

Löslichkeitskonstanten und freie Bildungsenthalpien von Metallsulfiden, 4. Mitt.:

Die Löslichkeit von H_2S in HClO_4 — NaClO_4 — H_2O -Mischungen

Von

H. Gamsjäger, W. Rainer und P. Schindler*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Montanistischen Hochschule
Leoben

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Januar 1967)

Die Löslichkeit von H_2S bei 25°C in Lösungsmitteln der Zusammensetzung: $[\text{H}^+] = H\text{ M}$, $[\text{Na}^+] = (I - H) = A\text{ M}$, $[\text{ClO}_4^-] = I\text{ M}$ wurde durch jodometrische Bestimmung von $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}}$ in den gesättigten Lösungen untersucht. $K_{p12} = [\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1}$ wurde berechnet. Die Ergebnisse lassen sich durch folgende Gleichung wiedergeben.

$$\lg [\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1} = -0,991_8 - 0,059_0 [\text{Na}^+] + 0,008_1 [\text{H}^+] - 0,000_1 [\text{H}^+]^4.$$

Für $[\text{H}^+] \leq 2\text{ M}$ kann der Term mit $[\text{H}^+]^4$ vernachlässigt werden. Im ganzen untersuchten Bereich $0 < H, A, I \leq 3\text{ M}$ gilt innerhalb der Reproduzierbarkeit der gemessenen Daten die einfache Additivitätsregel:

$$\lg K_{p12(A,H)} = \lg K_{p12(A)} + \lg K_{p12(H)} - \lg K_{p12(\text{H}_2\text{O})}$$

The solubility of H_2S at 25°C in solvents of the composition: $[\text{H}^+] = H\text{ M}$, $[\text{Na}^+] = (I - H) = A\text{ M}$, $[\text{ClO}_4^-] = I\text{ M}$ was investigated by iodometric determination of $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}}$ in the saturated solutions. $K_{p12} = [\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1}$ was calculated. The results are consistent with the equation:

$$\lg [\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1} = -0,991_8 - 0,059_0 [\text{Na}^+] + 0,008_1 [\text{H}^+] - 0,000_1 [\text{H}^+]^4.$$

* Institut für anorg., analyt. und physikal. Chemie der Universität Bern (Schweiz).

At $[H^+] \leq 2$ M the term with $[H^+]^4$ can be neglected. In the whole range investigated $0 < H, A, I \leq 3$ M a simple additivity rule is valid with fair accuracy:

$$\lg K_{p12(A,H)} = \lg K_{p12(A)} + \lg K_{p12(H)} - \lg K_{p12(H_2O)}$$

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Löslichkeitskonstanten von Metallsulfiden¹ versuchten wir Informationen über das Gleichgewicht



zu erhalten. Dabei bezeichnet der Index (*I*) eine wässrige $NaClO_4$ - und (oder) $HClO_4$ -haltige Lösung der Gesamtionenstärke *I* M. Während die Löslichkeit von H_2S in reinem Wasser² und verschiedenen wässrigen Elektrolytlösungen³ gut bekannt ist, konnten für $NaClO_4$ -haltige wässrige Lösungen nur die Angaben von *Dede* und *Becker*⁴ gefunden werden. Die erwähnte Arbeit enthält zwar Zahlenwerte, aus denen man die Löslichkeitskonstanten des Schwefelwasserstoffes

$$K_{p12} = [H_2S]_{tot} \cdot p_{H_2S}^{-1} \quad (2)$$

berechnen kann ($K_{p12} = 0,1072; 0,0987; 0,0904; 0,0837$ M · atm⁻¹ bei 20° C und $I = 1,2,3,4$ M- $NaClO_4$), aber präparative und methodische Einzelheiten werden nicht mitgeteilt. Um eine etwas genauere Kenntnis der Löslichkeit von H_2S in $NaClO_4$ - $HClO_4$ - H_2O -Mischungen zu erhalten, wurden Lösungsmittel *S* der allgemeinen Zusammensetzung: $[H^+] = H$ M, $[Na^+] = (I-H) = A$ M, $[ClO_4^-] = I$ M mit gasförmigem H_2S bestimmten Partialdruckes bei 25° C gesättigt. Wasserstoffionenkonzentration und Ionenstärke wurden zwischen folgenden Grenzen variiert: $0 < H \leq 3$ M, $0 < I \leq 3$ M. Bekannte Volumina von *S* wurden zur Ermittlung der Sättigungskonzentration des Schwefelwasserstoffes $[H_2S]_{tot}$ in Jodlösung einfließen gelassen und der Jodüberschuß wurde mit Standard- $Na_2S_2O_3$ -Lösung zurücktitriert. Zur Berechnung von p_{H_2S} wurde der Sättigungsdampfdruck des H_2O über *S* vom Barometerstand subtrahiert.

¹ 3. Mitt.: *W. Kraft, H. Gamsjäger und E. Schwarz-Bergkampff*, Mh. Chem. **97**, 1134 (1966).

² *L. G. Sillén*, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publication No. 17, Section I: Inorganic Ligands 1964.

³ *Gmelins Handbuch*: Teil 9, Schwefel Bl: Hydride und Oxide des Schwefels 1953.

⁴ *L. Dede und T. Becker*, Z. anorg. Chem. **152**, 185 (1926).

2. Experimentelles

2.1. Reagentien

NaClO₄-Stammlösung und Standard-HClO₄-Lösung wurden wie beschrieben⁵ hergestellt und analysiert.

H₂S-Gas wurde von Fa. Gerling & Holz, Hanau (99 ± 0,5proz.) und von Matheson & Co. (99,8 ± 0,5proz.) in Stahlflaschen bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

KJ₂O₈ und K₂Cr₂O₇ wurden mehrfach umkristallisiert und bei 170° C und 200° C getrocknet.

Na₂S₂O₃-Standardlösung wurde aus Na₂S₂O₃ · 5 H₂O p. a. Merck bereitet, der Titer mit KJ₂O₈ sowie K₂Cr₂O₇ gestellt und vor jeder Bestimmung kontrolliert.

KJ, NaHCO₃, H₃PO₄ und Stärke waren p. a. Präparate der Fa. Merck. Alle Lösungen wurden mit doppelt destill. H₂O bereitet.

2.2. Apparate

Zur Aufnahme der Lösungen *S* diente ein Rundkolben (ca. 170 ml) mit Schliffen für Gasdurchleitung und Probenahme. Bei letzterer wurde sorgfältig darauf geachtet, daß keine Störung des Gleichgewichtes erfolgte. Eine Pipette wurde mittels eines Glasaufsatzes mit Schraubverschluß und Gummimanschette gasdicht und doch beweglich montiert. Während der Sättigung strömte das Gas durch die Pipette, bei der Probenahme wurde die Pipettenspitze eingetaucht und die Flüssigkeit mit einem Gummibalg aufgesaugt. Das Sättigungsgefäß befand sich in einem Ölbadthermostaten bei 25,0 ± 0,1° C. Sämtliche Versuche und Analysen wurden in einem Luftthermostatenraum bei 25 ± 1° C durchgeführt. Alle maßanalytischen Geräte waren sorgfältig geeicht.

2.3. Bestimmung der Sättigungskonzentration

H₂S wurde zur Einstellung des richtigen Dampfdruckes durch Waschflaschen mit Lösungen *S* geleitet und dann dem Sättigungsgefäß zugeführt. Nach maximal 1½ Stdn. waren die Lösungen mit H₂S gesättigt, die aufeinanderfolgenden Analysen ergaben konstante Werte für [H₂S]_{tot}. Bei der Vorbereitung zur jodometrischen Bestimmung des gelösten Schwefelwasserstoffes mußten durch einen geeigneten Titrierkolbenaufsatz Sprühverluste vermieden werden. Der „Sauerstoff-fehler“ wurde wie üblich mit NaHCO₃ ausgeschaltet. Es erwies sich als vorteilhaft, die Stärkelösung der Jodlösung vor dem Zufließenlassen der H₂S-haltigen Flüssigkeit zuzusetzen; ein Zusammenballen des Schwefels und Einschluß nicht umgesetzter Lösung wurde dadurch vermieden⁶.

2.4. Berechnung von p_{H₂S}

Zur Berechnung von p_{H₂S} muß der Sättigungsdampfdruck von H₂O über *S* berücksichtigt werden. p_{H₂O} reiner wässriger Lösungen von NaClO₄ und

⁵ 2. Mitt.: H. Gamsjäger, W. Kraft und W. Rainer, Mh. Chem. **97**, 833 (1966).

⁶ P. O. Bethge, Anal. Chim. Acta **9**, 129 (1953).

HClO₄ wurde aus den osmotischen Koeffizienten⁷ ermittelt. Dazu mußten die von uns verwendeten Molaritäten *A* und *H* auf Molalitäten umgerechnet werden. Die Dichten von HClO₄ und NaClO₄-Lösungen waren nur für 15° C bzw. 18° C bekannt⁸, der Einfluß dieser Unsicherheit auf p_{H₂O} ist aber zu vernachlässigen, p_{H₂O} von NaClO₄-HClO₄-Mischungen wurde nach *Robinson* und *Bower*⁹ (2. Näherung) berechnet.

3. Ergebnisse

Die Arbeitsmethodik wurde zunächst an H₂O überprüft, wobei Werte gefunden wurden, die mit den in der Literatur angegebenen völlig übereinstimmen. Sämtliche Ergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben, jeder K_{p₁₂}-Wert ist das Mittel von mindestens drei unabhängigen Versuchen. Die Reproduzierbarkeit war meist besser als ± 0,2%. Für die Beurteilung der Genauigkeit muß aber noch die Unsicherheit im H₂S-Gehalt des verwendeten Gases (± 0,5%) und der Näherungscharakter der Voraussetzung p_{H₂S} = a_{H₂S} (± 0,5%)¹⁰ berücksichtigt werden. Wir schätzen daher die Genauigkeit der von uns gefundenen Daten auf ± 1% relativ.

Tabelle 1. Löslichkeit von H₂S in HClO₄-NaClO₄-H₂O-Mischungen. Experimentelle Daten (in der Reihenfolge *H* in M, K_{p₁₂} in M · atm⁻¹) bei verschiedener Gesamtionenstärke *I*

<i>I</i> = <i>H</i>	0,000/0,1021; 0,100/0,1022; 0,200/0,1022; 0,400/0,1028; 0,601/0,1031; 1,000/0,1040; 2,015/0,1055; 2,300/0,1058; 2,714/0,1059; 3,021/0,1059;
<i>I</i> = 1,00 M.	0,000/0,0895; 0,100/0,0902; 0,200/0,0915; 0,500/0,0959; 0,800/0,1004;
<i>I</i> = 2,00 M.	0,000/0,0777; 0,200/0,0798; 0,400/0,0826; 0,800/0,0881; 1,200/0,0936; 1,600/0,09
<i>I</i> = 3,00 M.	0,000/0,0677; 0,004/0,0678; 0,010/0,0678; 0,100/0,0685; 0,200/0,0699; 0,300/0,0710; 0,400/0,0724; 0,500/0,0735; 0,600/0,0743; 1,200/0,0818; 1,800/0,0898; 2,240/0,0952; 2,400/0,0971; 2,600/0,1001; 2,800/0,1031;

In Abb. 1 ist lg K_{p₁₂} für *I* = *H*, 1, 2 und 3 M gegen *H* aufgetragen. Die Ergebnisse können durch folgende empirische Gleichung wiedergegeben werden:

$$\lg K_{p_{12}} = -0,991_8 - 0,059_0 A + 0,008_1 H - 0,000_1 H^4 \quad (3)$$

Bis *H* ≤ 2 M kann man den Term *H*⁴ vernachlässigen.

Abb. 2 dient zum Vergleich der nach Gl. (3) berechneten mit den experimentell gefundenen lg K_{p₁₂}-Werten. Von lg K_{p₁₂} = -1,17 bis

⁷ *R. A. Robinson* und *R. H. Stokes*, Trans. Faraday Soc. **45**, 612 (1949).

⁸ *C. D. Hodgman*, Handbook of Chemistry and Physics, 44. Aufl., S. 2053. Cleveland, Ohio 1962; *B. P. Nikolski*, Handbuch des Chemikers, Bd. III, S. 270 u. 276, Berlin 1959.

⁹ *R. A. Robinson* und *V. E. Bower*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **69A**, 365 (1965).

¹⁰ *R. A. Wright* und *O. Maass*, Canad. J. Res. **6**, 94 (1932).

— 0,975 ist keine wesentlich größere Abweichung von der idealen Geraden zu erkennen, als der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse entspricht.

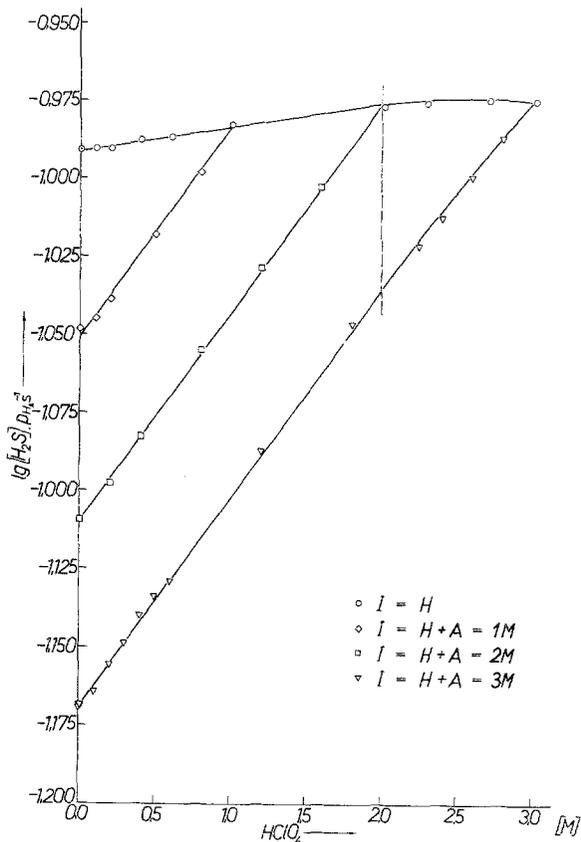


Abb. 1. Löslichkeit von H_2S in $HClO_4$ — $NaClO_4$ — H_2O -Mischungen bei $25^\circ C$. Die ausgezogenen Kurven entsprechen der Gleichung:

$$\lg K_{P_{12}(A,H)} = -0,991_8 - 0,059_0 [NaClO_4] + 0,008_1 [HClO_4] - 0,000_1 [HClO_4]$$

Die strichlierte Gerade bei $HClO_4 = 2 M$ begrenzt den Gültigkeitsbereich der linearen Funktion:

$$\lg K_{P_{12}(H,A)} = -0,991_8 - 0,059_0 [NaClO_4] + 0,008_1 [HClO_4]$$

4. Diskussion

4.1. Die Additivitätsregel

Es fällt auf, daß die Löslichkeit von H_2S durch $HClO_4$ erhöht (Einsalzeffekt), durch $NaClO_4$ erniedrigt (Aussalzeffekt) wird. Aus Gl. (3) folgt bei $25^\circ C$ für reines H_2O :

$$\lg K_{P_{12}(H_2O)} = -0,991_8; \quad (3a)$$

für wässrige HClO_4 -Lösungen:

$$\lg K_{p_{12}(H)} = -0,991_8 + 0,008_1 H - 0,000_1 H^4; \quad (3b)$$

für wässrige NaClO_4 -Lösungen:

$$\lg K_{p_{12}(A)} = -0,991_8 - 0,059_0 A. \quad (3c)$$

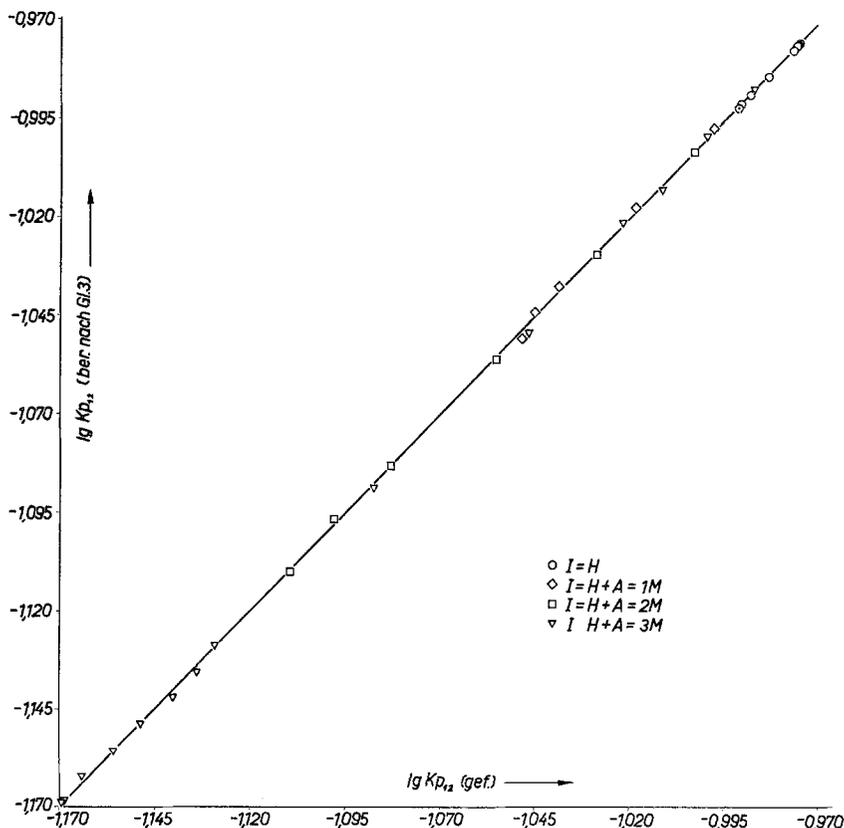


Abb. 2. Vergleich von $\lg K_{p_{12}}$ gefunden mit $\lg K_{p_{12}}$ berechnet nach Gl. (3)

Damit kann aber die Löslichkeit von H_2S in HClO_4 — NaClO_4 — H_2O -Mischungen durch eine einfache Additivitätsregel beschrieben werden:

$$\lg K_{p_{12}(A,H)} = \lg K_{p_{12}(H)} + \lg K_{p_{12}(A)} - \lg K_{p_{12}(\text{H}_2\text{O})} \quad (4)$$

Die thermodynamischen Grundlagen von Gl. (4), die in engem Zusammenhang mit den seinerzeit von *Robinson* und *Stokes*¹¹ vorgeschlagenen und neuerdings von *Robinson* und *Bower*⁹ geprüften Additivitätsregeln für die

¹¹ *R. A. Robinson* und *R. H. Stokes*, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 752 (1945).

H₂O-Dampfdruckerniedrigung von Elektrolytmischungen stehen, sollen an anderer Stelle¹² erörtert werden.

4.2. Die scheinbare Basenkonstante von H₂S

Prinzipiell wäre es naheliegend, die einsalzende Wirkung von HClO₄ durch die Annahme einer Protonierung von H₂S, am einfachsten nach dem Reaktionsschema



mit

$$K_{13} = [\text{H}_3\text{S}^+] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^{-1} \cdot [\text{H}^+]^{-1} \quad (5a)$$

zu deuten. Es soll nun gezeigt werden, inwieweit die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit mit einer derartigen Annahme beschrieben werden können.

Bei konstanter Ionenstärke I folgt für $H \leq 2$ aus Gl. (3)

$$\lg K_{p12(A+H=I)} = -0,991_8 - 0,059_0 I + 0,067_1 H, \quad (6)$$

mit Gl. (3c) erhält man

$$\lg K_{p12(A+H=I)} = \lg {}^\dagger K_{p12(A=I)} + 0,067_1 H. \quad (6a)$$

Gl. (6a) ergibt sich rein empirisch aus den Löslichkeitsmessungen. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man aber auch bei Verwendung von Gl. (5a). Aus

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{H}_3\text{S}^+] \quad (7)$$

und

$${}^\dagger K_{p12(A=I)} = [\text{H}_2\text{S}] \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1} \quad (2a)$$

folgt

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}} = {}^\dagger K_{p12(A=I)} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} + K_{13} \cdot {}^\dagger K_{p12(A=I)} \cdot [\text{H}^+] \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \quad (7a)$$

oder

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{tot}} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1} = K_{p12(A+H=I)} = {}^\dagger K_{p12(A=I)} \cdot (1 + K_{13} \cdot [\text{H}^+]). \quad (7b)$$

Logarithmieren von Gl. (7b) führt zu

$$\ln K_{p(A+H=I)} = \ln {}^\dagger K_{p12(A=I)} + \ln (1 + K_{13} \cdot [\text{H}^+]), \quad (7c)$$

Für $K_{13} \cdot [\text{H}^+] \ll 1$ kann Gl. (7c) vereinfacht werden:

$$\ln K_{p12(A+H=I)} = \ln {}^\dagger K_{p12(A=I)} + K_{13} \cdot [\text{H}^+]. \quad (8)$$

Gl. (8) ist aber identisch mit Gl. (6a), wobei $H = [\text{H}^+]$ und die „scheinbare Basenkonstante“

$$K_{13} = 0,067_1 \cdot 2,303 = 0,154 \quad [I = 1, 2, 3 \text{ M}; 25^\circ \text{ C}]$$

¹² P. Schindler und H. Gamsjäger, wird demnächst veröffentlicht.

Wenn man die gemessenen Werte für $[\ln K_{P12(A+H=I)} - \ln \dagger K_{P12(A=I)}]$ gegen H aufträgt (Abb. 3), sieht man, daß bis $H \leq 2$ M keine systematischen Abweichungen von Gl. (8) festzustellen sind. Dies geht ja auch aus Gl. (6a) hervor. Wäre K_{13} die wahre Basenkonstante von H_2S , so müßten die Abweichungen vom geradlinigen Verlauf schon ab $H = 1$ M die Versuchsfehler übersteigen (gestrichelte Kurve, Abb. 3). Es wäre außer-

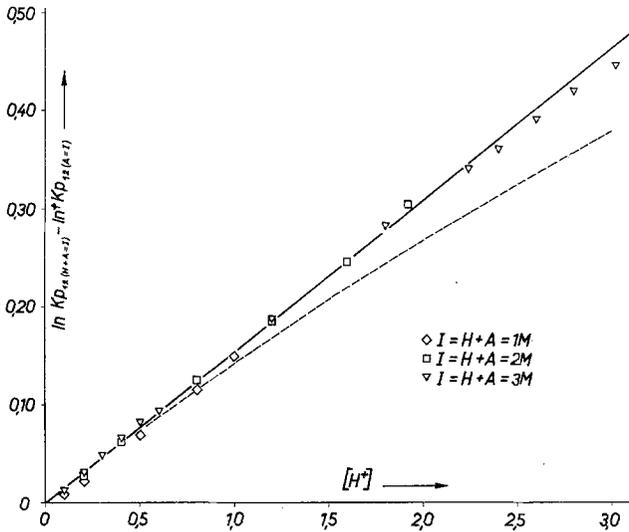


Abb. 3. Die scheinbare Basenkonstante von H_2S

$$\text{Gerade: } \ln \frac{K_{P12(H+A=I)}}{\dagger K_{P12(A=I)}} = 0,154 H$$

$$\text{Strichlierte Kurve: } \ln \frac{K_{P12(H+A=I)}}{\dagger K_{P12(A=I)}} = \ln(1 + 0,154 H)$$

dem recht merkwürdig, daß das Ionenmedium praktisch keinen Einfluß auf den Zahlenwert der Basenkonstanten hätte. Mit Gl. (5) allein läßt sich der Löslichkeitsanstieg von H_2S in $HClO_4$ — H_2O -Mischungen also nur bis $H \approx 0,6$ M interpretieren.

4.3. Der Aktivitätskoeffizient von H_2S in $HClO_4$ - bzw. $NaClO_4$ — H_2O -Mischungen

Um den molaren Aktivitätskoeffizienten f von H_2S in den untersuchten Elektrolytlösungen der Ionenstärke I festzulegen, kann man z. B. die gesättigte reine wässrige Lösung als Bezugssystem wählen

$$f_{H_2S} = \frac{[H_2S]_{(H_2O)}}{[H_2S]_{(I)}} \quad (9)$$

Aus Gl. (3b), (3c) und (9) folgt für $H \leq 2 M$

$$\lg f_{\text{H}_2\text{S}(H)} = -0,008_1 H \quad (10)$$

bzw.

$$\lg f_{\text{H}_2\text{S}(A)} = +0,059_0 A. \quad (11)$$

Über Aktivitätskoeffizienten von Neutralmolekülen in wässrigen Elektrolytlösungen wurde bereits mehrfach zusammenfassend referiert¹³. Gleichungen vom Typ (10) und (11) sind demnach häufig zur empirischen Darstellung von Ein- und Aussalzeffekten geeignet. *McDevit* und *Long*¹⁴ fanden im Falle des Benzols, wo eine Protonierung mit Sicherheit auszuschließen ist, ebenfalls Einsalzung durch HClO_4 und Aussalzung durch NaClO_4 . Die von den genannten Autoren zur Erklärung herangezogene Theorie (Binnendrucktheorie) führt im Grenzfall kleiner Elektrolytkonzentrationen zu folgender Gleichung:

$$\lg f = \frac{\bar{V}_i^\circ (V_s - \bar{V}_s^\circ)}{2,303 \beta_0 \cdot RT} C_s. \quad (12)$$

\bar{V}_i° = partielles molares Volumen des Nichtelektrolyten bei unendlicher Verdünnung

V_s = molares Volumen des reinen (flüssigen) Elektrolyten

\bar{V}_i° = partielles molares Volumen des Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung

β_0 = Kompressibilität von reinem H_2O

R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

C_s = Konzentration des Elektrolyten in Mol/l. Für 1—1-Elektrolyte gilt:
 $C_s = I.$

Mit den von *McDevit* und *Long*¹⁴ verwendeten Werten für $V_s - \bar{V}_i^\circ$ und dem Molvolumen des reinen flüssigen H_2S beim Siedepunkt ($0,0343 \text{ l Mol}^{-1}$) für \bar{V}_i° erhält man aus Gl. (12):

$$\lg f_{\text{H}_2\text{S}(H)} = -0,576 \cdot \bar{V}_i^\circ \cdot C_s = -0,020 H \quad (10a)$$

bzw.

$$\lg f_{\text{H}_2\text{S}(A)} = 2,88 \cdot \bar{V}_i^\circ \cdot C_s = +0,099 A. \quad (11a)$$

¹³ *M. Randall* und *C. F. Failey*, Chem. Rev. **4**, 271 (1927); *F. A. Long* und *W. F. McDevit*, Chem. Rev. **51**, 119 (1952); *R. Battino* und *H. L. Clever*, Chem. Rev. **66**, 395 (1966).

¹⁴ *W. F. McDevit* und *F. A. Long*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1773 (1952).

Wie beim Benzol¹⁴ betragen die nach Gl. (10a) und (11a) berechneten Absolutwerte von $\lg f$ etwa das zweifache der experimentell gefundenen, s. Gl. (10) und (11). Immerhin kann aber nach der Binnendrucktheorie Vorzeichen und Größenordnung des Salzeffektes richtig vorausgesagt werden, während sowohl die elektrostatische als auch die Hydratations-theorie¹³ für HClO_4 eine aussalzende Wirkung erwarten ließen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *E. Schwarz-Bergkamp* für wertvolle Diskussionen und dem Österreichischen Forschungsrat für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (Forschungsvorhaben Nr. 329).