

Die zweite Dissoziationskonstante von Schwefelwasserstoff.

(Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15.
IV. Mitteilung¹.)

Von

N. Konopik und O. Leberl.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Die genaue Kenntnis der beiden Dissoziationskonstanten von Schwefelwasserstoff ist vor allem für die analytische Chemie von größter Bedeutung; sie würde für jedes pH eine sichere Angabe des Konzentrationsverhältnisses $[H_2S]/[SH^-]$ bzw. $[SH^-]/[S^{=}]$ erlauben.

Um so auffallender ist es daher, daß insbesondere K^{II} , die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe — mit der wir uns hier allein beschäftigen wollen —, bis in die neuere Zeit hinein keineswegs als exakt bestimmt gelten kann. Die Hauptursachen hierfür sind etwa folgende:

1. Die Undurchführbarkeit einer gewöhnlichen potentiometrischen Messung, zurückzuführen auf die vergiftende Wirkung der $S^{=}$ -Ionen.

2. Die Erwartung sehr hoher Hydrolysengrade und damit hoher pH-Werte auf Grund des in die Literatur nahezu ausschließlich eingegangenen Wertes $K^{II} \sim 10^{-15}$. Offenbar deshalb sind auch sehr lange keine Messungen mit der Glaselektrode vorgenommen worden, deren Verwendbarkeit im stark alkalischen Gebiet durch geringe Beständigkeit und erhebliche Korrekturen beschränkt ist². Auf die während der Ausführung dieser Arbeit uns zugänglich gewordenen Messungen von *Kubli* mit der Glaselektrode kommen wir später noch zurück.

Tabelle I gibt in chronologischer Reihenfolge alle von uns in der Literatur aufgefundenen K^{II} -Werte wieder. Eine Liste der bekannten

¹ III. Mitt., Mh. Chem. 80, 655 (1949).

² *D. Hubbard* und *O. F. Rynders*, Glass Ind. 28, 312 (1947); s. auch Chem. Zbl. 1948 I, 1349.

K^I -Werte gibt *Kubli*, l. c.; sein K_0^I -Wert sei angeführt; er beträgt bei 20° C:

$$K_0^I = 8,73 \cdot 10^{-8}; \quad pK_0^I = 7,06.$$

Tabelle 1.

Autor	Temperatur ° C	K^I	pK^I	Konz. mol/L	Methoden und Bemerkungen
1. <i>F. W. Küster</i> und <i>E. Heberlein</i> , Z. anorg. allg. Chem. 43 , 53 (1905)	25	$6 \cdot 10^{-14}$	13,22	0,05	Spaltung Diaze-tonalkohol; be-rechnet von <i>Jellinek</i> , l. c. 4b
2. <i>J. Knox</i> , Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 12 , 477 (1906); s. auch Trans. Faraday Soc. 4 , 29 (1908).	25	$1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92	> 0,1	Löslichkeit HgS; Schätzung
3. Int. Crit. Tabl. VII, 347 (1930); <i>T. Breitenner</i> , Dissertation, Budapest 1911	25	$2,6 \cdot 10^{-27}$	26,59	< 0,08	Pot. Messung mit Iridiumelektroden in K_2S -Lösungen
4a. <i>K. Jellinek</i> und <i>J. Ozerwinski</i> , Z. physik. Chem. 102 , 438 (1922)	0	$2 \cdot 10^{-15}$	14,70	0,05	Gefrierp.-Leitf.-EMK-Messungen; klassisch ber.
4b. <i>K. Jellinek</i> , Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. IV, S. 62f. (Stuttgart. 1933)	0	$3 \cdot 10^{-14}$	13,52	0,05	Meßwerte aus 4a Neuberechnet
5. <i>J. A. Wasastjerna</i> , Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 1 , 40 (1922/23)	0	$6 \cdot 10^{-17}$	16,22	0,42	Verseifung Äthylazetat mittels Leitfähigkeit
6. <i>Landolt-Börnstein</i> , Erg. IIIc, 2105 (Berlin, 1936); angeblich aus: <i>I. M. Kolthoff</i> , J. physik. Chem. 35 , 2715 (1931)	18	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96	—	Herkunft unklar Glaselektrode;
7. <i>H. Kubli</i> , Helv. chim. Acta 29 , 1962 (1946).	20	$3,6 \cdot 10^{-13}$	12,44	0,05	pot. Titr.; Aktivitätskonstante

Bei diesen Angaben fällt die Mannigfaltigkeit der vorhandenen Zehnerpotenzen auf. Der größte Wert $K^I \sim 10^{-12}$, im *Landolt-Börnstein* als „bester“ Wert angegeben und von *D'Ans-Lax* in das Taschenbuch für Physiker und Chemiker kritiklos übernommen, kann allerdings eliminiert werden. Aus der zugehörigen Originalliteratur kann man nämlich feststellen, daß K^I von *Kolthoff selbst niemals* bestimmt worden ist, sondern

daß dieser Autor mit dem Wert von *Knox* gerechnet hat. Offenbar liegt hier ein grober Druckfehler vor. Dasselbe gilt auch für eine Fußnote im *Landolt-Börnstein* (s. Tabelle 1/6), wonach — ohne jede nähere Angabe — $[H^+] \cdot [S^{=}] / [SH^-] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ ist; es dürfte sich in Wirklichkeit um den Wert von *Knox* handeln (s. Tabelle 1/2). — Aber auch die Verschiedenheiten der anderen Werte können wenigstens zum Teil gedeutet werden. Wir besprechen sie in der Reihenfolge zunehmender Größe:

Der kleinste Wert ist einer in den I. C. T. zitierten Dissertation von *T. Breitner*, Budapest 1911, entnommen. Eine Diskussion dieses um rund 14 Zehnerpotenzen falschen Wertes erübrigt sich, da diese Konstante mit Hilfe von Iridiumelektroden in konz. K_2S -Lösungen potentiometrisch zu ermitteln versucht wurde [s. 1. S. 781].

Der mit großem Abstand nun folgende Wert stammt von *Wasastjerna* (1922/23), der die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat in K_2S -Lösungen konduktometrisch verfolgte. Für die während der Messung auftretende Reaktionswärme wurden Korrekturen angebracht. Der Hydrolysengrad für eine 0,12 m K_2S -Lösung wurde bei Zimmertemp. bereits zu 98% gefunden; daher wurde zu größeren Konzentrationen — 0,42 m K_2S — übergegangen, dafür aber bei 0° C gemessen. Abgesehen von der unübersichtlichen Rechenweise des Autors, werden bei derart hohen Ionenkonzentrationen schon so große Korrekturen nötig, daß ein Rückschluß auf einen Grenzwert der Dissoziationskonstanten für verdünnte Lösungen äußerst fraglich erscheint.

Wie bereits erwähnt, ist der Wert von *Knox* (1906) vielfach benützt worden. Aus dem Original geht aber klar hervor, daß dieser Zahlenwert nur auf einer *Schätzung* beruht. *Knox* benötigte zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes L von HgS die Hydrolysenkonstante K_{Hy} von Na_2S . Der Wert von *Küster* $K_{Hy} = 0,405$ ergab senlechte Übereinstimmung der einzelnen Werte von L . Durch Ausprobieren fand *Knox*, daß er mit dem Wert $K_{Hy} = 10$ die relativ beste Konstanz von L erhielt. Mit $K^{II} = K_w / K_{Hy}$ und $K_w^{25^\circ} = 1,2 \cdot 10^{-14}$ errechnete er die zweite Stufe von H_2S zu $1,2 \cdot 10^{-15}$.

Jellinek und *Czerwinsky* haben 1922 in einer umfangreichen Arbeit auf Grund von Gefrierpunkts-, Leitfähigkeits- und EMK-Messungen die beiden Konstanten bei 0° exakt zu bestimmen versucht. Im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie verwendeten sie jedoch bei der Berechnung von K^{II} klassisch ermittelte „Dissoziationskonstanten“ für die starken Elektrolyte $NaOH$, Na_2S und andere, wodurch die Werte von K^{II} zu klein ausfallen mußten. — *Jellinek* stellte später 1933 in seinem Lehrbuch die klassischen Anschauungen der modernen Elektrollytheorie klar gegenüber und berechnete auf Grund seiner alten Gefrierdaten K^{II} neu, allerdings ohne Aktivitätskorrektur. Dieser „neu“

Wert wurde in der Folgezeit unerklärlicherweise nirgends berücksichtigt, obwohl er bestimmt weniger fehlerhaft ist als die meisten anderen Werte.

Jellinek und Czerwinsky verwendeten auch die Hydrolysemessungen von Küster und Heberlein (1905), die die Spaltung von Diazetonalkohol in Gegenwart von Na_2S untersuchten, zu einer Berechnung von K^{II} , allerdings auch ohne Aktivitätskorrekturen.

Abgesehen davon, daß kein Autor eine Extrapolation von K^{II} auf die Ionenstärke Null versucht hat, wird verständlich geworden sein, daß gewisse Zweifel an allen Angaben gerechtfertigt erscheinen, zumal wenn man außerdem noch bedenkt, daß Alkalisulfide äußerst schwer rein herzustellen und rein zu erhalten sind³.

Im Besitze einer kolorimetrischen Methode, die eine rasche und sichere Bestimmung des pH in verschiedenen konzentrierten Na_2S -Lösungen erlaubte, schien es daher sehr wünschenswert, die zweite Dissoziationskonstante von H_2S zu überprüfen. Mit Hilfe unserer neuen Farbindikatoren mit guten Farbumschlägen für das stark alkalische Gebiet ($\text{pH} > 11$), die überdies gegen Na_2S -Lösungen resistent sind⁴ und deren Halbwertstufen und Salzfehler bestimmt wurden⁵, ist es möglich, in diesem pH-Bereich auf $\Delta\text{pH} \leq 0,05$ genau zu messen.

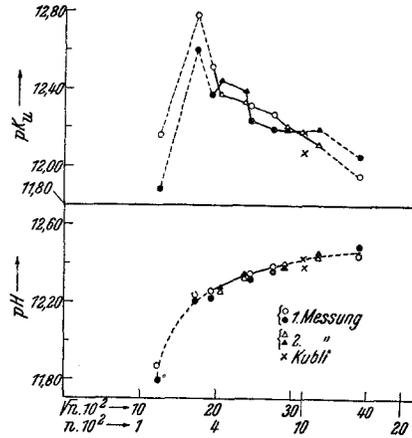


Abb. 1. Unten: pH-Werte in Lösungen von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gegen $\sqrt{n \cdot 10^2}$.
oben: $\text{p}K_u$ -Werte gegen $\sqrt{n \cdot 10^2}$.
— $n = 0,04 - 0,08$,
- - - $n < 0,04$ bzw. $> 0,08$.

Die Darstellung und Behandlung der benötigten Na_2S -Lösungen erfolgte wie bereits angegeben³. Bezüglich Meßmethodik und Berechnungsweise der Dissoziationskonstanten sei auf Mitt. III verwiesen.

Ergebnisse.

Tabelle 2 enthält die mit zwei Indikatoren an verschiedenen konzentrierten Na_2S -Lösungen ermittelten pH-Werte; die Messungen mehrerer Ansätze zeigten gute Übereinstimmung. In der Mitte der Tabelle stehen die negativen Logarithmen $\text{p}K_u^{\text{II}}$ der mit $K_w^{20^\circ} = 0,681 \cdot 10^{-14}$

³ N. Konopik und G. Schütz, Mh. Chem. 80, 89 (1949).

⁴ N. Konopik und O. Leberl, Mh. Chem. 79, 586 (1948).

⁵ N. Konopik und O. Leberl, Mh. Chem. 80, 420 (1949).

berechneten unvollständigen Konstanten K_u^{II} . Trägt man pK_u^{II} gegen \sqrt{n} ($n = \text{Normalität}$) auf (Abb. 1), so findet man auch hier den optimalen Konzentrationsbereich zwischen $n = 0,04$ bis $0,08$.

Tabelle 2.

mol/L	pH mit Indikator		pK_u^{II}		pK^{II}		Mittlerer Hydrolysegrad in Prozenten	
	245	587	245	567	245	567	scheinb.	wirklich ⁶
0,007574	11,87	11,79	12,16	11,88	—	—	61	—
0,01495	12,23	12,20	12,78	12,60	—	—	75	—
0,01869	12,25	12,21	12,51	12,36	12,81	12,61	62	75
0,02108	12,25	12,27	12,37	12,44	12,62	12,71	59	72
0,02810	12,32	12,34	12,33	12,39	12,56	12,63	52	65
0,03030	12,34	12,31	12,32	12,23	12,55	12,45	48	60
0,03737	12,38	12,35	12,27	12,18	12,48	12,40	42	54
0,04215	12,39	12,38	12,20	12,18	—	—	40	—
0,05620	12,43	12,46	12,11	12,19	—	—	34	—
0,07574	12,44	12,48	11,95	12,05	—	—	26	—

Um zu einer Aktivitätskonstante K_0^{II} zu gelangen, wurden die gemischten Konstanten K^{II} mit Aktivitätskoeffizienten von *Kielland*⁷ berechnet (pK^{II} , Tabelle 2, rechts) und $pK^{II} + 3A\sqrt{I}$ gegen I nach *Debye-Hückel* aufgetragen (Abb. 2), wobei A die *Debye*-Konstante und I die Ionenstärke ist; für $I = 0$ ist dann $pK^{II} = pK_0^{II}$. In unserem Fall:

$$K_0^{II} = 7,9 \cdot 10^{-14}; \quad pK_0^{II} = 13,1.$$

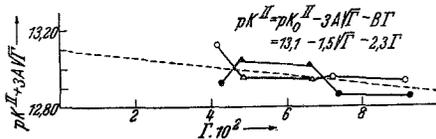


Abb. 2. Extrapolation auf pK_0^{II} : ($pK^{II} + 3A\sqrt{I}$)-Werte gegen $I \cdot 10^2$.

Da auf Grund der Literaturangaben am ehesten Dissoziationskonstanten um 10^{-15} zu erwarten waren, war das gefundene Ergebnis zunächst überraschend. In dieser Zeit wurde uns die Arbeit von *Kubli* bekannt, der mit Hilfe der Glaselektrode die Titration von Na_2S mit HCl verfolgte und auf diese Weise K_0^{II} (und K_0^I) von H_2S ermittelte. Diese Werte sollen Aktivitätskonstanten K_0 darstellen. Die Überein-

⁶ Scheinbarer Hydrolysegrad: α_{OH^-}/m ; wirklicher Hydrolysegrad: $[OH^-]/m$.

⁷ *J. Kielland*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 1675 (1937).

stimmung mit unserem K_0^{II} -Wert — beide sind für 20°C berechnet — ist nicht gut, doch schien immerhin die Zehnerpotenz gesichert.

Wir haben nun aus *Kublis* experimentellen Angaben K_u^{II} [vgl. Mitt. III, Gl. (10)] berechnet und seine pH-Werte sowie die errechneten $\text{p}K_u^{\text{II}}$ -Werte in Abb. 1 mit \times eingetragen. Diese Werte fügen sich sehr gut in unsere ein und sind eine schöne Bestätigung für die Brauchbarkeit unserer Indikatoren, wie dafür, daß die bei der Glaselektrode in diesem pH-Bereich notwendigen großen Korrekturen genügend reproduzierbar sind. Damit war aber auch erwiesen, daß die Diskrepanz nur in der

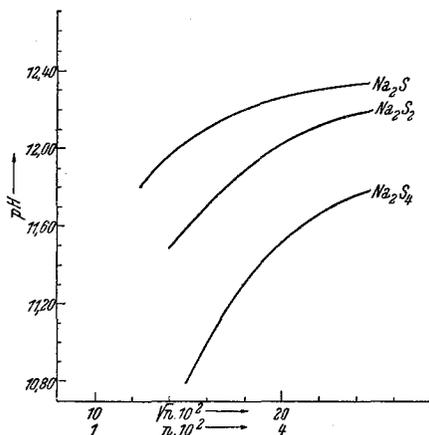


Abb. 3. pH-Werte von Lösungen, die Na_2S , Na_2S_2 und Na_2S_4 enthalten, gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.

Berechnungsweise zu suchen ist. Wie früher¹ erörtert, ist es nicht zulässig, eine unvollständige Konstante zu berechnen und die sich dabei ergebenden Differenzen aus einer Aktivität und einer Konzentration noch mit einem Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren; außerdem liegen die Ionenstärken bei *Kubli* bereits etwas oberhalb der Grenze für die von *Kjelland* angegebenen Aktivitätskoeffizienten.

Faßt man das Ergebnis dieses Abschnittes zusammen, so steht fest, daß die zweite Stufe von H_2S — bisher in der Regel mit 10^{-15} angenommen — in Wirklichkeit um rund zwei Zehnerpotenzen stärker ist. Auf Grund dieser Feststellung sind alle Löslichkeitsprodukte der Sulfide falsch und daher neu zu berechnen, worauf an anderer Stelle zurückgekommen werden soll.

Schließlich wurden noch einige pH-Messungen an *Polysulfidlösungen* ausgeführt, die zwar nur orientierenden Charakter tragen, aber doch erwähnenswert sind. Es sollte die Stärke der Polyschwefelwasserstoffe gegenüber H_2S abgeschätzt werden. Durch Eintragen der entsprechenden Menge Schwefel wurden Lösungen der Zusammensetzung Na_2S_2 und

Na_2S_4 hergestellt und ihr pH bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt⁸. Dabei zeigte sich, daß Lösungen mit $m > 0,03$ äußerst rasch die Indikatoren ausbleichen; somit konnte das optimale Konzentrationsgebiet nicht ganz erfaßt werden. Aus der Lage der pH-Kurven (Abb. 3) ist aber zu entnehmen, daß die Polyschwefelwasserstoffe merklich *stärkere* Säuren sind als H_2S . Dies steht im Einklang mit der Feststellung von *Küster*, wonach der Hydrolysegrad von Polysulfiden kleiner ist als der von Monosulfiden.

Zusammenfassung.

pH-Werte verschieden konzentrierter Na_2S -Lösungen wurden kolorimetrisch ermittelt. Aus ihnen wurde durch Extrapolation auf $c \rightarrow 0$ die zweite Dissoziationskonstante (Aktivitätskonstante) von H_2S zu $7,9 \cdot 10^{-14}$ ($\text{p}K_0^{\text{II}} = 13,1$) gefunden.

⁸ pH-Messungen an konzentrierten Polysulfidlösungen ($m = 0,4$ bis $0,8$), ausgeführt mit der Glaselektrode: *D. Peschanski*, C. R. Acad. Sci. Paris **227**, 770 (1948).