

PQ-Q-FQ- 21

03.77.12

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

METODO PARA LA DETERMINACION CALORIMETRICA DEL CALOR DE
SOLUCION DEL SULFURO DE HIDROGENO EN AGUA

A. N. LA GAMMA DE BATISTONI, R. APRILE Y M. A. MOLINARI

JULIO 1977

METODO PARA LA DETERMINACION CALORIMETRICA DEL CALOR DE
SOLUCION DEL SULFURO DE HIDROGENO EN AGUA

POR: A.M. LA GAMMA DE BATISTONI, R. APRILE y M.A. MOLINARI

RESUMEN

Se detalla el método usado para determinar el calor de solución de sulfuro de hidrógeno a 20,7 y 29,8°C, a 1 atmósfera de presión. Se compara con otros datos existentes y se discuten errores de medición.

DIVISION FISICOQUIMICA

JULIO 1977

INTRODUCCION.

En el informe AP/FQ-16 (1976)⁽¹⁾ se mencionan los datos de calor de solución de sulfuro de hidrógeno en agua existentes en la bibliografía, que han sido obtenidos a partir de datos de solubilidad aplicando la ecuación de Van't Hoff, y la no existencia de datos calorimétricos.

En el presente informe se describe la determinación experimental del calor de solución por calorimetría directa a presión atmosférica, a 20,7°C y 29,8°C; el valor obtenido se compara con los ya existentes en la literatura.

Las condiciones para la determinación se han elegido en base a elementos ya existentes en el laboratorio.

Además se relaciona con el calor de solución (ΔH°) calculado con los valores de solubilidad disponibles^(2,3,4) a fin de establecer los errores a esperar en cada caso.

1) EQUIPOS Y MATERIALES.

1.1) Descripción del equipo. (ver Fig. 1 y 2)

E_1 : tubo de entrada de N_2 (6mm).

E_2 : tubo de entrada de SH_2 (6mm).

L_1 : llave de dos vías, (2mm) que permite el paso de SH_2 ó N_2 .

B_1 : burbujeador (30cc de agua).

A : baño termostático, Lauda, tipo GP 515/12, $\pm 0,1^\circ C$ (mantenido a igual temperatura que C).

T_1 : termómetro al $0,1^\circ C$.

E_5 : espiral de circulación del SH_2 para su termostatización (19 espiras de vidrio pyrex de 6mm de diámetro).

B_2 : burbujeador de humectación (25mm de diámetro).

C : recipiente de aislación térmica (termo de vidrio, de boca ancha, capacidad 1,5 litros).

A_1 : agitador de vidrio, giratorio (100 rpm), accionado por motor eléctrico de 1/30 HP con reductor de velocidad y "variac" de regulación.

- D_1 : tubo de vidrio con placa porosa gruesa terminal (6mm).
 T_2 : termómetro Beckmann, menor división $0,01^\circ\text{C}$, con apreciación al $0,005^\circ\text{C}$.
 L_2 : llave de vidrio, de 2mm, que permite la salida del SH_2 ó bien el agregado de H_2SO_4 , cuando se efectúa la determinación del equivalente en agua del calorímetro.
 B_3 : burbujeador (100cc. de OHNa 30%).
 G : tapón de goma.
 M_1 : uniones con tubo de plástico transparente.
 P : cierre con resina epoxi (poxipol transparente 10min).
 F : buje de teflón con anillo "O" de goma ("Asco Gland").

DROGAS

Agua destilada

Solución de ácido sulfúrico (c) δ : 1,84

Solución de hidróxido de sodio 0,025 N, $f = 0,978$

Solución de fenolftaleína

Solución de iodo 0,05 N, $f = 0,9904$

Solución de tiosulfato de sodio 0,05 N, $f = 1,0256$

Sulfuro de hidrógeno gaseoso Matheson, CP 99,5%, principal impureza CO_2 . Tamaño LB (C.N. 0,5 libras).

2) PROCEDIMIENTO.

2.1) Determinación de la constante del calorímetro.

Se agrega al calorímetro C (fig. 1) una masa fija de agua exactamente determinada (no menor de 200g). Se cierra el calorímetro y se agita el agua suavemente con el agitador A_1 (la agitación debe ser uniforme a través de todo el volumen).

Se lee la temperatura en el termómetro T_2 y se representa gráficamente en función del tiempo, hasta que la pendiente de la recta sea constante.

A través de la llave L_2 se agrega un volúmen de SO_4H_2 (c) estimado de Tabla N°1, tal que produzca la elevación de temperatura deseada. Se sigue registrando la variación de temperatura con el tiempo hasta obtener nuevamente una pendiente constante. Se toma muestra de la solución del termo y se titula con $OHNa$ y fenolftaleína como indicador.

A continuación se detalla el cálculo de una experiencia típica.

M : masa de agua: 700g

V : volúmen SO_4H_2 (c): 0,7 ml (aprox.).

V_M : volúmen de muestra de solución de SO_4H_2 : 10 ml.

V_{OHNa} : volumen de $OHNa$: 16,2 ml.

$N_{H_2SO_4}$: normalidad del H_2SO_4 : 0,0397

Q : calor liberado por el H_2SO_4 (valor obtenido por interpolación en Fig. 3 ó Tabla I): 0,3034 Cal/100 g de agua.

Para calcular el ΔT , se ajustan por cuadrados mínimos las rectas de variación de temperatura en función del tiempo, antes y después del salto de temperatura y para un valor de tiempo determinado sobre la Figura N° 4 por el método de igualación de las áreas, se calcula ΔT (0,341°C).

El valor de equivalente en agua (E_q) está dado por la siguiente expresión:

$$E_q = \frac{Q \cdot M}{\Delta T} \quad (1)$$

$$E_q = \frac{0,034 \text{ Cal} \times 700 \text{ g agua}}{100 \text{ g agua} \times 0,341 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$= 0,700 \text{ Cal/}^\circ\text{C}$$

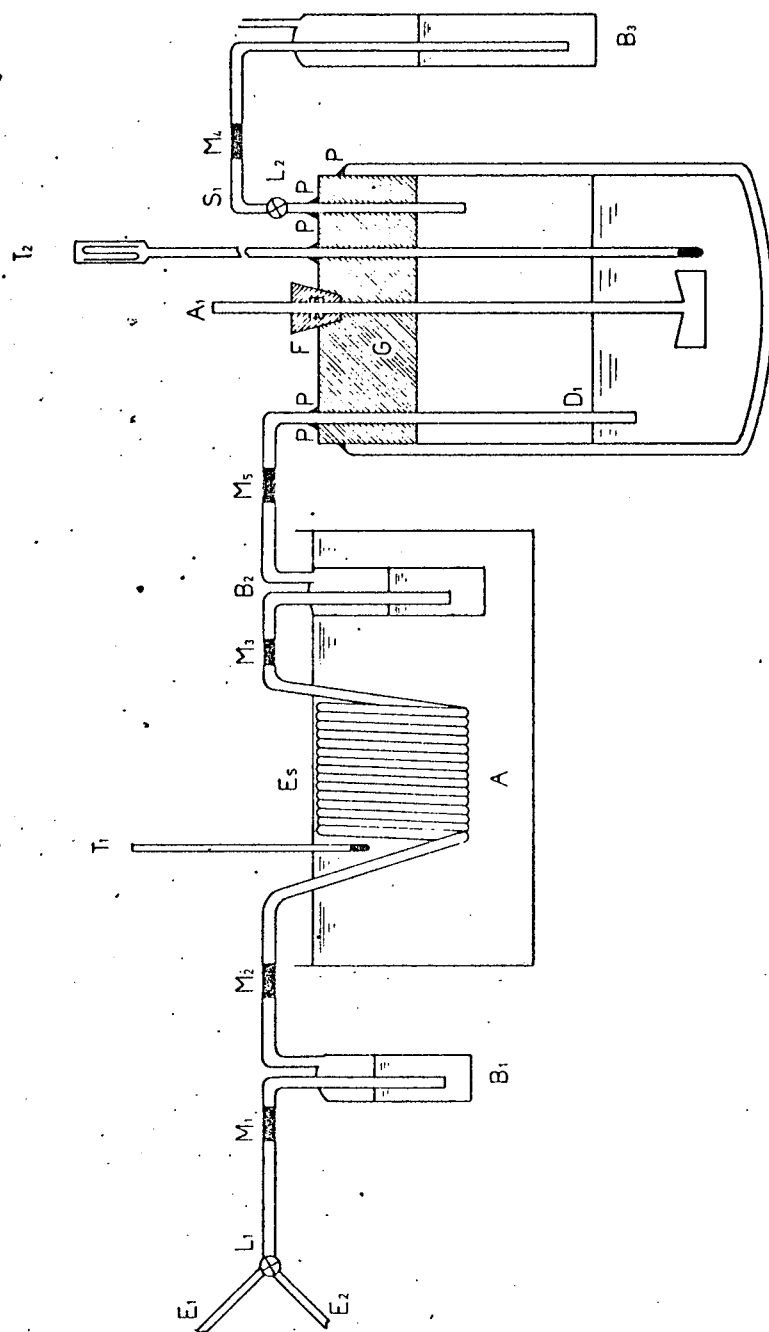


FIG. 1

Esquema del equipo utilizado para la determinación de calor de solución líquido-gas.

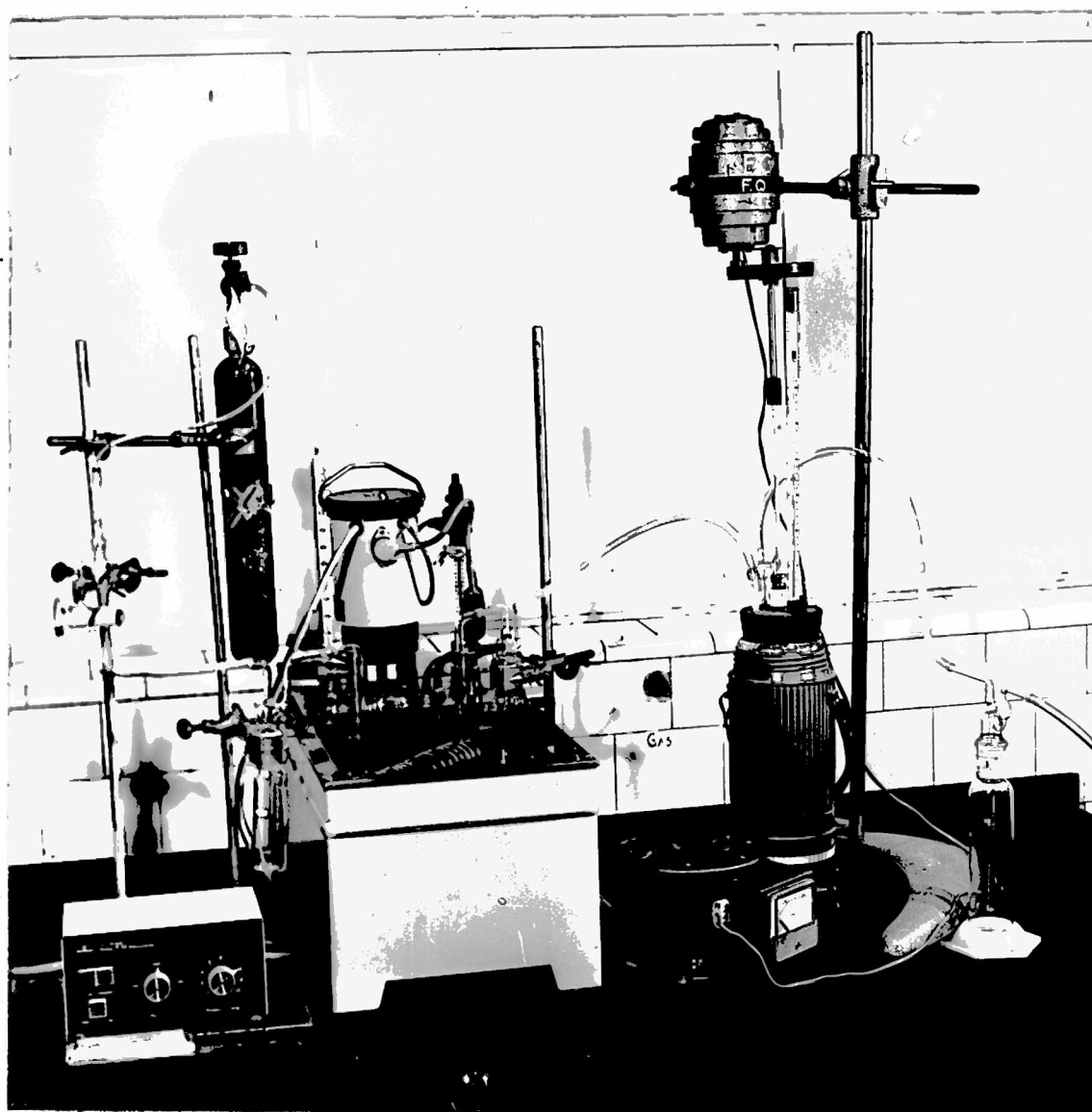


FIG. 2

Aparato utilizado para la determinación del calor de solución.

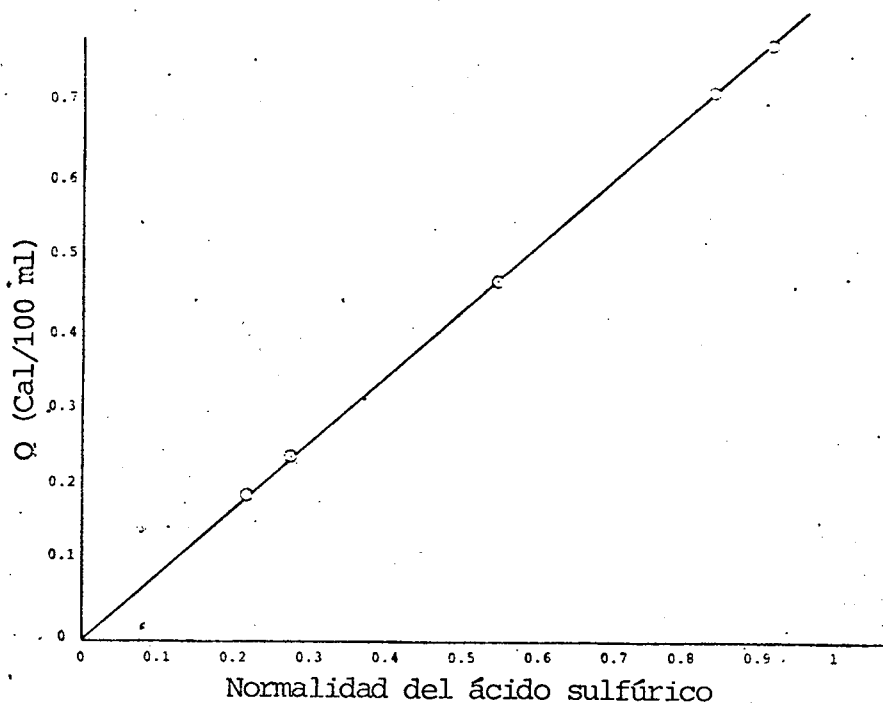


FIG. 3

Calor liberado por adición de ácido sulfúrico a 100 ml de agua en función de la normalidad.

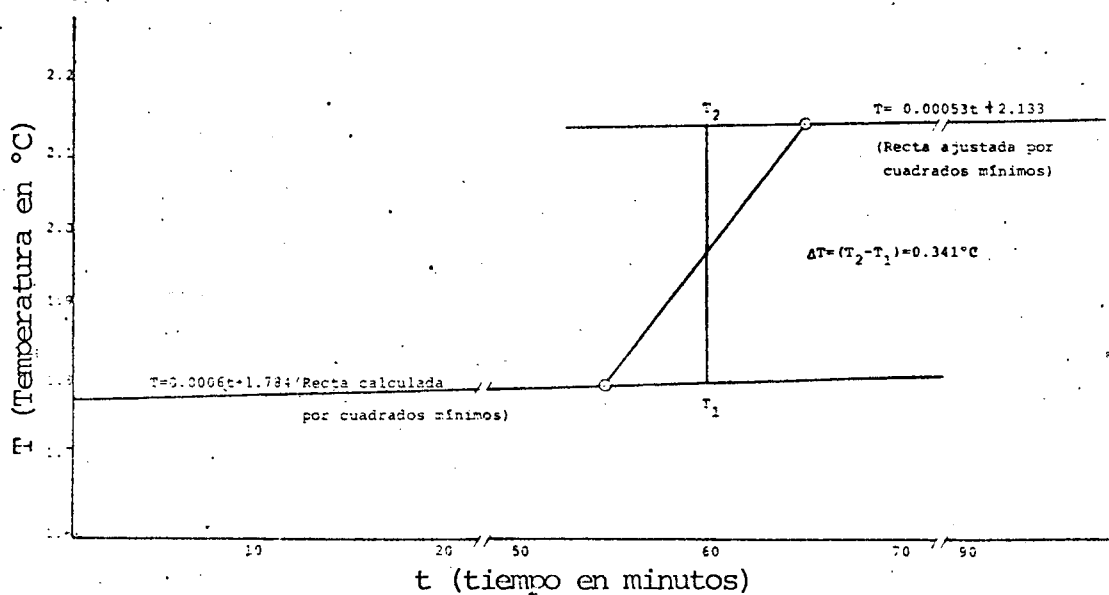


FIG. 4

Curva típica de la variación de la temperatura a través del tiempo en la determinación del equivalente en agua del calorímetro.

TABLA I

Calor liberado por adición de ácido sulfúrico (c) d: 1,84
a 100 ml de agua (6). (Representado en Fig. 3)

Acido agregado ml	Normalidad final de la solución	Calor liberado Cal.
3,0	1,100	0,946
2,5	0,918	0,784
2,3	0,842	0,718
1,5	0,552	0,473
0,75	0,277	0,242
0,6	0,217	0,191

2.2) Resultados obtenidos

Inicialmente se realizaron experiencias con un ΔT mayor (3-4°C) al adoptado finalmente; pero los resultados de calor de solución obtenidos con estos valores se apartaban en más de un 100% de los valores registrados en la bibliografía. También se comprobó que si la experiencia se realizaba con diferentes temperaturas iniciales del agua, los valores de equivalente en agua eran muy diferentes entre sí. Esto podría explicarse en base a la variación del calor específico del agua con la temperatura y el intercambio de calor del recipiente térmico (C) con el medio ambiente. Estos hechos sirvieron de experiencia para que las determinaciones de equivalente en agua se hicieran en condiciones exactamente iguales a las de la determinación de calor de solución. Por lo tanto el ΔT , el tiempo de duración de la experiencia, la temperatura inicial del agua y la velocidad de agitación deben

TABLA II

Valores experimentales del equivalente en agua del calorímetro
($\Delta T \sim 0,3^\circ\text{C}$).

T °C	N ₂ SO ₄ H ₂	Ω Cal/100 ml H ₂ O	ΔT °C	E _q Cal/°C
20,6	0,0284	0,0243	0,236	0,72
20,6	0,0296	0,0254	0,241	0,74
20,5	0,0272	0,0233	0,221	0,74
20,6	0,0344	0,0295	0,251	0,82
20,7	0,0347	0,0298	0,267	0,78
20,8	0,0320	0,0274	0,245	0,78
20,7	0,0397	0,0340	0,341	0,70
20,7	0,0426	0,0365	0,351	0,73

Promedio : 0,75 Cal/°C.

Desviación estandar : 0,04 Cal/°C.

29,8	0,0297	0,0254	0,248	0,72
29,8	0,0369	0,0316	0,321	0,69
29,8	0,0372	0,0319	0,291	0,77
29,8	0,0357	0,0306	0,286	0,75
29,8	0,0354	0,0304	0,293	0,73
29,8	0,0332	0,0285	0,278	0,75
29,8	0,0315	0,0270	0,243	0,78

Promedio : 0,73 Cal/°C.

Desviación estandar : 0,03 Cal/°C.

ser iguales en ambos casos. Ello se logra en las condiciones descriptas en la técnica.

Para las determinaciones a $29,8^{\circ}\text{C}$ se agregó un manto calefactor, como se explica en 2.4).

Una serie de datos de equivalente en agua obtenidos, se detallan en la Tabla II.

2.3) Determinación del calor de solución del SH_2 a $20,7^{\circ}\text{C}$.

El procedimiento adoptado finalmente en este caso fue el siguiente:

Se coloca en el recipiente con aislación térmica (c) una masa de agua igual a la utilizada para el equivalente en agua. El equipo detallado en la Fig. 1 se conecta y se abren las llaves L_1 y L_2 con el fin de burbujear N_2 , para purgar el equipo y comprobar pérdidas.

Se cierra L_1 , se agita el agua con el agitador, y se registra gráficamente la variación de la temperatura, (leída en el termómetro T_2) con el tiempo. Cuando la pendiente es constante se hace burbujear SH_2 (aproximadamente 140 burbujas/min.) durante el tiempo suficiente para lograr un ΔT de $0,25^{\circ}\text{C}$ - $0,30^{\circ}\text{C}$ (aprox. 15-20 minutos).

Se cierra nuevamente la llave L_1 y se sigue registrando la temperatura en función del tiempo hasta lograr una pendiente constante.

Se toman cuatro muestras de solución (*) que se agregan sobre exceso de solución de I_2 valorado, el cual se titula por retorno con solución de tiosulfato de sodio usando solución de almidón como indicador (5).

A continuación se detalla el cálculo de una experiencia típica:

(*) Para tomar la muestra se retira el termómetro del equipo y por ese agujero se extrae con una pipeta; la muestra se recibe en un erlermeyer con tapa de vidrio y se pesa.

M : masa total de agua : 700 g

Ms: masa de muestra SH_2 (aq): 2,4 g

V_{I_2} : volúmen de iodo: 15,0 ml

V_t : volúmen de tiosulfato de sodio: 7,00 ml

N_{SH_2} : N° de moles de SH_2 totales

$$N_{\text{SH}_2} = \frac{0,05 (V_{\text{I}_2} \cdot 0,9904 - V_t \cdot 1,0256) \cdot 700}{Ms \cdot 2}$$

$$\Delta T = 0,330^\circ\text{C}$$

Para calcular el ΔT se aplica el mismo método que en el caso del equivalente en agua.

La expresión matemática del calor de solución está dada por:

$$Q_{\text{SH}_2} = \frac{Eq \cdot \Delta T}{N_{\text{SH}_2}} \quad (2)$$

Reemplazando por los valores correspondientes:

$$Q_{\text{SH}_2} = 4,32 \text{ Cal/mol } \text{SH}_2$$

2.4) Determinación del calor de solución de SH_2 a $29,8^\circ\text{C}$

Los primeros ensayos se hicieron con el mismo equipo usado para mediciones a $20,7^\circ\text{C}$, comprobándose que las pérdidas de calor eran mucho más altas, con una variación de temperatura (T) con el tiempo (t, minutos) regida por:

$$T^{\circ}\text{C} = 0,02 t$$

Esto se solucionó colocando alrededor del recipiente térmico, cubriendo el tapón de goma, dos mantos calefactores (Marca F.B.y R, de 140 y 180W respectivamente, para balones de 1 litro), alimentados por un autotransformador variable.

Se calibró cuidadosamente el voltaje suministrado a fin de compensar las pérdidas de calor y obtener la menor variación de la temperatura interna, lo que se alcanzó con un calentamiento exterior muy lento.

Para un valor de 21 V de la corriente de los mantos calefactores se obtuvo:

$$T^{\circ}\text{C} = 0,001t$$

lo que resulta conveniente para realizar la experiencia.

Los demás detalles de operación y cálculo son similares a los consignados en 2.3).

Las determinaciones de la constante del calorímetro se hicieron usando esta misma modificación del equipo.

2.5) Resultados obtenidos.

Inicialmente se realizaron experiencias con otro tipo de agitador y ΔT muy pequeños, que conducían a resultados muy diferentes a los que se encontraban en la literatura, lo cual llevó a realizar las determinaciones en las condiciones descritas anteriormente, obteniéndose los resultados que se detallan en las Tablas IIIa. y IIIb.

TABLA IIIa.

Calor de solución del SH_2 (Cal/mol) a $20,7^\circ\text{C}$.

m moles SH_2	moles H_2O	ΔT $^\circ\text{C}$	Cal/mol
56,7	39,0	0,330	4,32
51,8	39,0	0,308	4,48
47,2	39,0	0,286	4,24
Promedio			4,35
Desviación estandard			0,12
Desviación estandard relativa			2,8%

TABLA IIIb.

Calor de solución del SH_2 (Cal/mol) a $29,8^\circ\text{C}$.

m moles SH_2	moles H_2O	ΔT $^\circ\text{C}$	Cal/mol
53,55		0,279	3,80
54,25		0,287	3,88
Promedio			3,84
Desviación estandard			0,07
Desviación estandard relativa			1,9%

3) DISCUSION Y CONCLUSIONES.

3.1) Estimación de errores de la determinación.

3.1.1) Constante del calorímetro.

A partir de la fórmula matemática del equivalente en agua expresada en la fórmula (1) el error relativo porcentual estará dado por:

$$\epsilon_{E_q} = \frac{\epsilon_{E_q}}{E_q} \times 100 = \frac{\epsilon_Q}{Q} \times 100 + \frac{\epsilon_M}{M} \times 100 + \frac{\epsilon_{\Delta T}}{\Delta T} \times 100$$

Una estimación del error de los valores de cada término para diferentes ΔT se detallan en la Tabla IV.

TABLA IV

Errores relativos porcentuales estimados para el equivalente en agua del calorímetro.

	$\frac{\epsilon_Q}{Q} \times 100$	$\frac{\epsilon_M}{M} \times 100$	$\frac{\epsilon_{\Delta T}}{T} \times 100$
$\Delta T = 0,1^\circ\text{C}$	1,5	0,5	10
$\Delta T = 0,25^\circ\text{C}$	1,5	0,5	4

De estas estimaciones se deduce que el factor que más influye en el error es el de ΔT debido a que el error de lectura en el Beckmann es de $0,005^{\circ}\text{C}$ y que el ΔT está limitado por los valores obtenibles de las experiencias de calor de solución en función del sistema en estudio (SH_2 -agua) y las condiciones de trabajo (1 atm. y 20°C).

Las determinaciones experimentales de la Tabla II se hicieron para valores de ΔT entre $0,25^{\circ}\text{C}$ - $0,3^{\circ}\text{C}$ y el valor promedio obtenido del equivalente en agua es $0,75 \pm 0,04 \text{ Cal}/^{\circ}\text{C}$ ó sea la desviación estándar relativa es de 5,4% el cual se encuentra dentro del error estimado.

3.1.2) Calor de solución.

Aplicando propagación de errores a la fórmula (2) de calor de solución, se obtiene el error relativo porcentual correspondiente que está dado por:

$$\epsilon_{Q_{\text{SH}_2}} = \epsilon_{E_q} + \epsilon_T + \epsilon_{\text{moles SH}_2}$$

Se puede estimar para $\Delta T = 0,25^{\circ}\text{C}$

$$\epsilon_{E_q} = 6\%$$

$$\epsilon_{\Delta T} = 4\%$$

$$\epsilon_{\text{moles SH}_2} = 1\%$$

ó sea el error relativo porcentual sería del 11%.

La desviación estándar de los valores promedio obtenidos experimentalmente (Tablas III) están dentro de los límites calculados.

3.2) Comparación con los datos de la bibliografía.

Los valores extraídos de la bibliografía (1,2) a diferentes temperaturas y 1 atmósfera de presión están detallados en la Tabla V.

TABLA V

Valores del calor de solución a diferentes temperaturas.

T °C	ΔH Cal/mol SH_2				
	1	2	3	4	5
0-30		4,47			
10			4,563		4,716
15			4,421		4,533
18				4,56	
20			4,299		4,354
20,7	4,35		4,22 ^(*)		4,330 ^(*)
25			4,10		4,177
29,8	3,84		3,76 ^(*)		4,01 ^(*)
30			3,74		4,004
35					3,834

(*) Interpolados.

(1) Este trabajo.

(2) Datos calculados por Kelley a partir de valores de Wright y Maass⁽¹⁾.

(3) Datos calculados por Pohl a partir de valores de Wright y Maass⁽¹⁾.

(4) Dato calorimétrico V.H. Zeumer y W.A. Roth⁽⁷⁾.

(5) Datos calculados por Clark y Glew⁽⁹⁾.

Los valores obtenidos en este trabajo a 20,7 y 29,8°C son coincidentes $\pm 1\%$ con los valores de la bibliografía de Pohl⁽¹⁾ interpolados de los valores de tabla entre 20 y 25°C.

La coincidencia es también del 1% respecto del dato a 20,7°C y del 2% respecto del dato a 29,8°C con los valores de Clark y Glew⁽⁹⁾ (interpolados entre 25 y 30°C).

3.3) Comparación con el error del cálculo de ΔH° a partir de solubilidades.

Considerando los valores de solubilidad a diferentes presiones obtenidas por diferentes autores y considerando la siguiente aproximación de la ecuación de van't Hoff⁽¹⁾:

$$\left[\begin{array}{c|c} R \ln s & T + \Delta t \\ \hline & T \\ \hline \Delta(1/t) & T + \Delta t \\ & T \end{array} \right]_P = \Delta H_O \approx \Delta H_S \quad (3)$$

s : Solubilidad del SH_2 en agua.

T : Temperatura (°K).

se pueden obtener los valores de calor de solución de SH_2 en agua a diferentes temperaturas. Algunos datos así calculados se detallan en la Tabla VI.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, lo indicado en un informe anterior⁽¹⁾, donde se aclara que el valor así obtenido es siempre ΔH° , independientemente de a qué presión correspondan los valores de solubilidad usadas. La relativa constancia de este resultado a distintas presiones es por lo tanto de esperar y solo demuestra la validez de la ecuación en ese ámbito.

TABLA VI

Calor de solución del SH_2 en calorías/mol a diferentes temperaturas y presiones.

Presión atm.	20°C			25°C			30°C			
	(1)	(2)	(2)	(2)	(3)	(4)	(2)	(3)	(4)	(5)
1	4,35	4,1	3,99	3,99	----	----	3,90	----	----	----
1,5	---	4,1	3,99	3,99	-----	-----	3,90	-----	-----	----
2,0	---	4,1	3,99	3,99	-----	-----	3,90	-----	-----	----
3	---	4,1	3,99	3,99	-----	-----	3,90	3,46	-----	----
4	---	4,1	3,99	3,99	-----	-----	3,90	-----	-----	----
5	---	---	---	---	4,54	-----	---	3,39	-----	----
7	---	---	---	---	4,37	3,37	---	3,32	3,30	----
10	---	---	---	---	4,32	3,37	---	3,45	3,30	4,05
15	---	---	---	---	4,43	3,37	---	3,42	3,30	4,65
18	---	---	---	---	4,51	3,37	---	3,40	3,30	-----
20	---	---	---	---	4,63	3,37	---	3,44	3,30	4,43

(1) el presente trabajo

(2) Calculados a partir de datos de solubilidad de Wright y Maass ⁽¹⁾

(3) Calculados a partir de datos de solubilidad de E.A. Rojo y O.A. Lires ⁽⁴⁾

(4) Calculados a partir de datos de solubilidad de Selleck ⁽¹²⁾

(5) Calculados a partir de datos de solubilidad de Walker ⁽¹¹⁾

A partir de la ecuación (3) se puede calcular el error relativo del calor de solución calculado en esta forma, (considerando que no hay error en la medición de temperatura).

$$\frac{\epsilon_{\Delta H_s}}{\Delta H_s} = \frac{\frac{1}{s} \left| \begin{array}{c} T + \Delta T \\ \Delta s + \frac{1}{s} \end{array} \right|}{\ln s \left| \begin{array}{c} T + \Delta T \\ T \end{array} \right|} \frac{\Delta s}{\ln s \left| \begin{array}{c} T \\ T \end{array} \right|} \quad (4)$$

A partir de la fórmula (4) para un $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ y considerando que las variaciones máximas de ΔH para diferentes autores son del orden del 30% (Tabla VI), se puede estimar que el correspondiente error relativo en la solubilidad sería del 3%. Esto explicaría la dispersión de los valores de calor de solución de diferentes autores. Para obtener ΔH_0 calculado a partir del valor de solubilidad con error menor del 1% (lo que aceptamos como necesario para cálculos de diseño de equipos), estos datos deberían conocerse con un error menor del 0,1%.

La magnitud del error de ΔH antes calculado depende del intervalo ΔT que se use en el cálculo de la expresión (4). Si se dispone de valores de solubilidad para $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ se puede observar que para obtener un valor de ΔH con error del 1%, los datos de solubilidad deberían conocerse con un error menor del 0,01%.

Si se tiene una función que provea valores continuos de solubilidad en función de la temperatura para un ámbito suficiente, la que pueda ser derivada para aplicar la forma de la ecuación de Van't Hoff en términos de la derivada en vez de la forma aproximada (3) el error relativo quedaría reducido a:

$$\frac{\epsilon_{\Delta H}}{\Delta H_s} = \frac{ds}{s} = \frac{\epsilon_s}{s}$$

3.5) Conclusiones y recomendaciones.

a) La determinación del calor de solución del SH_2 en agua fue realizada a presión atmosférica y temperatura ambiente, verificándose datos existentes en la bibliografía y extrayéndose conclusiones sobre futuras condiciones de trabajo y mayores presiones y temperaturas. (Ver Tablas IIIa,b, V, y VI).

b) Comparando datos de calor de solución (ΔH°) de sulfuro de hidrógeno a diferentes presiones calculados a partir de valores de solubilidad (Tabla VI), se observa que tienen una diferencia relativa del 30% para diferentes autores, lo que se debe a limitaciones en los datos de solubilidad.

Para alcanzar una precisión del 1% por este método de cálculo, se debe tener una expresión de la solubilidad en función de la temperatura, con error menor del 1%.

c) Para lograr una precisión del 1% en un ΔH determinado calorimétricamente es necesario conseguir una precisión del ΔT menor del 1% (o sea una precisión en la medición de la temperatura de $\pm 0,0006^\circ\text{C}$, cuatro veces menor que la utilizada en este trabajo), que como se desprende de 3.1.1) y 3.1.2), son la mayor fuente de error. Se requiere entonces hacer determinaciones calorimétricas utilizando para medición de temperatura una resistencia de platino o bien termocuplas en serie ⁽⁸⁾. Para mejorar la medición del ΔT por el método gráfico, puede utilizarse el procedimiento detallado en la bibliografía ⁽⁸⁾.

NOTA: Los resultados finales de estas experiencias fueron ya informados en PQ/Q/FQ-20.

BIBLIOGRAFIA

- 1) MOLINARI, M.A. y MASOTTA, J.C.; "Calor de disolución y de intercambio isotópico del sistema sulfuro de hidrógeno-agua" AP-Q-FQ- 16 (1976).
- 2) POHL, A.; "Thermodynamics of hydrogen sulfide in water from the vapor pressures of solutions" Can J. Res. 6, 94, (1932).
- 3) KELLEY, K.L; " Contribution to the data on theoretical metallurgy" VII "The thermodynamic properties of sulphur and its inorganic compounds" Bulletin 406. Bureau of Mines. United States Department of Interior (p.23), (1937).
- 4) ROJO, E.A. y LIRES, O.A.; "Solubilidad del sulfuro de hidrógeno en agua" FQ-I-19 (1977).
- 5) SCOTT'S; "Standard methods of Chemical Analysis" Vol. 1, pág. 924, (5th. Edit.).
- 6) PALMER, W.G.; "Experimental Physical Chemistry", pág. 159-162.
- 7) Von ZEUMER, H., ROTH, W.A.; "Die Bildungswarm und von Schwefelwasserstoff" Ztschr. Elektrochem. Bd: 40, N° 11, pág. 777-783, (1934).
- 8) KUBASCHEWSKI, O. y otros; "Metallurgical Thermochemistry" (4° ed. 1967).
- 9) CLARK, E.C., GLEW, D.N.; "Aqueous nonelectrolyte solutions" Part VIII, "Deuterium and hydrogen sulfide solubilities in deuterium oxide and water", Canadian Journal of Chemistry, 49, pág. 691, (1971).
- 10) WRIGHT, R.H y MAASS, O.; "The solubility of hydrogen sulfide in water from the vapor pressures of the solutions" Canadian Journal of Research, 6, 94 (1932).
- 11) WALKER, P.T., LYON, C.J., HANDLEY, D., HEMSLEY, J.D.C. y PRATT, H.R.; AERE CER 2348 (1958).
- 12) SELLECK, F.T., CARMICHEL. L.T. y SAGE, B.H.; "Phase Behavior in the hydrogen sulfide-water system", Ind. Eng. Chem., 44, (9), Pág. 2219-26, (1952).