

16. Über die Bildungsenergie und Löslichkeit von Eisen(II)-sulfid

von W. D. Treadwell und O. Gubeli.
(2. I. 41.)

Die genaue Bestimmung der Löslichkeit eines Salzes ist häufig wegen mangelhafter Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes und wegen Veränderung des Bodenkörpers durch Alterung nicht möglich. In solchen Fällen kann nur eine von den besondern Arbeitsbedingungen abhängige und meist nicht sehr genau reproduzierbare Löslichkeit ermittelt werden.

Da die Löslichkeit eines Salzes mit seiner Gitterenergie in einfacherem Zusammenhang steht¹⁾, dürfen wir erwarten, dass sich in gewissen Fällen aus der Löslichkeit eines Bodenkörpers interessante Schlüsse über seinen Feinbau ableiten lassen.

Die Löslichkeit eines Bodenkörpers kann bekanntlich durch Kornvergrösserung eine Verminderung erfahren. Sofern sich die damit verbundene Oberflächenverminderung bei konstanter Oberflächenspannung und ohne Änderung der chemischen Konstitution vollzieht, so wird sie nur eine geringfügige Löslichkeitsverminderung bewirken können. So ist z. B. beim Übergang von kolloid-dispersem Silberchlorid in die grob-disperse Form nur ein Rückgang der anfänglichen Löslichkeit auf die Hälfte zu erwarten²⁾.

Schätzen wir die Oberflächenspannung von gefällttem Ferrosulfid auf etwa 200 Dyn pro cm und denken uns den anfänglichen Niederschlag als würfelförmige Teilchen von 10^{-6} cm Durchmesser, so kann beim Übergang des Niederschlages in analoge Teilchen vom 10-fachen Durchmesser infolge der Oberflächenschrumpfung die Energie pro Mol um höchstens 300—500 kcal. abnehmen. Zu dieser Überschlagsrechnung passt in der Grössenordnung ein Befund von *Kruyt* und *van der Spek*³⁾ über die Flockung des lyophoben Eisen(III)-oxydsols. Die Autoren konnten hierbei eine Flockungswärme von 320 kcal. pro Mol beobachten. Man wird daher nicht stark fehlgehen, wenn man annimmt, dass bei der Auflockung von hochdispersen Schwermetall-sulfiden die Löslichkeit infolge der Oberflächenschrumpfung um etwa das 1,7- bis 2,3-fache vermindert werden kann ($4,573 \cdot T \log 1,7 = 310$ kcal.; $4,573 \cdot T \log 2,3 = 500$ kcal.).

Bei der raschen Fällung von Salzen aus wässriger Lösung ist damit zu rechnen, dass durch Einschlüsse von Hydratwasser, Ein-

¹⁾ Vgl. W. D. Treadwell und A. Ammann, Helv. **21**, 1249 (1938).

²⁾ W. D. Treadwell und M. Blumenthal, Helv. **6**, 513 (1923).

³⁾ Koll. Z. **24**, 145 (1919).

lagerung von Fremdionen und Verlagerung der eigenen Ionen in den Zwischengitterraum, Gitterstörungen vorkommen, welche zu beträchtlichen Änderungen der normalen Löslichkeit Anlass geben können.

Schon wenige Promille Fremdstoff müssen so die Gitterenergie eines Salzes um ein bis mehrere Prozente vermindern können¹⁾. Wenn daher zur feinen Verteilung eines Niederschlages noch eine vermehrte Gitterstörung hinzukommt, so kann sich dadurch unter Umständen seine Löslichkeit bis über das 10-fache erhöhen.

Alterungsvorgänge, welche tiefer greifende chemische Änderungen in einem Niederschlag hervorrufen (Anhydrisierung, Polymerisation), können zu einer Vermehrung der Gitterenergie um mehrere kgeal. Anlass geben, wodurch die Löslichkeit um einige Zehnerpotenzen vermindert werden kann.

Dem Übergang von Metallhydraten (und Metallsulfhydraten) in die anhydrischen Formen stehen sehr verschieden grosse, meist gestufte Reaktionswiderstände entgegen, so dass es oft schwer hält, den chemischen Zustand des Bodenkörpers bei einer bestimmten Löslichkeit desselben genau zu definieren. Durch kolloiddisperse Auflösung eines hochpolymeren Niederschlages kann eine zu hohe ionogene Löslichkeit vorgetäuscht werden.

Wenn nun direkte Löslichkeitsbestimmungen auf Schwierigkeiten der oben genannten Art stossen, so können gelegentlich indirekte Methoden, welche aus thermodynamischen Gleichgewichten abgeleitet sind, eine willkommene Kontrolle liefern. Sofern die Berechnung genau genug geführt werden kann, lassen sich beim Vergleich mit den direkt gewonnenen Ergebnissen wertvolle Schlüsse über die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes oder die Konstitution des Bodenkörpers ziehen.

Eine solche thermodynamische Methode soll im Folgenden kurz beschrieben und zur Kontrolle der experimentell gefundenen Löslichkeit des Eisen(II)-sulfids verwendet werden. An einigen Metall-sulfiden lässt sich nach unsrern Erfahrungen das Gleichgewicht mit Wasserstoff bis herab zu Temperaturen wenig über 200°C noch recht genau bestimmen. Für ein zweiwertiges Metall M entspricht dies der Reaktion:



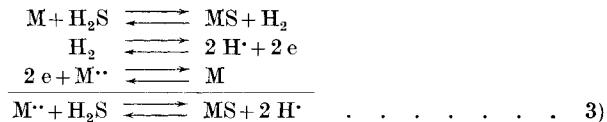
mit der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_1 = \frac{(H_2)}{(H_1 S)} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad 2)$$

Um daraus die Fällung von MS in wässriger Lösung zu erhalten, kombinieren wir Gleichung 1) mit den Potentialen der Wasserstoff-

¹⁾ Vgl. hierzu die Betrachtungen von Wagner und Schottky z. B. in W. Jost, Die Chem. Reaktion, Fehlordnung in reinen Substanzen, S. 44ff.

elektrode und der Elektrode des zweiwertigen Metalles M wie folgt:



Wir bilden also 1 Mol MS, indem wir M in molarer Ionenlösung ionisieren, dann M^\cdot bis zur Sättigungskonzentration verdünnen und nun mit 1 Mol H_2S zu MS umsetzen. Hierbei steht der Schwefelwasserstoff in der wässrigen Lösung in der Konzentration $L_{\text{H}_2\text{S}}$ (Löslichkeit in Molen pro Liter bei 1 Atm. Gasdruck) zur Verfügung. Die gebildeten H^\cdot -Ionen werden nun bis zur molaren Konzentration komprimiert und an einer reversiblen Wasserstoffelektrode zu 1 Mol H_2 von Atmosphärendruck umgesetzt.

Bezeichnen wir die Bildungsenergie von MS nach Gleichung 1) mit A_1^0 und die Ionisierungsenergie von M in ionenmolarer Lösung (Normalpotential) mit A_M^0 , so besteht nach 3) die einfache Beziehung:

$$A_M^0 - (A_1^0 + RT \cdot \ln L_{\text{H}_2\text{S}}) = RT \cdot \ln \frac{(\text{M}^\cdot)(\text{H}_2\text{S})}{(\text{H}^\cdot)^2} = RT \cdot \ln K_2 \quad . . . \quad 4)$$

Durch Multiplikation des vor dem Logarithmus stehenden Ausdrückes mit den beiden Konstanten des Schwefelwasserstoffs erhalten wir das Löslichkeitsprodukt von MS:

$$\frac{(\text{M}^\cdot)(\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}^\cdot)(\text{HS}') \cdot (\text{H}^\cdot)(\text{S}'')}{(\text{H}^\cdot)^2 \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{HS}')} = (\text{M}^\cdot)(\text{S}'') \quad \quad 5)$$

Da es jedoch kaum möglich ist, die Löslichkeitsprodukte der Schwermetallsulfide direkt zu messen, so erscheint es weit zweckmässiger, die Gültigkeit von Gleichung 4) zu prüfen, in welcher alle Glieder einzeln gut bestimmt werden können.

Schon vor längerer Zeit haben Bruner und Zawadski¹⁾ für eine Reihe von Schwermetallsulfiden durch das Studium der Sulfidfällungen im Sinne der Gleichung:



die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten:

$$K_2 = \frac{(\text{M}^\cdot)(\text{H}_2\text{S})}{(\text{H}^\cdot)^2} \quad \quad 7)$$

bestimmt. Mit Eisen(II)-sulfid führten die Autoren drei Messreihen aus. Bei der ersten wurde eine verdünnte Lösung von Mohr'schem Salz mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei ein kleiner Teil des Eisen(II)-ions als Eisen(II)-sulfid gefällt wird. Dieser Versuch ergab die Konstante K_2 im stark saueren Gebiet zu $2,8 \times 10^3$ (25°C). Die zweite Versuchsreihe wurde mit einer Eisen(II)-sulfatlösung ausgeführt, welche mit Natriumacetat gepuffert war. Hierbei wurde für K_2 ein merklich grösserer Wert, nämlich $8,3 \times 10^3$ (25°C) ge-

¹⁾ Z. anorg. Ch. 65, 136 (1910).

funden. In der dritten Versuchsreihe wurde frisch gefälltes Eisen(II)-sulfid teilweise in mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure gelöst, wobei die Konstante $K_2 = 4,0 \times 10^3$ (25° C) erhalten wurde.

In unserem Laboratorium hat *H. Wild* mit 0,01-m. FeSO_4 einige Kontrollbestimmungen ausgeführt. In einer von *O. Gübeli* entwickelten Apparatur wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Als Sättigungsgefäß diente ein auf konstanter Temperatur gehaltener 2-Literkolben mit eingeschliffenen Zuleitungen für den Schwefelwasserstoff und eine Bürette, welche je nach Bedarf mit 0,1-n. NaOH oder 0,1-n. H_2SO_4 beschickt wurde. Ebenfalls mit Schliff war außerdem ein Jenaer Tauchfilter in den Kolben eingesetzt, durch welches Proben der Lösung mit Hilfe des herrschenden Schwefelwasserstoffdruckes in eine angeschlossene Messbürette herausgenommen werden konnten. Mit Hilfe der aufgesetzten Bürette wurde der Säuregehalt der Lösung nach Bedarf verändert. Zur Fällung diente Schwefelwasserstoff, welcher aus reinstem Natriumsulfid entwickelt und zur Begünstigung der Fällung mit Hilfe einer Umlaufpumpe dauernd durch die Lösung zirkuliert wurde.

Zur Analyse der entnommenen Flüssigkeitsproben wurde die Acidität kolorimetrisch ermittelt und nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs das Eisen(II)-ion bestimmt, indem die Lösung durch ein Filter von elektrolytisch erzeugten Cadmiumflittern gegossen und hierauf mit 0,01-n. Permanganat titriert wurde. Die Konzentration des Schwefelwasserstoffs wurde mit Benützung der Löslichkeitsdaten von *L. W. Winkler*¹⁾ unter Berücksichtigung des herrschenden Barometerdruckes und der Temperatur berechnet. In der folgenden Tabelle 1 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 1.

Dauer in St.	Temp.	$(\text{Fe}^{++}) \times 10^3$	(H_2S)	p_{H}	$K_2 = \frac{(\text{Fe}^{++})(\text{H}_2\text{S})}{(\text{H}^+)^2}$	Bemerkungen
1	16,0	9,05	0,132	3,30	$4,78 \times 10^3$	Von der sauren Seite durch Zusatz von NaOH eingestellt.
12	17,0	8,40	0,132	3,40	$5,25 \times 10^3$	
48	14,0	7,35	0,141	3,54	$1,20 \times 10^3$	
14	15,0	7,25	0,137	3,15	$1,97 \times 10^3$	Von der alkalischen Seite durch Zusatz von H_2SO_4 eingestellt
18	14,0	8,00	0,141	3,05	$1,42 \times 10^3$	

Bruner und *Zawadski* finden besonders in der essigsauern Lösung etwas höhere K_2 -Werte. Vielleicht ist dies auf eine schwache Komplexbildung durch das Acetation zurückzuführen.

¹⁾ Löslichkeit von H_2S in Molen/Lt.: bei 0° : 0,2045; bei 25° : 0,098; bei 40° : 0,068.

Der in reiner Sulfatlösung gemessene Wert liegt nur wenig höher als unsere Daten. Die uns am sichersten scheinenden Werte, welche wir zu den folgenden Betrachtungen benützen wollen, sind:

$$K_2(25^\circ) = 2,8 \times 10^3; K_2(14^\circ) = 1,3 \times 10^3$$

Da sich das Sättigungsgleichgewicht nur langsam einstellt, könnte bei der Titration von Eisen(II)-ion mit Natriumsulfid die Reaktionsenergie nicht voll ausgenützt werden. Um eine rasche Umsetzung mit dem zugesetzten Natriumsulfid zu erreichen, müsste die Lösung mindestens bis $p_H = 6$ neutralisiert werden. In diesem Aciditätsbereich ist dann aber bereits mit einer raschen Luftoxydation des Eisen(II)-ions und einer Mitfällung von Hydroxyd zu rechnen, so dass eine Sulfidtitration des Eisen(II)-ions nicht in Frage kommt. H. Wild hat obige Schlussfolgerung bei Titrationen von 0,01-m. $FeSO_4$, welche mit Urotropin auf $p_H = 5$ bis 6,5 gepuffert waren und dann mit 0,01-m. Na_2S elektrometrisch titriert wurden, bestätigen können. Weitere Angaben hierüber sollen in anderem Zusammenhange erfolgen.

Bei der Bestimmung des Sulfid-Wasserstoffgleichgewichtes nach 1) war zu prüfen, ob das Eisen und sein Sulfid bei den Reduktionen mit Wasserstoff in derselben Modifikation vorliegen wie bei Zimmertemperatur, bei welcher sowohl das Normalpotential des Eisens als auch die Löslichkeit des Eisensulfids benützt werden.

Wir dehnten unsere Messungen von Gleichgewicht 1) bis zu $700^\circ C$ aus, blieben also weit unterhalb vom Curie-punkt des Eisens ($769^\circ C$):

Reines Eisen(II)-sulfid zeigt nach R. Loebe und E. Becker¹⁾ bei $298^\circ C$ einen deutlichen Umwandlungspunkt (Kontraktion bei der Abkühlung). Ferner zeigen Eisen-Eisen(II)-sulfid-Mischkristalle eine weniger deutlich ausgeprägte Umwandlung bei $138^\circ C$, die jedoch beim reinen Sulfid fehlt²⁾.

Über die Wärmetönung der uns interessierenden erstgenannten Umwandlung scheinen keine Angaben vorzuliegen. Offenbar handelt es sich um eine geringe positive Wärmetönung in der Richtung der sinkenden Temperatur. Ihre Vernachlässigung bewirkt, dass die Bildungswärme des Eisen(II)-sulfids bei Zimmertemperatur um einen geringen Betrag zu klein, die Löslichkeit des Eisen(II)-sulfids um einen entsprechenden kleinen Betrag zu gross berechnet wird.

Ein Anhaltspunkt über die Grösse der Umwandlungswärme des Eisen(II)-sulfids in der Gegend von $298^\circ C$ kann weiter unten gegeben werden. Unter Berücksichtigung der calorimetrisch gefundenen Bildungswärme des Eisen(II)-sulfids und derjenigen des Schwefel-

¹⁾ Z. anorg. Ch. **77**, 301 (1912).

²⁾ R. Loebe und E. Becker, I. c.; ferner G. Hägg und I. Sucksdorff, Z. physikal. Ch. [B] **22**, 444 (1933).

wasserstoffs lässt sich aus unsren Gleichgewichtsdaten die Umwandlungswärme des Eisen(II)-sulfids zu ca. 0,44 kgeal. abschätzen.

Schliesslich war noch zu überlegen, ob bei der Reduktion des Eisen(II)-sulfids mit Wasserstoff, gemäss dem Gleichgewicht 1) eine Auflösung des entstehenden Eisens in dem vorhandenen Sulfid, unter Verschiebung des einfachen Gleichgewichtes erfolgt. Dies ist sehr unwahrscheinlich, da sich das Gasgleichgewicht rasch einstellt, während sich das Lösungsgleichgewicht zwischen den festen Phasen des Eisens und Eisen(II)-sulfids, zumal bei den tieferen Temperaturen, nur sehr langsam einzustellen vermag. Um die Einstellung des Gasgleichgewichtes nach 1) möglichst zu begünstigen, wurden die Reduktionsversuche mit grossen Proben (ca. 50 g) von feingekörntem Eisen(II)-sulfid ausgeführt.

Experimentelles.

Zur Messung des Schwefelwasserstoffgleichgewichtes 1) am Eisen(II)-sulfid diente die in Fig. 1 schematisch dargestellte Versuchsanordnung. Sorgfältig gereinigter Wasserstoff wurde mit Hilfe der Umlaufpumpe *U* im Tempo von 0,7—1,0 cm³/Sek. über den Strömungsmesser *S* durch den elektrisch geheizten Reaktionsofen *O* geleitet. Hier durchströmte der Wasserstoff eine lockere Schicht von 50 g feingepulvertem Eisen(II)-sulfid, in dessen Mitte die Temperatur mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen wurde. Durch die 300 cm³ fassende Pipette *P* gelangte das Gas in die Umlaufpumpe zurück.

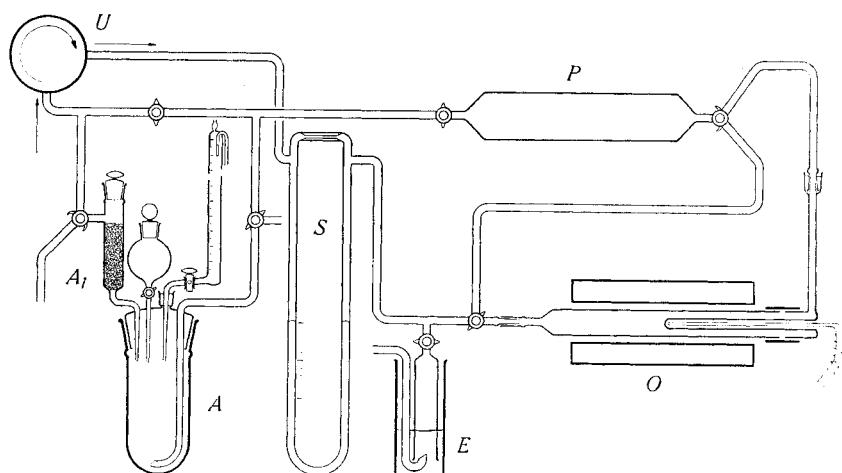


Fig. 1.

Vor und nach dem Reaktionsofen passierten die Gase je ein mit Phosphorpentoxid beschicktes Schiffchen, die in Fig. 1 nicht gezeichnet sind.

Die Verbindung der Apparatenteile wurden durch Normalschliffe hergestellt; einfache Rohrleitungen wurden stets aneinander geschmolzen. Der Anschluss des (in Fig. 1 zu dick gezeichneten) Thermoelementes an das Rohr des Ofens wurde mit Hilfe einer Stahlmanchette mit sorgfältiger Piceindichtung bewerkstelligt. Wiederholte, während der Dauer einer Nacht ausgeführte Kontrollen zeigten, dass die Apparatur vollständig gasdicht war.

Nach der Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Hähne der Apparatur so umgestellt, dass die Gasprobe der Pipette durch das mit $0,01\text{--}0,1\text{-m. CdSO}_4$ beschickte Absorptionsgefäß *A* zirkulierte, bis aller Schwefelwasserstoff als Cadmiumsulfid gebunden war. Hierbei wurde das Tempo des Gasstromes auf ca. $0,5 \text{ cm}^3/\text{Sek.}$ vermindert. Nun wurde aus dem Hahntrichter des Absorptionsgefäßes ein Überschuss von Jodlösung und ausgekochte Chlorwasserstoffsäure zur Freisetzung des Schwefelwasserstoffs zugesetzt, worauf der verbliebene Überschuss an Jod mit auf die ursprüngliche Jodlösung eingestelltem Thiosulfat titriert wurde. Je nach den Mengen des zu erwartenden Schwefelwasserstoffs wurde mit $10^{-2}\text{--}10^{-4}\text{-n. Jod}$ und entsprechend verdünntem Thiosulfat gearbeitet. Die Jodlösung wurde jeweils in 3—10-fachem Überschuss zugesetzt.

Das Volumen der Pipette *P* mit den Zuleitungen, welche das Gas für die Titration lieferten, wurde mit Hilfe einer Kohlendioxydfüllung und Titration derselben mit Barytwasser ausgemessen.

Die Ableitung aus dem Absorptionsgefäß *A* führte durch ein mit Kaliumjodid beschicktes Absorptionsrohr *A*₁, welches dazu diente, Spuren von verdampfendem Jod zurückzuhalten. Vor einer Titration wurden die in *A*₁ absorbierten Jodspuren in das Titrationsgefäß hinuntergespült. Um bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs möglichst wenig Feuchtigkeit in die Apparatur gelangen zu lassen, wurden Absorption und Titration bei 0° C ausgeführt.

Zur Titration der konz. Lösungen diente Stärke als Indikator, bei den verdünntesten Lösungen wurde α -Naphthoflavon nach dem Rezept von *J. F. Reith*¹⁾ verwendet, wobei dann auch die Thiosulfatlösung mit diesem Indikator gegen die Jodlösung eingestellt wurde.

Die Umlaufpumpe *U* war eine elektromagnetisch betriebene Glaskolbenpumpe mit einem Satz von vier Kugelventilen zur Gleichrichtung des Gasstromes²⁾. Das oscillierende magnetische Feld, welches den Pumpenkolben (ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Eisenkern) hin und her bewegte, wurde durch einen Synchronmotor geschaltet, wodurch ein vollkommen gleichmässiger Umlauf des Gases erzielt wurde³⁾.

¹⁾ Pharm. Weekblad **65**, 1097 (1929); siehe auch *I. M. Kolthoff*, Massanalyse II, S. 367 (1931).

²⁾ Analog dem in Helv. **22**, 473 (1939) beschriebenen Modell.

³⁾ Nähere Einzelheiten werden in der Diss. von *O. Gübeli* beschrieben.

Der zu unsern Versuchen verwendete Wasserstoff wurde zur vollständigen Befreiung von Sauerstoff bei 600° C über Kupferspäne und bei 500° C über Platinasbest geleitet. Hierauf wurde das Gas durch das Eudiometer *E* in die Apparatur eingefüllt.

Das zu den Versuchen verwendete Eisen(II)-sulfid wurde durch Überleiten von Schwefeldämpfen über reinstes Eisenpulver hergestellt. Die Analyse ergab im Mittel aus drei Bestimmungen: 63,42 % Fe (Sollwert 63,55 %) und 36,33 % S (Sollwert 36,45 %). Es war also sicher kein Überschuss von Schwefel in dem Präparat vorhanden. Die endgültigen Bestimmungen wurden mit einem schwach vorreduzierten Eisen(II)-sulfidpräparat ausgeführt, um sicher zu sein, dass kein Schwefelwasserstoff aus vorhandenen Spuren freien Schwefels entstehen konnte.

Die gefundenen Schwefelwasserstoffdrucke des Gleichgewichtes:



bei einem Wasserstoffdruck von 720 mm Hg nebst den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	Temperatur in ° C	P _{H₂S} in mm Hg	log $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}} = \log K_1$	
			a	b
1	250	$6,60 \times 10^{-4}$	6,038	6,095
2	300	$3,03 \times 10^{-3}$	5,376	5,400
3	350	$7,38 \times 10^{-3}$	4,989	4,980
4	400	$3,60 \times 10^{-2}$	4,301	4,300
5	450	$7,27 \times 10^{-2}$	3,996	3,992
6	500	$1,85 \times 10^{-1}$	3,591	3,600
7	550	$3,15 \times 10^{-1}$	3,359	3,314
8	600	$6,91 \times 10^{-1}$	3,024	3,112
9	650	0,943	2,883	2,880
10	700	1,455	2,694	2,688

Die Gleichgewichte wurden mit zwei Apparaturen bestimmt, wobei die eine Anodnung für die ungerade bezifferten Versuche, die andere Anodnung für die geradzahligen Versuche gedient hat. Unter *a* und *b* sind die Resultate von Parallelversuchen angeführt, die zeigen, dass die Gleichgewichte genau reproduzierbar waren.

Frühere Bestimmungen desselben Gleichgewichtes sind von *K. Jellinek* und *J. Zakowski*¹⁾ mitgeteilt worden. Die Autoren haben nach dem Strömungsverfahren, im Temperaturgebiet von 723 bis 1100° C gemessen, wobei zur Bestimmung der Konstanten auf die

¹⁾ Z. anorg. Ch. 142, 1 (1925).

Strömungsgeschwindigkeit Null extrapoliert wurde. Nach demselben Verfahren haben *E. V. Britzke* und *A. F. Kapustinsky*¹⁾ im Temperaturbereich von 723—994° C gemessen. In Tabelle 3 sind die von den genannten Autoren erhaltenen Gleichgewichtskonstanten den Daten aus unserer Gleichung 8) gegenübergestellt.

Tabelle 3.

Temp. ° C	$\log K_1 = \log (H_2)/(H_2S)$		
	Jellinek und Zakowski	Britzke und Kapustinsky	$\log K_1$ nach Gl. 8)
723		2,0969	2,513
730	2,495		2,484
800		1,9208	2,228
897		1,7328	1,923
910	2,155		1,886
994		1,4318	1,665
1100	1,886		1,425

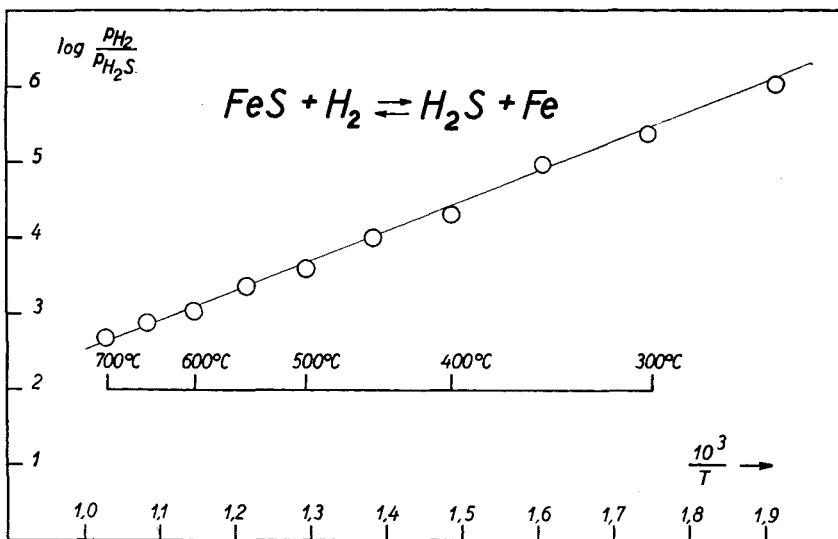


Fig. 2.

In Figur 2 sind die Werte von $\log K_1$ graphisch dargestellt, wobei jeweils zu einem Punkt der Geraden das Mittel der Werte a und b verwendet wurde. Für die erhaltene Gerade, welche die Beobachtungen gut darstellt, ergibt sich die Gleichung:

$$\log K_1 = \log \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} = \frac{18050}{4,573 \cdot T} - 1,45 \quad \dots \dots \dots \quad 8)$$

¹⁾ Z. anorg. Ch. 194, 332 (1930).

Hieraus folgt:

$$A_1^0 = 18050 - 1,45 \cdot 4,573 \cdot T$$

$$A_1^0 (25^\circ C) = 16074 \text{ cal}$$

Lewis-Randall¹⁾ geben das Normalpotential des Eisens gegenüber Eisen(II)-ion zu 0,441 Volt an, woraus:

$$A_{Fe^{++}}^0 = 0,441 \cdot 46148 = 20351 \text{ cal.}$$

Ferner ist:

$$\begin{aligned} RT \ln L_{H_2S} (25^\circ C) &= 4,573 \cdot 298 \cdot \log 0,098^2 \\ &\approx 1375 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Nun erhält man nach 4):

$$\log K_2 = \frac{A_{Fe^{++}}^0 - A_1^0 - 1375}{4,573 \cdot T} = 2,130 (25^\circ C)$$

und

$$K_2 = 1,35 \times 10^2 (25^\circ C) \quad \quad 9)$$

Korrektur für die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs und die Umwandlungswärme des Eisen(II)-sulfids bei 298° C.

Sofern bei den Versuchen von Tabelle 1 der entstehende Schwefelwasserstoff teilweise in seine Elemente zerfiele, so dürfte natürlich nur der undissozierte Anteil in Rechnung gesetzt werden. Preuner und Schupp³⁾ stellen die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs nach:



durch den folgenden Nernst'schen Ansatz dar:

$$\log K_p = \log \frac{P_{S_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{H_2S}^2} = - \frac{39400}{4,571 \cdot T} + 1,75 \log T + 3 \quad \quad 10)$$

Bei den Versuchen von Tabelle 1 ist nun der Partialdruck des Wasserstoffs praktisch konstant 1 Atm., während der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs bei der höchsten Temperatur von 700° C = 973° K nur 2 Promille des Wasserstoffdruckes erreicht. Wir können daher mit Benützung von 10) näherungsweise schreiben:

$$K_p \cdot P_{H_2S}^2 \sim p_{S_2} \quad \quad 11)$$

Da K_p in dem von uns benützten Temperaturgebiet kleiner als 1 bleibt ($K_p (973^\circ K) = 0,24$), so ist p_{S_2} stets um eine Größenordnung kleiner als p_{H_2S} und es erübrigt sich, bei unsern Versuchen eine Korrektur für die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs anzubringen.

Die Wärmetonung der Reaktion:



¹⁾ Thermodynamik, deutsche Ausgabe S. 392 (1927).

²⁾ Nach den Löslichkeitsdaten von L. W. Winkler, S. 6.

³⁾ Z. physikal. Ch. 68, 129 (1909).

beträgt nach unserer Gleichung 8) 18050 kcal. *Lewis-Randall*¹⁾ geben die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs zu 4760 kcal. an. Für die Bildungswärme des Eisen(II)-sulfids aus Eisen und rhombischem Schwefel fanden *Parravano* und *de Cesaris*²⁾ 23070 \pm 100 kcal. (20° C), der durch die neuere Bestimmung von *H. Zeumer* und *W. Roth*³⁾ von 22800 \pm 100 kcal. (20° C) gestützt wird. Deutlich höher liegt der Wert von *G. Näser*⁴⁾, nämlich 23890 \pm 160 kcal. (20° C). Es scheint uns gerechtfertigt, auch diesen Wert mit zu berücksichtigen und mit dem Mittelwert 23250 kcal. zu rechnen.

Mit den genannten Daten ergibt sich die Wärmetönung der Reaktion 1) zu 23250 — 4760 = 18490, während unsere Gleichung^{'8)} den etwas kleineren Wert von 18050 ergeben hatte. Die Differenz von 440 kcal. könnte als die gesuchte Umwandlungswärme des Eisen(II)-sulfids bei 298° C gedeutet werden. An Stelle von 8) ist daher von 298° C an bis zur Zimmertemperatur die abgeänderte Gleichung:

$$\log K_1 = \log \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} = \frac{18490}{4,573 \cdot T} - 1,62 \quad \dots \dots \dots \quad 12)$$

zu verwenden. Damit berechnet sich nun analog wie oben:

$$\begin{aligned} A_1^0 &= 18490 - 1,62 \cdot 4,573 \cdot T \\ A_1^0 (25^\circ C) &= 16280 \text{ kcal.} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \quad 13)$$

und

$$\log K_2 = \frac{A_{Fe..}^0 - A_1^0 - 1375}{4,573 \cdot T} = 1,976 \text{ (25° C)}$$

woraus

$$K_2 = 0,95 \times 10^2 \quad \dots \dots \dots \quad 14)$$

während bei der direkten Fällung des Eisen(II)-ions mit Schwefelwasserstoff die Löslichkeitskonstanten:

$$K_2 (25^\circ C) = 2,80 \times 10^3 \text{ und } K_2 (14^\circ C) = 1,3 \times 10^3$$

gefunden worden sind.

Die Bildungsenergie des gefällten, flockigen Niederschlages ist danach 1,6—2,0 kcal. kleiner als diejenige des thermisch erzeugten Eisen(II)-sulfids. Von dieser Differenz kann nach den zu Anfang gemachten Bemerkungen nur ein kleiner Anteil auf den grösseren Dispersitätsgrad des gefällten Sulfids zurückgeführt werden. Etwa um 1,3—1,7 kcal. muss die Gitterenergie des gefällten Niederschlages durch Einschluss von Fremdionen und Hydratwasser und durch Fehlordnung der eigenen Ionen vermindert sein. Diese Störung findet nun offenbar in dem flockigen Bau des Niederschlages ihren sichtbaren Ausdruck. Bis zu einem gewissen Grade wird man nun auch

¹⁾ ibid. S. 504. ²⁾ Gazz. **47**, 144 (1917).

³⁾ Z. physikal. Ch. [A] **173**, 372 (1935).

⁴⁾ Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. **16**, 1 (1934).

umgekehrt folgern dürfen, dass beim gefällten Eisen(II)-sulfid der flockige Habitus des Niederschlages eine Gitterstörung zwischen 1 und 2 kcal. anzuzeigen vermag.

Die Entropieänderung von Gleichung 1) ergibt sich aus 12) und 13) für 25° C zu:

$$\frac{U - A}{T} = \frac{18490 - 16280}{298} = 7,42$$

Aus den bekannten Einzelwerten der Entropien:

$$S_{Fe} = 6,50^1); S_{FeS} = 16,10^2); S_{H_2} = 31,23^3); \text{ und } S_{H_2S} = 49,15^4)$$

erhält man die etwas grössere Differenz:

$$S = 6,50 + 49,15 - 31,23 - 16,10 = 8,32$$

Es besteht nun keine Möglichkeit, unsern Wert (7,42) der Differenz 8,32 anzupassen, ohne eine der Wärmetönungen oder unsere Gleichung 12) über die wahrscheinlichen Versuchsfehler hinaus zu ändern. Wir glauben daher, den Ausgleich mit einer Korrektur an den Entropiewerten versuchen zu dürfen. Hier scheint lediglich eine kleine Korrektur an der Entropie des Schwefelwasserstoffs in Frage zu kommen. Um Übereinstimmung mit unserer Differenz der Entropiewerte von 6,81 zu erhalten, schlagen wir vorläufig eine Korrektur des Cross'schen Wertes für die Entropie des Schwefelwasserstoffs von 49,15 auf 48,25 vor.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Neubestimmung des Gleichgewichtes:



nach der Zirkulationsmethode ausgeführt. Die Gleichgewichtsdaten wurden zu einer Bestimmung der Löslichkeitskonstanten $K_1 = (Fe^{..})(H_2S)/(H^..)^2$ des thermisch erzeugten Eisen(II)-sulfids verwendet.

Die Löslichkeitskonstante K_1 wurde an gefälltem Eisen(II)-sulfid bei 14° C bestimmt.

Es wurde ein Wert für die Umwandlungswärme des Eisen(II)-sulfids bei 298° C abgeleitet und zur besseren Anpassung des Cross'schen Entropiewertes von Schwefelwasserstoff an die gemessenen Gleichgewichtswerte eine kleine Korrektur dieses Entropiewertes vorgeschlagen.

Herrn cand. chem. H. Wild möchten wir für seine verständnisvolle und eifrige Mitarbeit bestens danken.

Laboratorium für anorg. Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

¹⁾ K. K. Kelley, U.S. Bureau of Mines Bull. No. 394 (1935).

²⁾ Anderson, Am. Soc. **55**, 476 (1931).

³⁾ Davis und Johnston, Am. Soc. **56**, 1045 (1934).

⁴⁾ Cross, Chem. Phys. **3**, 168 (1935).