

# Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von Metallsulfiden, 1. Mitt.:

Thallium(I)-sulfid

(Vorläufige Mitteilung)

Von

H. Gamsjäger\*

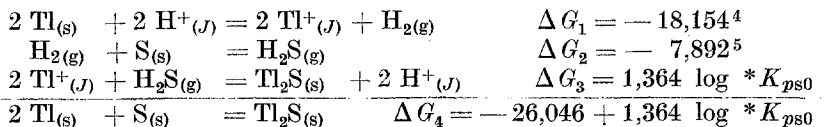
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Montanistischen Hochschule  
Leoben

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Mai 1965)

Wie *P. Schindler*<sup>1</sup> festgestellt hat, ist ein Medium gleichbleibender und hoher Ionenstärke ein vorzügliches Hilfsmittel für die genaue Bestimmung der Löslichkeitskonstanten verschiedener Metalloxyde bzw. -hydroxyde. Mittels eines einfachen Kreisprozesses können aus den Löslichkeitskonstanten die Freien Bildungsenthalpien der untersuchten Bodenkörper berechnet werden. Mit der an Oxiden und Hydroxiden entwickelten Versuchsmethodik wurden von *P. Schindler* und Mitarbeitern<sup>2, 3</sup> kürzlich einige Carbonate bearbeitet.

Am Beispiel des Thalliumsulfids soll nun gezeigt werden, daß auch Metallsulfide nach demselben Prinzip studiert werden können. Zur Berechnung der — vom Ionenmedium unabhängigen — Freien Enthalpie (25° C, kcal) des Thalliumsulfids kann folgender Kreisprozeß herangezogen werden:



\* Herrn Prof. Dr. *E. Schwarz-Bergkampff* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *P. Schindler*, *Chimia* [Aarau] **17**, 313 (1963).

<sup>2</sup> *H. Gamsjäger*, *H. U. Stuber* und *P. Schindler*, *Helv. chim. Acta* **48**, im Druck (1965).

<sup>3</sup> *M. Reinert*, Diss. Univ. Bern, 1965.

<sup>4</sup> *P. Schindler*, *Helv. chim. Acta* **42**, 577 (1959).

<sup>5</sup> *W. M. Latimer*, *Oxidation Potentials*, 2nd Ed., New York 1961.

Dabei bedeutet der Index ( $J$ ) eine wäßrige Lösung der konstanten Ionenstärke  $J = 3 M$   $(\text{Na})\text{ClO}_4^*$ . Während die Freien Enthalpien  $\Delta G_1$  und  $\Delta G_3$  nur bei  $J = 3 M$   $(\text{Na})\text{ClO}_4$  gelten, muß bei  $\Delta G_4$  diese Einschränkung nicht mehr gemacht werden. Außerdem läßt sich die für  $J = 0$  gültige Löslichkeitskonstante mit  $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_3$  und der Freien Bildungsenthalpie von  $\text{Tl}^+\text{aq}^5$  berechnen und zum direkten Vergleich mit älteren Angaben verwenden.

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstanten

$$*K_{p30} = [\text{Tl}^+]^2 P_{\text{H}_2\text{S}} [\text{H}^+]^{-2}$$

wurden Auflösungs- und Fällungsversuche durchgeführt. Zur Auflösung wurde festes Thalliumsulfid mit Lösungen  $L_1: [\text{H}^+] = H M$ ,  $[\text{Na}^+] = (3,000 - H) M$ ,  $[\text{ClO}_4^-] = 3,000 M$  bei praktisch konstantem  $\text{H}_2\text{S}$ -Partialdruck behandelt. Zur Fällung wurde in Lösungen

$$L_2: [\text{Tl}^+] = B M, [\text{Na}^+] = (3,000 - B) M, [\text{ClO}_4^-] = 3,000 M$$

reiner Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die über festem  $\text{Tl}_2\text{S}$  im Gleichgewicht stehenden Lösungen  $S$  haben dann folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= h M \\ [\text{Tl}^+] &= b M \\ [\text{Na}^+] &= (3,000 + r + o + 2t - h - b) M \\ [\text{H}_2\text{S}] &= K_{p12} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} M \\ [\text{HS}^-] &= K_{p1} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot h^{-1} = r M \\ [\text{S}^{2-}] &= K_{p0} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot h^{-2} = t M \\ [\text{OH}^-] &= K_w \cdot h^{-1} = o M \\ [\text{ClO}_4^-] &= 3,000 M \end{aligned}$$

Die Löslichkeits- bzw. Dissoziationskonstanten ( $K_p$ ) des Schwefelwasserstoffes und das Ionenprodukt des Wassers ( $K_w$ ) beziehen sich hier auf die Ionenstärke  $J = 3 M$   $(\text{Na})\text{ClO}_4$ .  $h$  wurde potentiometrisch,  $b$  maßanalytisch bestimmt.  $b$  kann auch aus  $H$  bzw.  $B$ ,  $h$  und  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  berechnet werden, wenn  $K_{p1}$ ,  $K_{p0}$  und  $K_w$  bekannt sind.

$$\text{Für die Auflösung gilt: } b = H - h + o + r + 2t$$

$$\text{Für die Fällung gilt: } b = B - h + o + r + 2t$$

Nun sind  $K_{p1}$  und  $K_{p0}$  bei  $J = 3 M$   $(\text{Na})\text{ClO}_4$  anscheinend noch nicht bestimmt worden, aber eine Überschlagsrechnung mit den Werten für  $J = 0^6$  zeigt, daß  $o$ ,  $r$  und  $2t$  im untersuchten pH-Bereich innerhalb der Fehlergrenze des Verfahrens liegen.

\*  $M$  bedeutet Konzentration in Mol/Liter.

<sup>6</sup> *J. Bjerrum, G. Schwarzenbach und L. G. Sillén, Stability Constants, Part II: Inorganic Ligands, London 1958.*

Die Arbeitsweise entsprach der bei der Untersuchung des Cadmiumcarbonats<sup>2</sup> angewendeten. Schwefelwasserstoff wurde von Gerling, Holz & Co. in Stahlflaschen bezogen. Für die Berechnung von  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  mußte der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt dieses Gases mit 99% (Firmenangabe) und der Wasserdampfdruck

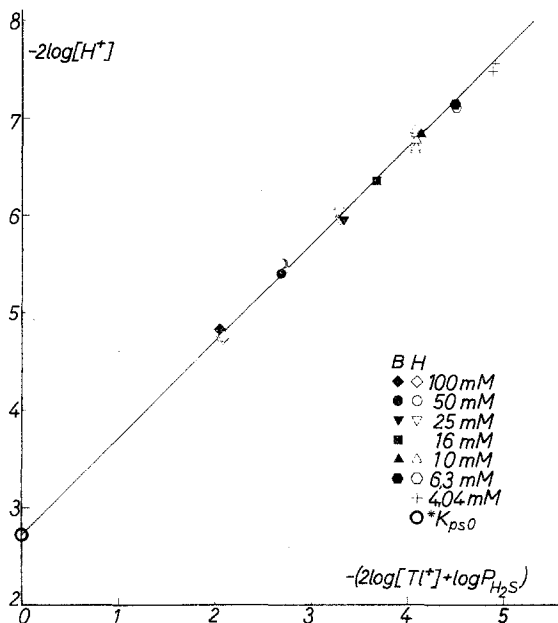
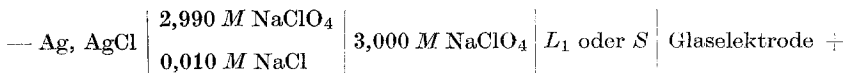


Abb. 1. Löslichkeit von  $\text{Tl}_2\text{S}$ . Die Gerade entspricht der Gleichung  
 $-2 \log [\text{H}^+] = -(2 \log [\text{Tl}^+] + \log P_{\text{H}_2\text{S}}) + 2.72$

des Lösungsmittels mit 21,0 Torr<sup>4</sup> berücksichtigt werden. Zwei nach Moser und Neusser<sup>7</sup> hergestellte Präparate von  $\text{Tl}_2\text{S}$  und ein aus einem Fällungsversuch isoliertes Produkt waren röntgenographisch identisch und zeigten die Reflexe des  $\text{Tl}_2\text{S}$ -Gitters\*. Zur Herstellung der Lösungen  $L_2$  wurden berechnete Mengen  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  jeweils in einem stöchiometrisch entsprechenden Volumen  $L_1$  gelöst. Die Bestimmung der Sättigungskonzentration an  $\text{Tl}^+$  erfolgte elektrometrisch mit  $\text{KBrO}_3$ . Die Wasserstoffionenkonzentration  $h$  wurde mit Radiometer-Glaselektroden (G 2025 B) aus der EMK der Kette (mV, 25° C)



bestimmt. Für  $[\text{H}^+] \leq 0,6 \text{ M}$  gilt:

$$E = E_0 + 59,16 \log [\text{H}^+] - 16,7 [\text{H}^+]^3.$$

\* Daneben wurden nur noch Linien von S (rhomb.) und S (mon.) gefunden; diese Verunreinigungen sind jedoch ohne Einfluß auf die Löslichkeit.

<sup>7</sup> L. Moser und E. Neusser, Chemiker-Ztg. **47**, 543 (1923).

<sup>8</sup> G. Biedermann und L. G. Sillén, Arkiv Kemi **5**, 425 (1953).

$E_0$  wurde durch Eichen mit Lösungen  $L_1$  unmittelbar nach Beendigung jedes Versuches erhalten. Sämtliche *EMK*-Messungen zur Bestimmung von  $h$  wurden mit einem Radiometer-Kompensator PHM 4 ausgeführt. Die Technik der Auflösungsversuche mittels der von *Reimert*<sup>3</sup> entwickelten Apparatur wurde bereits beschrieben<sup>2</sup>. Die Fällungsversuche konnten in demselben Gerät vorgenommen werden.

Die bei 18 Auflöse- und 6 Fällungsversuchen erhaltenen Werte sind aus Abb. 1 ersichtlich. Als Mittelwerte ergeben sich für die Löslichkeitskonstante

$$\log *K_{ps0} = 2,72 \pm 0,12_5 \quad [25^\circ \text{C}, J = 3 \text{ M (Na)ClO}_4]$$

$$\log *K_{ps0} = 0,78 \pm 0,12_5 \quad [25^\circ \text{C}, J = 0]$$

und für die Freie Bildungsenthalpie des Thalliumsulfids

$$\Delta G_4 = 22,2_4 \pm 0,17 \quad (25^\circ \text{C}, \text{ kcal})$$

Der angegebene Fehlerbereich bezieht sich auf die beobachtete Maximalabweichung.