obwohl mit zunehmendem H eher die ohne Näherungsannahmen abgeleitete Gl. (8) zutreffen müsste.

Schliesslich wurde zum Vergleich versucht, K_{13} aus der Autoprotolyse-Konstante von flüssigem H₂S [8] unter Verwendung der BORN-Gleichung [6] abzuschätzen. Da die Temperaturabhängigkeit des Autoprotolyse-Gleichgewichtes unbekannt ist, wird die Rechnung sehr unsicher und liefert keinen auch nur einigermaßen verlässlichen Wert für K_{13} .

3.3. *Prüfung von Hypothese 2.: Anwendung der Binnendrucktheorie.* Nach der Binnendrucktheorie kann die Volumänderung $\pm \Delta V$, die beim Mischen von Elektrolyt und Wasser auftritt, als Kompression oder Expansion des Lösungsmittels aufgefasst werden.

Kompression des Lösungsmittels setzt die Löslichkeit von Nichtelektrolyten herab (Aussalzeffekt). Expansion wirkt in entgegengesetzter Richtung (Einsalzeffekt). Im vorliegenden Fall führt die Binnendrucktheorie zu folgendem Grenzesetz:

$$\lim_{c_s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \log \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{\partial c_s} \right)_{T=298,15^\circ \text{K}} = \frac{\bar{V}_{\text{H}_2\text{S}}^0 (V_s - \bar{V}_s^0)}{2,303 \beta_0 298,15 R} = 0,0132 (V_s - \bar{V}_s^0) = k_s, \quad (10)$$

c_s = molare Konzentration des Elektrolyten. Für 1–1 Elektrolyte gilt $c_s = I$

$\bar{V}_{\text{H}_2\text{S}}^0$ = partielles molares Volumen von H₂S ($\bar{V}_{\text{H}_2\text{S}}^0 \simeq V_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 34,3 \text{ ml} \cdot \text{Mol}^{-1}$)

V_s = molares Volumen des reinen (flüssigen) Elektrolyten in ml

\bar{V}_s^0 = partielles molares Volumen des Elektrolyten in ml bei unendlicher Verdünnung

β_0 = Kompressibilität von reinem H₂O

R = Gaskonstante

Nach McDEVIT & LONG [2] beträgt $V_s - \bar{V}_s^0$ für NaCl, HCl, NaClO₄ und HClO₄ 12,5; 2,5; 7,5 bzw. -1,5 ml/Mol.

Die experimentell gefundenen Änderungen von $\log y_{\text{H}_2\text{S}}$ mit der Ionenstärke reiner NaCl-, HCl- sowie NaClO₄- und HClO₄-Lösungen sind in Fig. 5 graphisch dargestellt. NaCl und NaClO₄ wirken aussalzend, HClO₄ einsalzend. HCl wirkt bis zu einer Konzentration von rund 1,5 M ganz schwach aussalzend, bei höheren Konzentrationen einsalzend; dies wurde auch von KENDALL & ANDREWS [9] festgestellt. Bei kleinen Ionenstärken wird $\log y_{\text{H}_2\text{S}}$ übereinstimmend mit Gl. (10) in allen Fällen eine lineare Funktion von I . Nach Gl. (10) berechnete Werte von k_s sind 2- bis 10-mal grösser als die experimentell ermittelten. Immerhin wird die Reihentolge der Aussalzeffekte: NaCl > NaClO₄ > HCl sowie die einsalzende Wirkung von HClO₄ durch Gl. (10) qualitativ richtig vorausgesagt. Demnach werden die Salzeffekte tatsächlich im wesentlichen durch die Volumdifferenz $V_s - \bar{V}_s^0$ bestimmt. Zur quantitativen Beschreibung der Experimente in einem grösseren Bereich von $[\text{NaCl}] = A \text{ M}$ bzw. $[\text{HCl}] = H \text{ M}$ kann man Gl. (10) folgendermassen modifizieren:

$$\text{NaCl: } \log y_{\text{H}_2\text{S}(A=I)} = K_A (V_s - \bar{V}_s^0)_A \cdot I, \quad (11)$$

$$\text{HCl: } \log y_{\text{H}_2\text{S}(H=I)} = K_H (V_s - \bar{V}_s^0)_H \cdot I. \quad (12)$$

Die Korrekturterme K müssen für jeden Elektrolyten empirisch bestimmt werden. Bei hohen Ionenstärken wird K im allgemeinen eine Funktion von I (s. Fig. 5). Wie YOUNG & SMITH [4] gezeigt haben, ist die Volumänderung bei der Mischung zweier Elektrolytlösungen gleicher Ionenstärken häufig zu vernachlässigen, jedenfalls aber klein gegen $V_s - \bar{V}_s^0$. Nach der Binnendrucktheorie bedeutet dies, dass kein zusätzlicher Salzeffekt auftritt und der Aktivitätskoeffizient von H₂S in einer NaCl-HCl-H₂O-Mischung aus Gl. (11) und Gl. (12) additiv berechnet werden kann:

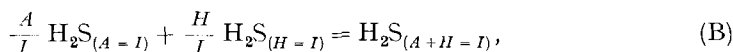
$$\begin{aligned} \log y_{\text{H}_2\text{S}(A+H=I)} &= K_A (V_s - \bar{V}_s^0)_A \cdot A + K_H (V_s - \bar{V}_s^0)_H \cdot H \\ &= \log y_{\text{H}_2\text{S}(A=I)} + \frac{H}{I} (\log y_{\text{H}_2\text{S}(H=I)} - \log y_{\text{H}_2\text{S}(A=I)}). \end{aligned} \quad (13)$$

Gl. (13) und die analoge, mit molalen Aktivitätskoeffizienten und molalen Konzentrationen formulierte Beziehung stimmen sowohl für NaCl-HCl-Lösungen (Fig. 1 und 2) als auch für NaClO₄-HClO₄-Lösungen (Fig. 3 und 4) innerhalb der Versuchsgenauigkeit mit den experimentell ermittelten Daten überein.

Die früher [1] für NaClO₄-HClO₄-Lösungen vorgeschlagene empirische Gleichung

$$\log y_{\text{H}_2\text{S}(A+H=I)} = \log y_{\text{H}_2\text{S}(A)} + \log y_{\text{H}_2\text{S}(H)} \quad (14)$$

ist in diesem System numerisch so wenig verschieden von Gl. (13), dass man experimentell nicht unterscheiden kann, ob Gl. (13) oder Gl. (14) vorzuziehen ist. Andererseits ist Gl. (13) in NaCl-HCl-H₂O-Mischungen eindeutig überlegen und kann ausserdem thermodynamisch besser interpretiert werden. Berechnet man die Freie Enthalpie der Reaktion



so erhält man bei 25°C:

$$I \Delta G_{\text{B}(M)}^0 = 1,364 (I \log y_{\text{H}_2\text{S}(A+H=I)} - A \log y_{\text{H}_2\text{S}(A=I)} - H \log y_{\text{H}_2\text{S}(H=I)}). \quad (15)$$

Gl. (13) folgt offenbar aus Gl. (15), falls $\Delta G_{B(m)}^0 = 0$. Dies bedeutet konkret ausgedrückt, dass eine aus zwei H_2S -gesättigten Elektrolytlösungen gleicher Ionenstärke hergestellte Mischung ebenfalls mit H_2S gesättigt ist.

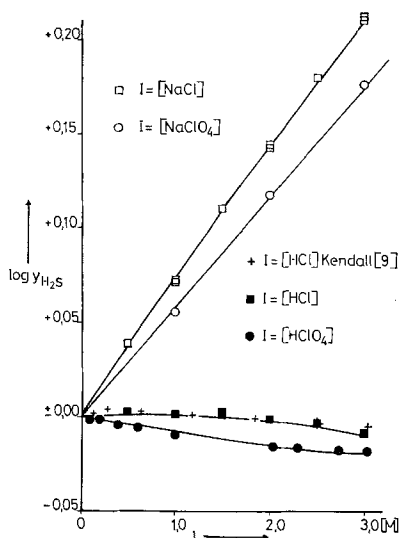


Fig. 5. Molare Aktivitätskoeffizienten von H_2S in reinen $NaCl$ -, $NaClO_4$ -, HCl - bzw. $HClO_4$ -Lösungen bei $25^\circ C$

Die eingezeichneten Kurven entsprechen den Gleichungen

$$NaCl: \log y_{H_2S} = 0,075_0 I - 0,001_8 I^2,$$

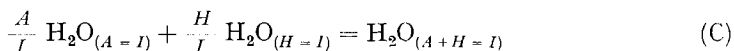
$$NaClO_4: \log y_{H_2S} = 0,058_8 I,$$

$$HCl: \log y_{H_2S} = 0,003_4 I - 0,002_3 I^2,$$

$$HClO_4: \log y_{H_2S} = -0,008_0 I + 0,000_1 I^4$$

Eine ganz ähnliche Argumentation gestattet auch die Berechnung der Wasserdampfdrucke über Elektrolytmischungen. (Es ist bei Dampfdruckmessungen üblich, die Konzentrationen der Elektrolyte A und H sowie die Gesamtionenstärke in molalen Einheiten auszudrücken.)

Die Freie Enthalpie der Reaktion



beträgt:

$$I \Delta G_{C(m)}^0 = -RT \left\{ I \ln \frac{p_{H_2O(A+H=I)}}{p_{H_2O(O)}} - A \ln \frac{p_{H_2O(A=I)}}{p_{H_2O(O)}} - H \ln \frac{p_{H_2O(H=I)}}{p_{H_2O(O)}} \right\}. \quad (16)$$

Für $\Delta G_{C(m)}^0 = 0$ folgt

$$\ln \frac{p_{H_2O(A+H=I)}}{p_{H_2O(O)}} = \frac{A}{I} \ln \frac{p_{H_2O(A=I)}}{p_{H_2O(O)}} + \frac{H}{I} \ln \frac{p_{H_2O(H=I)}}{p_{H_2O(O)}}. \quad (17)$$

Gl. (17) entspricht Gl. (13). Durch Einführen der Dampfdruckerniedrigung $\Delta p_{H_2O(I)} = p_{H_2O(O)} - p_{H_2O(I)}$ erhält man:

$$\ln \left\{ 1 - \frac{\Delta p_{H_2O(A+H=I)}}{p_{H_2O(O)}} \right\} = \frac{A}{I} \ln \left\{ 1 - \frac{\Delta p_{H_2O(A=I)}}{p_{H_2O(O)}} \right\} + \frac{H}{I} \ln \left\{ 1 - \frac{\Delta p_{H_2O(H=I)}}{p_{H_2O(O)}} \right\}. \quad (18)$$

Da $\frac{\Delta p_{H_2O(I)}}{p_{H_2O(O)}} \ll 1$, kann Gl. (18) vereinfacht werden:

$$\Delta p_{H_2O(A+H=I)} = \frac{A}{I} \Delta p_{H_2O(A=I)} + \frac{H}{I} \Delta p_{H_2O(H=I)}. \quad (19)$$

Gl. (19) ist die seinerzeit von ROBINSON & STOKES [10] empirisch gefundene und neuerdings von ROBINSON & BOWER [11] geprüfte Additivitätsregel für die H₂O-Dampfdruckerniedrigung von Elektrolytmischungen.

Ohne voreilige Verallgemeinerung der Ergebnisse dieser Arbeit lässt sich aus der Analogie $\Delta G_B = \Delta G_C = 0$ doch vermuten, dass die Aktivitätskoeffizienten und damit die Löslichkeiten anderer schwerlöslicher Gase in Elektrolytmischungen nach Gl. (13) abgeschätzt werden können, wenn die Daten für die einzelnen Komponenten bekannt sind. Abweichungen von der einfachen Additivität haben GORDON & THORNE [12] bei organischen Elektrolyten festgestellt.

Abschliessend soll noch darauf hingewiesen werden, dass sich bei der Interpretation von EMK.-Messungen an der Chinhydron-Halbzelle in einem NaClO₄-HClO₄-haltigen Medium konstanter Ionenstärke ebenfalls die Alternative stellt, ob man die Variation des Aktivitätsquotienten $a_{\text{Chinon}}/a_{\text{Hydrochinon}}$ als Salzeffekt oder als eine Protonierung von Chinon deuten soll. BIEDERMANN [13] entschied sich für die zweite Möglichkeit. Begründet wurde dies damit, dass die Aktivitätskoeffizienten positiver Ionen im Bereich $0 < H \leq 0,2 I$ konstant blieben, solange ihre Konzentration klein gegen die Gesamtionenstärke ($I = 3M$) sei; um so eher müsse unter denselben Bedingungen der Quotient der Aktivitätskoeffizienten schwerlöslicher Nichtelektrolyte konstant sein. Nach allem, was man über Nichtelektrolyte weiss [2], scheint diese Beweisführung nicht ganz stichhaltig zu sein. Die Aktivitätskoeffizienten der Nichtelektrolyte hängen stets von der Art des Ionenmediums und nicht nur von der Ionenstärke ab.

Wir danken Herrn R. KUTSCEJ für die Mithilfe bei den praktischen Arbeiten. Dem ÖSTERREICHISCHEN FORSCHUNGSRAT (Projekt Nr. 329) und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt 4951.2) wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. GAMSJÄGER, W. RAINER & P. SCHINDLER, *Mh. Chem.* **98**, 1793 (1967).
- [2] W. F. McDEVIT & F. A. LONG, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1773 (1952); F. A. LONG & W. F. McDEVIT, *Chem. Rev.* **51**, 119 (1952).
- [3] H. E. WIRTH, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1122 (1940).
- [4] T. F. YOUNG & M. B. SMITH, *J. physic. Chemistry* **58**, 716 (1954).
- [5] H. E. WIRTH & N. F. COLLIER, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5292 (1950).
- [6] R. A. ROBINSON & R. M. STOKES, «*Electrolyte Solutions*», 2nd ed., Butterworth, London 1959.
- [7] R. A. WRIGHT & O. MAASS, *Canad. J. Res.* **6**, 94 (1932).
- [8] G. JANDER & H. SCHMIDT, *Chem.-Ztg. Wien* **46**, 49 (1943).
- [9] J. KENDALL & J. C. ANDREWS, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 1545 (1921).
- [10] R. A. ROBINSON & R. H. STOKES, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 752 (1945).
- [11] R. A. ROBINSON & V. E. BOWER, *J. Res. nat. Bur. Standards* **69A**, 365 (1965).
- [12] J. E. GORDON & R. L. THORNE, *J. physic. Chemistry* **71**, 4390 (1967).
- [13] G. BIEDERMANN, *Acta chem. scand.* **10**, 1340 (1956).