

# Löslichkeitskonstanten und freie Bildungsenthalpien von Metallsulfiden, 5. Mitt.<sup>1</sup>:

Die Löslichkeit von  $\alpha$ -MnS (Alabandin)

Von

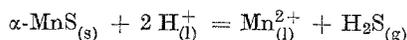
H. Gamsjäger

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Montanistischen Hochschule  
Leoben

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. Februar 1967)

Die Löslichkeit von  $\alpha$ -MnS (Alabandin) in Medien der allgemeinen Zusammensetzung  $L$  ( $[H^+] = HM$ ,  $[Na^+] = (3,000 - H)M$ ,  $[ClO_4^-] = 3,000 M$ ) wurde bei 25° C und bestimmtem  $H_2S$ -Partialdruck untersucht. Die Wasserstoffionenkonzentration und die totale Mn(II)-Ionenkonzentration im Gleichgewicht mit der festen Phase wurde durch elektrochemische bzw. analytische Methoden ermittelt. Die Ergebnisse lassen sich durch die Reaktion

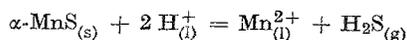


mit

$$\lg *Kps_0 = 7,27 \pm 0,10 \quad [25^\circ \text{C}, I = 3 M(\text{Na})\text{ClO}_4]$$

erklären. Die Gleichgewichtskonstante  $*Kps_0$  wurde zur Berechnung weiterer thermodynamischer Daten verwendet.

The solubility of  $\alpha$ -MnS (Alabandite) in solutions of the general composition  $L$  ( $[H^+] = HM$ ,  $[Na^+] = (3,000 - H)M$ ,  $[ClO_4^-] = 3,000 M$ ) at fixed partial pressures of hydrogen sulfide has been investigated at 25° C. The hydrogen ion concentration and the total concentration of manganese(II) ions in equilibrium with the solid phase have been determined by *emf* and analytical methods respectively. The data could be explained by assuming the reaction



with

$$\lg *Kps_0 = 7,27 \pm 0,10 \quad [25^\circ \text{C}, I = 3 M(\text{Na})\text{ClO}_4]$$

<sup>1</sup> 4. Mitt.: H. Gamsjäger, W. Rainer und P. Schindler, Mh. Chem. 98, 1793 (1967).

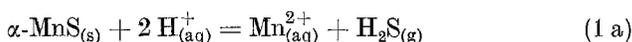
On the basis of the equilibrium constant  ${}^*Kps_0$  further thermodynamic data can be calculated.

### 1. Einleitung

Die auf Ionenstärke  $I = 0$  bezogene thermodynamische Löslichkeitskonstante

$${}^*Kps_0 = \{Mn^{2+}\} \cdot p_{H_2S} \cdot \{H^+\}^{-2} \quad (1)^\dagger$$

der Reaktion

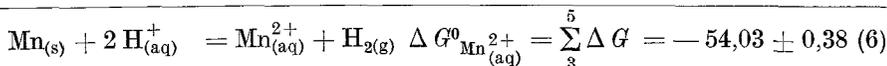
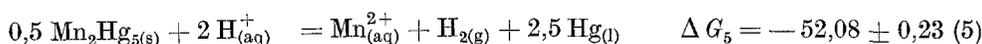


wurde bisher meist indirekt aus freien Bildungsenthalpien<sup>2</sup> ( $\Delta G^0$ ) errechnet. Man erhält (25° C, kcal):

$$\lg {}^*Kps_0 = -0,73314 \left( \Delta G^0_{Mn_{(aq)}^{2+}} + \Delta G^0_{H_2S_{(g)}} - \Delta G^0_{\alpha \cdot MnS_{(s)}} \right) \quad (2)$$

Die Werte für  $\Delta G^0_{H_2S_{(g)}}$  ( $-7,96 \pm 0,07$ )<sup>3, 4</sup> und  $\Delta G^0_{\alpha \cdot MnS_{(s)}}$  ( $-52,0 \pm 0,3$ )<sup>5</sup> sind als recht zuverlässig zu betrachten. Das derzeit akzeptierte  $\Delta G^0_{Mn_{(aq)}^{2+}}$  ( $-54,51 \pm 0,55$ ) wurde von *Walkley*<sup>6</sup> berechnet.

$\Delta G^0_{Mn_{(aq)}^{2+}}$  kann auch, wie kürzlich von *Jangg*<sup>7</sup> gezeigt wurde, durch Kombination folgender Reaktionen ermittelt werden (25° C, kcal):



Obwohl das Potential  $Mn_2Hg_5/Mn_{(aq)}^{2+}$  anscheinend ziemlich genau gemessen wurde<sup>8, 9</sup>, ist  $\Delta G_5$  wegen der Unsicherheiten bei der Extrapolation auf Ionenstärke  $I = 0$  (Aktivitätskoeffizienten, Ionenpaarbildung)

† Durch { } werden Aktivitäten, durch [ ] Konzentrationen in Mol/l ( $M$ ) bezeichnet.

<sup>2</sup> *L. G. Sillén* und *A. E. Martell*, Stability Constants of Metal-Ion-Complexes, Special Publ. Nr. 17, Chem. Soc., London 1964.

<sup>3</sup> *D. D. Wagman*, Nat. Bur. Stand., Technical Note 270—271, Washington D. C. 1965.

<sup>4</sup> 2. Mitt.: *H. Gamsjäger*, *W. Kraft* und *W. Rainer*, Mh. Chem. **97**, 833 (1966).

<sup>5</sup> *L. H. Adami* und *E. G. King*, Bur. Mines Rept. of Inv. 6495 (1964).

<sup>6</sup> *A. Walkley*, Trans. electrochem. Soc. **93**, 316 (1948).

<sup>7</sup> *G. Jangg*, Mh. Chem. **95**, 1103 (1964).

<sup>8</sup> *H. D. Royce* und *L. Kahlenberg*, Trans. electrochem. Soc. **59**, 126 (1931).

<sup>9</sup> *G. Jangg* und *H. Kirchmayr*, Z. Chemie **3**, 47 (1963).

als nicht sehr verlässlich anzusehen. Aus <sup>6</sup> und <sup>7</sup> ergeben sich nach Gl. (2) die ziemlich unscharfen Werte:

$$\lg T^*Kp_{s0} = 7,68 \pm 0,46 \text{ bzw. } 7,32 \pm 0,36$$

$T^*Kp_{s0}$  wurde auch direkt aus der Löslichkeitsangabe von Moser und Behr<sup>10</sup> berechnet ( $\lg *Kp_{s0} = 1,75$ , bei  $I \approx 0,02 M$  und  $20^\circ C$ )<sup>11</sup>. Dabei wurde irrtümlich die  $H^+$ -Konzentration im Gleichgewicht ( $h$ ) mit der  $H^+$ -Konzentration zu Beginn der Auflösung ( $H$ ) gleichgesetzt. Die korrekte Rechnung führt zu

$$\lg *Kp_{s0} = 8,0 \quad [20^\circ C, I \approx 0,02 M]$$

Die vorliegenden Messungen wurden wie bisher<sup>4</sup> bei hoher und konstanter Ionenstärke  $I = 3 M$  (Na)ClO<sub>4</sub> ausgeführt, um die Aktivitätskoeffizienten von  $H^+$  und  $Mn^{2+}$  im untersuchten Konzentrationsbereich konstant zu halten. Eine besser fundierte Löslichkeitskonstante der bei  $25^\circ C$  stabilen Mn(II)-sulfid-Modifikation<sup>12</sup>  $\alpha$ -MnS (Alabandin) konnte ermittelt werden.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Die Versuchsmethodik

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante

$$*Kp_{s0} = [Mn^{2+}] \cdot p_{H_2S} \cdot [H^+]^{-2} \quad [25^\circ C, I = 3 M (Na)ClO_4] \quad (1b)$$

wurde festes  $\alpha$ -MnS<sub>7</sub> in H<sub>2</sub>S-gesättigten Lösungen  $L$  ( $[H^+] = hM$ ,  $[Na^+] = (3,000 - h)M$ ,  $[ClO_4^-] = 3,000 M$ ) suspendiert. Der H<sub>2</sub>S-Partialdruck wurde durch Einleiten von reinem H<sub>2</sub>S oder einer definierten H<sub>2</sub>S—N<sub>2</sub>-Mischung festgelegt. Wählt man  $H$  und  $p_{H_2S}$  hinreichend groß, so kann das Auftreten von Thio- und Hydroxokomplexen in erster Näherung vernachlässigt werden. Unter der vorläufigen Annahme, daß somit die analytisch zugängliche Mn(II)-Konzentration der Konzentration der  $Mn^{2+}$ -Ionen gleichzusetzen ist:

$$[Mn^{II}]_{total} = [Mn^{2+}] \quad (7)$$

ergeben sich für die im Gleichgewicht mit dem festen Bodenkörper  $\alpha$ -MnS stehenden Lösungen  $S$  folgende Zusammensetzungen:

$$[H^+] = hM, [Mn^{2+}] = bM, [H_2S] = Kp_{12} \cdot p_{H_2S}M, [HS^-] = Kp_1 \cdot p_{H_2S} \cdot h^{-1} = rM,$$

$$[S^{2-}] = Kp_0 \cdot p_{H_2S} \cdot h^{-2} = tM, [OH^-] = K_w \cdot h^{-1} = qM, [ClO_4^-] = 3,000 M$$

$$[Na^+] = (3,000 + r + q + 2t - h - 2b) M$$

mit

$$Kp_{12} = [H_2S] \cdot p_{H_2S}^{-1} = (6,77 \pm 0,07) \cdot 10^{-2} M \cdot atm^{-1} \quad [25^\circ C, 3 M NaClO_4] \quad (8)$$

$$Kp_1 = [H^+] \cdot [HS^-] \cdot p_{H_2S}^{-1} \approx 10^{-8} M^2 \cdot atm^{-1} \quad [25^\circ C, 3 M (Na)ClO_4] \quad (9)$$

$$Kp_0 = [H^+]^2 \cdot [S^{2-}] \cdot p_{H_2S}^{-1} \approx 10^{-22} M^3 \cdot atm^{-1} \quad [25^\circ C, 3 M (Na)ClO_4] \quad (10)$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = (6,03 \pm 0,40) \cdot 10^{-15} M^2 \quad [25^\circ C, 3 M (Na)ClO_4] \quad (11)$$

<sup>10</sup> L. Moser und M. Behr, Z. anorg. Chem. **134**, 49 (1924).

<sup>11</sup> I. M. Kolthoff, J. Physic. Chem. **35**, 2711 (1931).

<sup>12</sup> H. Schnaase, Z. physik. Chem. **B 20**, 89 (1933).

$Kp_{12}$  wurde in der vorangegangenen Arbeit bestimmt<sup>1</sup>.  $Kp_1$  und  $Kp_0$  wurden aus den Daten für  $I = 0$  und  $I = 1M$  KCl größenordnungsmäßig abgeschätzt<sup>2, 13</sup>. Werte für  $K_w$  sind in den „Stability Constants“<sup>2</sup> tabelliert.

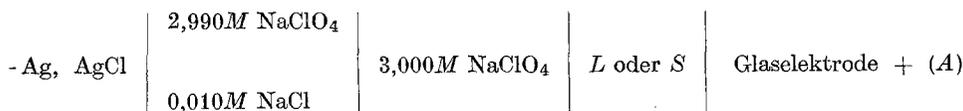
Mit Gl. (7) folgt aus der Protonenbilanz:

$$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{total}} = b = \frac{1}{2} (H + r + q - h) + t \quad (12)$$

bzw.

$$b = \frac{1}{2} (H + Kp_1 \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot h^{-1} + K_w \cdot h^{-1} - h) + Kp_0 \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot h^{-2} \quad (12a)$$

$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{total}}$  wurde analytisch ermittelt.  $h$  wurde durch EMK-Messungen an folgender Kette bestimmt.



Die EMK beträgt<sup>14</sup> für  $[\text{H}^+] \leq 0,6M$

$$E_A = E_{OA} + 59,16 \lg [\text{H}^+] - 16,7 [\text{H}^+] \quad (13)$$

$E_{OA}$  wurde durch Eichen mit Lösungen  $L$  festgestellt.

## 2.2 Reagentien

$\alpha$ -MnS wurde nach *Adami* und *King*<sup>5</sup> hergestellt. Zur analytischen Charakterisierung wurde Mangan gravimetrisch als  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bestimmt (% Mn ber.: 63,16, gef.: 63,30). Die röntgenographische Untersuchung des Präparates ergab nur Reflexe, die nach ASTM 6-0518 dem  $\alpha$ -MnS zugeordnet werden können.  $\text{H}_2\text{S}$  (99proz., Fa. Gerling, Holz & Co.) wurde einer Stahlflasche entnommen und ohne weitere Reinigung verwendet.  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{N}_2$ -Mischungen wurden durch Verdünnen von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{N}_2$  in großen Stahlbomben (75 l) gewonnen. Bei Versuchen mit diesen Mischungen wurde  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}}$  in den Gleichgewichtslösungen  $S$  jodometrisch ermittelt und  $p_{\text{H}_2\text{S}}$  nach Gl. (8) berechnet. Alle übrigen Reagentien wurden wie bisher<sup>4</sup> hergestellt und analysiert bzw. waren von p. a. Qualität. Alle volumetrischen Bestimmungen wurden mit geeichten Meßgeräten bei  $25 \pm 1^\circ \text{C}$  durchgeführt. Parallelanalysen galten als übereinstimmend, wenn die Abweichungen kleiner als  $\pm 0,1\%$  waren.

## 2.3 Apparate

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mit der Apparatur nach *Reinert*<sup>15</sup> im Paraffinölthermostaten bei  $25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$  durchgeführt. Die EMK-Messungen wurden mit Radiometerkompensatoren vorgenommen. Das Elektrodensystem bestand aus Radiometer-Glaselektroden G 2025 B und Ag, AgCl-Referenzelektroden nach *Brown*<sup>16</sup>, die durch eine „Wilhelm“-Salzbrücke<sup>17</sup> mit den Lösungen  $L$  oder  $S$  verbunden waren.

<sup>13</sup> *M. Widmer* und *G. Schwarzenbach*, *Helv. chim. Acta* **47**, 266 (1964).

<sup>14</sup> *G. Biedermann* und *L. G. Sillén*, *Arkiv Kemi* **5**, 425 (1953).

<sup>15</sup> *M. Reinert*, *Diss. Univ. Bern* 1965.

<sup>16</sup> *A. S. Brown*, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 646 (1934).

<sup>17</sup> *W. Forsling*, *S. Hietanen* und *L. G. Sillén*, *Acta Chem. Scand.* **6**, 901 (1952).

#### 2.4 Auflösungsversuche

Ein 10- bis 20facher Überschuß an  $\alpha$ -MnS wurde im Lösegefäß mit 70 bis 100 ml Lösungsmittel *L* versetzt und mit einem Gasstrom ( $H_2S$  oder  $H_2S-N_2$ -Mischung) kontinuierlich umgewälzt. Um Verdampfung oder Kondensation zu vermeiden, wurde das Gas zuvor durch Waschflaschen mit 3*M* NaClO<sub>4</sub> geleitet und so auf den passenden Dampfdruck gebracht. Die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration wurde bis zur Konstanz von  $E_A$  laufend verfolgt. Die Hauptreaktion war meist nach 24—48 Stdn. vorüber, bis zur endgültigen Gleichgewichtseinstellung dauerte es aber mindestens 8—10 Tage. Nach der letzten EMK-Messung wurde die klare Lösung *S* aus dem Meßteil der Löseapparatur abpipettiert und  $[Mn^{II}]_{total}$  komplexometrisch<sup>18</sup> mit Triäthanolamin als Maskierungsreagens oder gravimetrisch als Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestimmt. Das Elektrodensystem wurde geeicht und der restliche Bodenkörper mit weiteren 70—100 ml des vorher verwendeten Lösungsmittels umgesetzt. Es zeigte sich, daß die  $*Kps_0$ -Werte erst beim zweiten bis dritten Ansatz (mit gleichem *H*) konstant wurden. Offenbar enthielt das Präparat Anteile unterschiedlicher Löslichkeit (Teilchengröße). Da sich  $*Kps_0$  auf den bei 25° C unlöslichsten, stabilen Bodenkörper beziehen soll, wurden die übrigens nicht reproduzierbaren Ergebnisse des ersten bzw. des ersten und zweiten Versuches verworfen. MnS-Präparate, die mit Lösungen *S* im Gleichgewicht gewesen waren, wurden isoliert und röntgenographisch untersucht. Die Röntgendiagramme zeigten nur die nach ASTM 6-0518 für  $\alpha$ -MnS charakteristischen Reflexe.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Die Löslichkeitskonstante von $\alpha$ -MnS

In Abb. 1 wurden sämtliche Werte von  $\lg [Mn^{II}]_{tot} \cdot p_{H_2S}$  gegen  $\lg h$  aufgetragen. Die experimentellen Daten zeigen mit hoher statistischer Sicherheit eine lineare Regression. Die Neigung der Geraden ergibt sich zu  $1,94 \pm 0,08$  (Vertrauensbereich 95%); das ist eine gute Bestätigung für die nach Gl. (1a) postulierte Stöchiometrie der MnS-Auflösung. Als Mittelwert für die Löslichkeitskonstante wurde gefunden:

$$\lg *Kps_0 = 7,27 \pm 0,10 \quad [25^\circ \text{C}, I = 3M (\text{Na})\text{ClO}_4].$$

Die Fehlergrenze entspricht der doppelten Standardabweichung, damit lagen alle Einzelergebnisse innerhalb des angegebenen Intervalles.

#### 3.2 Die Säurekonstante $Kp_1$ von $H_2S$

Theoretisch könnten aus den experimentellen Daten *b*, *H*, *h* und  $p_{H_2S}$  die Säurekonstanten von  $H_2S$ ,  $Kp_1$  und  $Kp_0$  sowie  $K_w$  nach Gl. (12a) berechnet werden. Praktisch ist die Anwendung von Gl. (12a) durch den Absolutwert von  $p_{H_2S}$  und die Meßgenauigkeit von *b* und *H* begrenzt.

<sup>18</sup> R. Pribil, Komplexometrie, Bd. I, Leipzig 1960.

Bei  $p_{\text{H}_2\text{S}} \geq 0,1$  atm erwiesen sich folgende Näherungen von Gl. (12a) als sinnvoll:

für  $H \leq 20$  mM

$$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{tot}} = b = \frac{1}{2} (H + Kp_1 \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot h^{-1}) \quad (12b)$$

für  $H \geq 50$  mM

$$[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{tot}} = b = \frac{1}{2} H \quad (12c)$$

Man kann also  $Kp_1$  mit allerdings mäßiger Genauigkeit aus Gl. (12b) berechnen. In Tab. 1 ist eine Reihe repräsentativer Ergebnisse zusammengestellt.

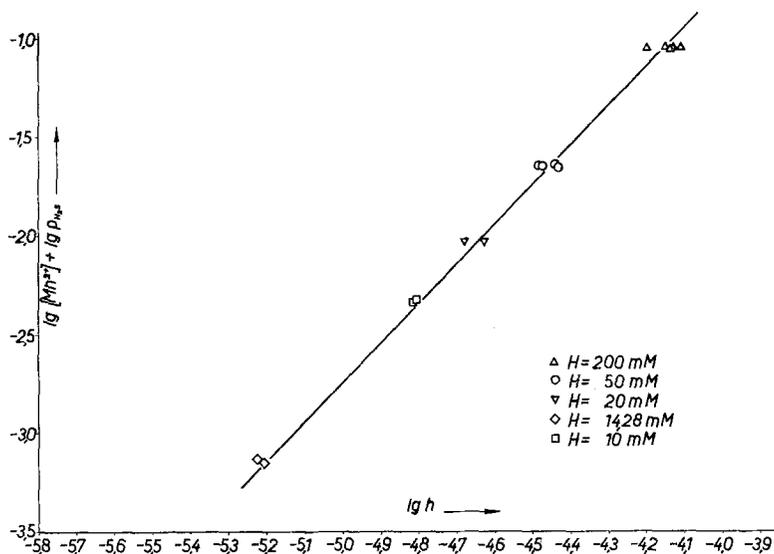


Abb. 1. Löslichkeit von  $\alpha$ -MnS: Die eingezeichnete Gerade entspricht der Gleichung

$$\lg [\text{Mn}^{2+}] \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \lg [\text{H}^+] + 7,27$$

Der so gefundene Mittelwert der ersten Säurekonstante von  $\text{H}_2\text{S}$

$$\lg Kp_1 = -8,0 \pm 0,4 \quad [25^\circ \text{C}, I = 3 \text{ M} (\text{Na})\text{ClO}_4]$$

stimmt gut mit dem aus bekannten Daten<sup>2, 13</sup> (s. Gl. 9) abgeschätzten überein. Zum Vergleich der analytisch gefundenen  $\text{Mn}(\text{II})$ -Konzentration  $[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{tot}}$  mit dem nach Gl. (12b) und Gl. (12c) berechneten  $b$  wurde der Quotient  $([\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{tot}} - b)/[\text{Mn}^{\text{II}}]_{\text{tot}}$  (Gl. 7) gebildet. Dieser hatte bei den insgesamt 16 Versuchen 5mal positives und 5mal negatives Vorzeichen und einen durchschnittlichen Wert von  $\pm 0,01$ . Ein Hinweis auf die Bildung von  $\text{Mn}(\text{II})$ -thio- oder -hydroxo-Komplexen wurde daher im untersuchten Konzentrationsbereich nicht gefunden.

Tabelle 1. Bestimmung von  $*Kps_0$  und  $Kp_1$  ( $H$ ,  $[Mn^{II}]_{\text{total}}$  und  $b$  in mM,  $p_{H_2S}$  in atm)

$H$	$p_{H_2S}$	$[Mn^{II}]_{\text{tot}}$	$b$	$\lg h$	$\lg *Kps_0$	$\lg Kp_1$
14,285	0,1011	7,329	7,228	5,22 <sub>7</sub>	7,32	— 7,6 <sub>6</sub>
14,285	0,0974	7,270	7,221	5,20 <sub>8</sub>	7,27	— 7,7 <sub>9</sub>
10,000	0,9036	5,088	5,296	4,81 <sub>6</sub>	7,29	— 8,5 <sub>3</sub>
10,000	0,9027	5,272	5,289	4,80 <sub>5</sub>	7,29	— 8,0 <sub>3</sub>
10,000	0,9079	5,248	5,293	4,81 <sub>0</sub>	7,30	— 8,0 <sub>8</sub>
20,000	0,9105	10,18	10,22	4,68 <sub>1</sub>	7,33	— 8,0 <sub>5</sub>
20,000	0,9124	10,28	10,20	4,63 <sub>4</sub>	7,24	— 7,8 <sub>7</sub>
50,000	0,9116	24,86	25,00	4,48 <sub>7</sub>	7,33	—
50,000	0,9039	25,43	25,00	4,44 <sub>1</sub>	7,24	—

## 4. Diskussion

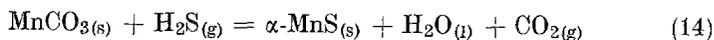
4.1 Die thermodynamische Bedeutung von  $*Kps_0$ 

$\lg *Kps_0$  kann nicht unmittelbar mit  $\lg T^*Kps_0$  verglichen werden. Nach den bisherigen Erfahrungen<sup>19</sup> ist  $\lg *Kps_0$  ( $I = 3M$ ) um 0,3 bis 1 Einheiten größer als  $\lg T^*Kps_0$ . Da Gl. (2) auf jedes beliebige Ionenmedium übertragbar ist, erhält man mit  $\lg *Kps_0 = 7,27 \pm 0,10$

$$\Delta G^0_{Mn^{2+}_{(aq)}} = -53,96 \pm 0,34 \quad [25^\circ C, 3M (Na)ClO_4]$$

$$E^0_{Mn/Mn^{2+}_{(aq)}} = 1170 \pm 7 \quad [25^\circ C, 3M (Na)ClO_4, mV]$$

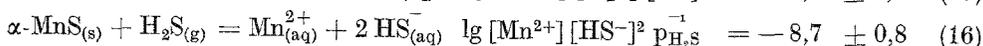
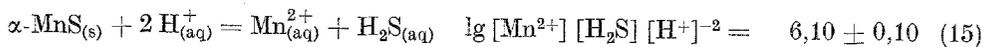
Kennt man die Löslichkeitskonstanten von anderen Mn-Verbindungen wie  $MnCO_3$  oder  $Mn(OH)_2$  beim gleichen Ionenmedium, so kann man die freie Enthalpie verschiedener Reaktionen unmittelbar berechnen, z. B.



$$\Delta G_{14} = 1,364 [\lg *Kps_0 (MnS) - \lg *Kps_0 (MnCO_3) + \lg p^0_{H_2O}/p^I_{H_2O}]$$

4.2 Weitere Löslichkeitskonstanten von  $\alpha$ -MnS

Aus  $\lg *Kps_0$ ,  $\lg Kp_{12}$  und  $\lg Kp_1$  erhält man ferner die Gleichgewichtskonstanten  $[25^\circ C, I = 3M (Na)ClO_4]$  der Reaktionen:



Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Schwarz-Bergkampff und Herrn Prof. Dr. P. Schindler (Bern) für wertvolle Diskussionen und den Herren Dr. G. Fanning (Leoben) und Dr. R. Grauer (Bern) für die Hilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen. Dem Österreichischen Forschungsrat sei für die finanzielle Unterstützung bestens gedankt (Forschungsvorhaben Nr. 329).

<sup>19</sup> H. Gamsjäger und P. Schindler, *Chimia* [Aarau] **20**, 448 (1966).