

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, dass sich bei der BUCHERER-Synthese von 5-(α -Pyridyl)-hydantoin das 2-Hydroxy-5-amino-4-(α -pyridyl)-oxazol als Zwischenprodukt isolieren lässt. Die Konstitution dieser unbeständigen und neuartigen heterocyclischen Substanz wurde bewiesen und ihre Umwandlung in das entsprechende Hydantoin durchgeführt. Bei den entsprechenden Synthesen von 5-(β -Pyridyl)- bzw. 5-(γ -Pyridyl)-hydantoinen wurde kein derartiges Zwischenprodukt isoliert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

63. Löslichkeitsprodukte von Metalloxyden und -Hydroxyden

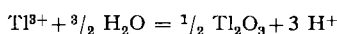
3. Mitteilung

Die Freie Bildungsenthalpie des Thallium(III)-oxydes¹⁾

von P. Schindler

(12. II. 59)

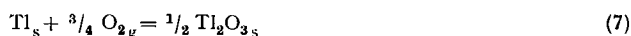
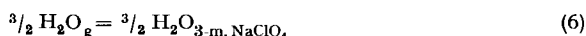
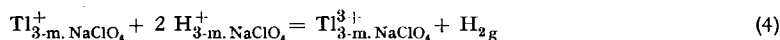
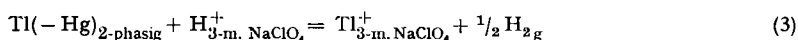
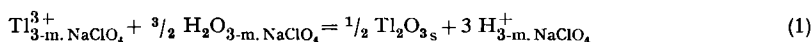
I. In der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, dass sich das Gleichgewicht



in verdünnter Lösung nur sehr unscharf, in Lösungen konstanter hoher Ionenstärke jedoch recht genau bestimmen lässt. Wir erhielten für

$$\log K = 3 \log[\text{H}^+] - \log[\text{Tl}^{3+}] = 2,34 \pm 0,1 \quad 25^\circ \text{ (in 3-m. NaClO}_4\text{)}.$$

Die Bedeutung dieser Konstante ist allerdings relativ gering, solange sich keine unmittelbare Beziehung zur normalen thermodynamischen Skala ergibt. In der vorliegenden Arbeit wird nun aus K (in 3-m. NaClO₄) mit Hilfe des untenstehenden einfachen Kreisprozesses die Freie Bildungsenthalpie des Tl₂O₃ ermittelt:



$$\Delta G_7 = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 + \Delta G_6.$$

¹⁾ 2. Mitteilung: P. SCHINDLER, Helv. 41, 527 (1958).

II. Aus $\log K = 2,34 \pm 0,1$ berechnet sich

$$\Delta G_1 = -3,19 \pm 0,14 \text{ kcal.}$$

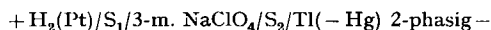
Folgende Werte (für $T = 25^\circ$) können der Literatur entnommen werden:

$$\Delta G_2 = -0,057 \text{ kcal}^2); \Delta G_4 = 59,03 \pm 0,09 \text{ kcal}^3); \Delta G_5 = -81,95 \text{ kcal}^4).$$

Ferner berechnet sich aus dem Dampfdruck der 3-m. NaClO_4 , $p = 21,0$ Torr³⁾ (25°)

$$\Delta G_6 = -3,19 \text{ kcal.}$$

ΔG_3 wurde mit Hilfe der Kette



bestimmt, wo S_1 und S_2 Lösungen folgender Zusammensetzung waren:

$$\text{S}_1: [\text{H}^+] = h \text{ M/l}, [\text{Na}^+] = (3,000 - h) \text{ M/l}, [\text{ClO}_4^-] = 3,000 \text{ M/l};$$

$$\text{S}_2: [\text{Tl}^+] = b \text{ M/l}, [\text{Na}^+] = (3,000 - b) \text{ M/l}, [\text{ClO}_4^-] = 3,000 \text{ M/l}.$$

Die EMK der Kette, in mV, beträgt bei 25°

$$E = E_0 - 59,16 \log [b \cdot h^{-1} \cdot (\text{pH}_2)^{1/2}] - E_1,$$

$$E_0 = E + 59,16 \log A + E_1,$$

$$\text{wo } A = b \cdot h^{-1} \cdot (\text{pH}_2)^{1/2}.$$

Das Diffusionspotential zwischen S_1 und der 3-m. NaClO_4 beträgt $E_1 = 16,7 h$ mV, während dasjenige zwischen S_2 und der 3-m. NaClO_4 vernachlässigt werden kann⁵⁾. Der Wasserdampfdruck über S_1 wurde zu $p = 21,0$ Torr berücksichtigt³⁾. b und h wurden analytisch bestimmt und durch Titrationen systematisch verändert. E wurde mit einem Metrohm-Kompensator Typ E 322 (Absolutgenauigkeit ± 1 mV) gemessen, der zuvor mit einem geeichten Normalelement verglichen worden war.

Ergebnisse s. Tabelle.

Daten zur Bestimmung von E_0

E	59,16 log A + E ₁	E ₀	E	59,16 log A + E ₁	E ₀
333,0 mV	58,1 mV	391,1 mV	407,4 mV	-16,1 mV	391,3 mV
342,9	48,2	391,1	414,0	-22,6	391,4
350,9	40,1	391,0	416,8	-25,5	391,3
356,6	34,8	391,4	419,7	-28,5	391,2
359,9	31,2	391,1	424,0	-32,8	391,2
362,8	28,1	390,9	426,2	-34,9	391,3
365,4	25,4	390,8	427,2	-36,3	390,9
368,0	23,0	391,0	428,5	-38,2	390,3
393,4	-1,1	392,3			

²⁾ C. BERECKI, G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, Gallium, Indium and Thallium Potentials, Preliminary report to the Commission for physico-chemical data of analytical interest, Analytical section. IUPAC, July 1953.

³⁾ G. BIEDERMANN, Arkiv Kemi 5, 441 (1953).

⁴⁾ W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, Second edition, New York 1956.

⁵⁾ G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, Arkiv Kemi 5, 425 (1953).

Aus den Daten der Tabelle errechnet sich ein Mittelwert von $E_0 = 391,1 \pm 0,3$ mV. Mit Rücksicht auf die Absolutgenauigkeit des Messgerätes schätzen wir

$$E_0 = 391 \pm 1 \text{ mV}$$

und

$$\Delta G_3 = -9,02 \pm 0,02 \text{ kcal.}$$

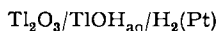
Damit ergibt sich

$$\Delta G_7 = -38,4 \pm 0,2 \text{ kcal}$$

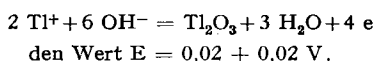
und die Freie Bildungsenthalpie ΔG_8 des Thallium(III)-oxydes nach der Gleichung



LATIMER⁴⁾ schätzt für «Tl(OH)₃» eine Freie Bildungsenthalpie von $-123,0$ kcal. Daraus ergibt sich für Tl₂O₃ der Wert von $-75,9$ kcal, was mit unserem Ergebnis in vernünftiger Übereinstimmung steht. KOLTHOFF & JORDAN⁶⁾ bestimmten die EMK der Kette



und erhielten für die Reaktion



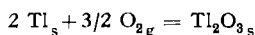
Daraus berechnet sich für Tl₂O₃ eine Freie Bildungsenthalpie von $-72,9 \pm 1,8$ kcal.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern (Leitung Prof. Dr. W. FEITKNECHT) ausgeführt. Der Autor möchte Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT für sein Interesse und für sein grosszügiges Entgegenkommen bei der Beschaffung von Apparaten herzlich danken. Herrn Prof. Dr. K. HUBER sei für die Durchsicht des Manuskriptes bestens gedankt.

Die Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt, wofür ebenfalls bestens gedankt wird.

SUMMARY

The free enthalpy of the reaction



has been calculated from the solubility of Tl₂O₃ (in 3 M NaClO₄) by means of a simple cycle: $\Delta G = -76,8 \pm 0,4 \text{ kcal (} 25^\circ \text{ C)}$.

Universität Bern, Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie

⁶⁾ I. M. KOLTHOFF & J. JORDAN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 382 (1952).