

## Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von Metallsulfiden, 2. Mitt.:

Die Bestimmung von  $\Delta G_{\text{Tl}_2\text{S}}$  aus Potential- und Löslichkeitsmessungen

Von

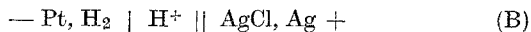
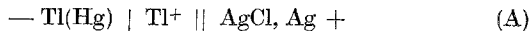
**H. Gamsjäger, W. Kraft und W. Rainer**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie  
der Montanistischen Hochschule Leoben

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1966)

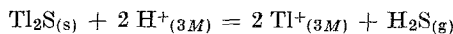
Zur neuerlichen Bestimmung des Standardpotentials  $\text{Tl}(\text{Hg})/\text{Tl}^+_{(3M)}$  bei 25° C wurden *EMK*-Messungen an folgenden Ketten vorgenommen:



Wir erhielten für

$$E^\circ = 390,8 \pm 0,5 \text{ [mV]}.$$

Die Löslichkeitskonstante  $*K_{ps0}$  der Reaktion



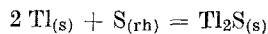
wurde durch Auflösungs- und Fällungsversuche zu

$$\lg *K_{ps0} = 2,72 \pm 0,07$$

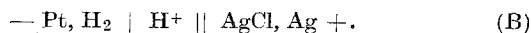
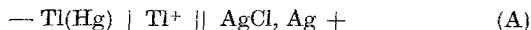
ermittelt. Daraus ergibt sich eine Freie Bildungsenthalpie von

$$\Delta G_{\text{Tl}_2\text{S}} = -22,39 \pm 0,12 \text{ [25° C, kcal]}$$

für die Reaktion



For the redetermination of the standard potential  $\text{Tl}(\text{Hg})/\text{Tl}^+_{(3M)}$  at 25° C emf-measurements were performed using the cells



we obtained for

$$E^\circ = 390,8 \pm 0,5 \text{ [mV]}.$$

For the reaction



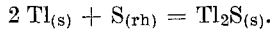
the solubility constant

$$\lg^*K_{ps0} = 2,72 \pm 0,07$$

was found by dissolving reactions and precipitations. From these values the free enthalpy can be calculated to be

$$\Delta G_{\text{Tl}_2\text{S}} = -22,39 \pm 0,12 \text{ [25}^\circ\text{C, kcal]}$$

for the reaction



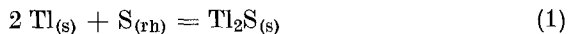
### Zusammenstellung der im Text verwendeten Symbole

$b$	= Konzentration des freien $\text{Tl}^+$ in Mol/l
$B$	= analytische Konzentration von $\text{Tl}^+$ in Mol/l
$h$	= Konzentration des freien $\text{H}^+$ in Mol/l
$H$	= analytische Konzentration von $\text{H}^+$ in Mol/l
$M$	= Konzentration in Mol/l
$mM$	= Konzentration in Millimol/l
$J$	= Gesamtionenstärke
(0), (3M)	= System bezogen auf $J = 0$ bzw. $J = 3M$
$E_{A, B, C}$	= Potentiale der Meßketten A, B und C in mV und bei 25° C
$E^\circ_{A, B}$	= Standardpotentiale der Meßketten A und B in mV und bei 25° C
$E^\circ_C$	= eine Konstante, definiert durch Gl. (19) in mV und bei 25° C
$E^\circ_{3a}$	= Standardpotential von $\text{Tl}(\text{Hg})_{2\text{-phasig}}/\text{Tl}^{+(3M)}$ in mV und bei 25° C
$\Delta G$	= $\Delta G_{298,2^\circ\text{K}}$ in kcal
$*K_{ps0}$	= Gleichgewichtskonstante definiert durch Gl. (12)
$p$	= Partialdruck in Atm

### Einleitung

Zur Bestimmung der Freien Bildungsenthalpie des Thallium(I)-sulfids wurden bisher zwei experimentell voneinander unabhängige Verfahren angewendet.

Die 1. Methode<sup>1, 2, 3</sup> geht direkt von der Bildungsreaktion des Thallium(I)-sulfids aus:



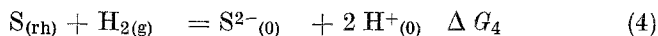
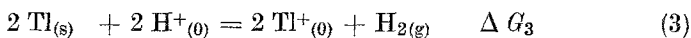
<sup>1</sup> K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines, Bull. 406 (1937); Chem. Abstr. **32**, 1559.

<sup>2</sup> J. K. Goates, M. B. Gordon und M. D. Faux, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 835 (1952).

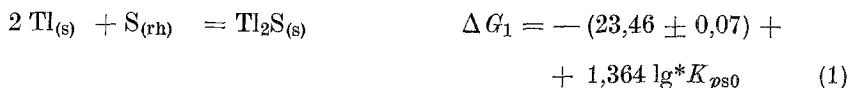
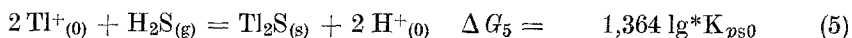
<sup>3</sup> W. M. Latimer, Oxidation Potentials, 2<sup>nd</sup> Ed., New York 1961.

Die Bildungsenthalpie ( $\Delta H_1$ ) von Thallium(I)-sulfid errechnet sich nach Messungen von *Thomsen*<sup>4</sup> zu  $-20,8 \pm 1$  [25° C, kcal]<sup>5, 6</sup>. Die Entropien ( $S^0$ ) von Thallium und Schwefel (rhombisch) sind aus Wärmekapazitätsmessungen bei tiefen Temperaturen gut bekannt (15,4 bzw. 7,62 cal/° C, Mol)<sup>3</sup>. Die Entropie ( $S^0$ ) des Thallium(I)-sulfids kann nach *Latimer*<sup>3</sup> abgeschätzt werden (39 cal/° C, Mol). Damit ist die aus thermischen Daten erhaltliche Freie Bildungsenthalpie des Thallium(I)-sulfids ( $\Delta G_1$ ) zu mindest  $\pm 1$  kcal unsicher.

Bei der 2. Methode<sup>1, 7</sup> ist es üblich, die Freien Enthalpien folgender Reaktionen miteinander zu kombinieren



$\Delta G_2$  kann nach Messungen verschiedener Autoren berechnet werden, wenn die Löslichkeits- und Säurekonstanten des Schwefelwasserstoffes bekannt sind.  $\Delta G_3$  und  $\Delta G_4$  entsprechen den Freien Enthalpien von  $\text{Tl}^+_{(aq)}$  und  $\text{S}^{2-}_{(aq)}$ . Letztere wird aber wieder mit Hilfe der Löslichkeits- und Säurekonstanten von  $\text{H}_2\text{S}$  berechnet. Es genügt daher die Kenntnis der Freien Bildungsenthalpien folgender Reaktionen zur Bestimmung von  $\Delta G_1$  nach Methode 2<sup>8</sup>:



<sup>4</sup> *J. Thomsen*, Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen, Stuttgart 1906.

<sup>5</sup> *F. D. Rossini et al.*, Nat. Bur. Stand., Circ. 500 (1952).

<sup>6</sup> *O. Kubaschewski und E. L. Evans*, Metallurgische Thermochemie, Berlin 1959.

<sup>7</sup> *Gmelin*, Hdb. anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 38 (1940).

<sup>8</sup> *A. Ringbom*, Solubilities of sulfides, Prelim. report to the Comm. for physico-chem. data of analyt. interest, Analyt. sect. IUPAC, July 1953.

<sup>9</sup> *C. Berecki, G. Biedermann und L. G. Sillén*, Gallium and Thallium Potentials, Prelim. report to the Comm. for physico-chem. data of analyt. interest, Analyt. sect. IUPAC, July 1953.

\* $K_{ps0}$  und damit  $\Delta G_5$  erhält man direkt aus Löslichkeitsbestimmungen.  $\Delta G_6$  ist unabhängig davon aus Gleichgewichtsuntersuchungen an den entsprechenden Gasen bekannt. Vom National Bureau of Standards (Washington, D. C.)<sup>10</sup> wird neuerdings für  $\Delta G_6$  der Wert 8,02 (anstatt 7,892)<sup>3</sup> empfohlen. Wir entschieden uns für das Mittel aus diesen Angaben. In Tab. 1 sind die bisher ermittelten Löslichkeitskonstanten und Freien Bildungsenthalpien von Thallium(I)-sulfid zusammengefaßt.

Tabelle 1. Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von  $Tl_2S$

nach Untersuchungen von	Methode	$\lg^* K_{ps0}(J=0)$	$-\Delta G_1[25^\circ C, \text{kcal}]$
Thomsen (1906) <sup>4</sup>	Fällungswärme	1,80	21, . . . 2,3,5
Bruner und Zawadzki (1910) <sup>11</sup>	Löslichkeit	0,74 <sup>12</sup>	22,46 <sup>13</sup>
Moser und Behr (1924) <sup>14</sup>	Löslichkeit	<b>0,52</b> (—0,96)†, <sup>13</sup>	<b>22,75</b> (24,68)†, <sup>13</sup>
Kivalo und Kurkela (1959) <sup>15</sup>	Polarographie	0,92	22,21

† Die fett gedruckten Werte wurden aus den Versuchen von<sup>14</sup> neu berechnet (s. auch<sup>13</sup>). Die eingeklammerten Werte werden zwar mehrfach zitiert<sup>1, 8</sup>, beruhen aber auf einem Mißverständnis.

Damit ergibt sich aus den bisher veröffentlichten Löslichkeitsmessungen für die Freie Bildungsenthalpie von  $Tl_2S$ :

$$\Delta G_1 = -22,5 \pm 0,3 [25^\circ C, \text{kcal}]$$

Die sogenannten „thermodynamischen Löslichkeitskonstanten“ enthalten die stets etwas unsichere Extrapolation auf Ionenstärke  $J = 0$ . Wie von Schindler und Mitarbeitern<sup>16, 17, 18</sup> gezeigt wurde, gestattet die Anwendung eines Mediums konstanter und hoher Ionenstärke recht genaue Löslichkeitsmessungen an Metalloxiden, -hydroxiden und -carbonaten.

Sofern die Standardpotentiale der betreffenden Metalle und damit  $\Delta G_3$  in demselben Medium bestimmbar sind, kann die Freie Bildungsenthalpie der untersuchten Bodenkörper berechnet werden<sup>19</sup>. Dieselbe

<sup>10</sup> D. D. Wagman et al. Nat. Bur. Stand., Technical Note 270 — 1, Washington D. C. 1965.

<sup>11</sup> L. Bruner und J. Zawadzki, Z. anorg. Chem. **65**, 136 (1910).

<sup>12</sup> S. F. Ravitz, J. Physic. Chem. **40**, 61 (1936).

<sup>13</sup> I. M. Kolthoff, J. Physic. Chem. **35**, 2711 (1931).

<sup>14</sup> L. Moser und M. Behr, Z. anorg. Chem. **134**, 49 (1924).

<sup>15</sup> P. Kivalo und R. Kurkela, Suomen Kemistil. **32 B**, 39 (1959).

<sup>16</sup> P. Schindler, Chimia [Aarau] **17**, 313 (1963).

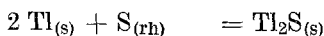
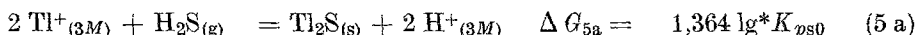
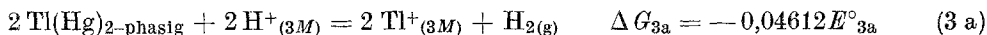
<sup>17</sup> M. Reinert, Diss. Univ. Bern 1965.

<sup>18</sup> H. Gamsjäger, H. U. Stuber und P. Schindler, Helv. chim. Acta **48**, 723 (1965).

<sup>19</sup> W. Feitknecht und P. Schindler, Pure Appl. Chem. **6**, 130 (1963).

Arbeitsweise ist auch zum Studium der thermodynamischen Eigenschaften von Metallsulfiden geeignet<sup>20</sup>.

Zur Freien Bildungsenthalpie von  $\text{Tl}_2\text{S}$  gelangt man durch Kombination folgender Reaktionen



$$\Delta G_1 = -(8,08 \pm 0,07) + 1,364 \lg^* K_{ps0} - 0,04612 E^\circ_{3a} \quad (1)$$

Wir versuchten nun,  $\Delta G_{3a}$  und  $\Delta G_{5a}$  aus möglichst genauen Potential- bzw. Löslichkeitsmessungen zu ermitteln. Mit der Kenntnis dieser Daten läßt sich der oben angeführte Kreisprozeß vollständig berechnen. Um die Aktivitätskoeffizienten konstant zu halten, wurden sämtliche zur Messung gelangende Lösungen mit  $\text{NaClO}_4$  auf  $J = 3 M$  ( $\text{Na}$ ) $\text{ClO}_4$  eingestellt.

## Reagentien und Apparate

### 1. Reagentien

$\text{Tl}_2\text{S}$  wurde aus  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  nach Moser und Neusser<sup>21</sup> hergestellt.  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  wurde entweder durch Fällung von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ -Lösungen mit  $\text{BaCO}_3$  erhalten oder es wurde  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  (B.D.H.) verwendet. Beide Präparate wurden durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt.  $\text{TlClO}_4$ -Lösungen wurden durch Umsetzung von  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  mit dem berechneten Volumen von  $\text{HClO}_4$ -Stamm-lösung bereitet. Der Thalliumgehalt wurde bromatometrisch<sup>22</sup> überprüft.

Gesättigtes Thalliumamalgam,  $\text{Tl}(\text{Hg})_{2\text{-phasig}}$ , wurde durch Elektrolyse einer schwefelsauren  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ -Lösung an einer Quecksilberkathode gewonnen. Zur Reinigung wurde das Thalliumamalgam mit sauerstofffreiem Wasser ausgekocht.

$\text{H}_2\text{S}$  (99proz.) wurde einer Stahlflasche der Fa. Gerling, Holz & Co. entnommen und ohne weitere Reinigung verwendet.

$\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  wurden in einem Kupferturm mit BTS-Katalysator der BASF von Sauerstoffspuren befreit und anschließend mit KOH gewaschen. Alle angeführten Gase wurden schließlich durch Waschflaschen mit 3 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung geleitet, um den richtigen Wasserdampfdruck einzustellen.

$\text{NaClO}_4$ -Lösungen wurden nach Biedermann<sup>23</sup> hergestellt.

$\text{HClO}_4$ -Stamm-lösung wurde durch Verdünnen von  $\text{HClO}_4$  konz. (p. a. Merck oder Riedel-de Haën) gewonnen und mit  $\text{KJO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  eingestellt.

<sup>20</sup> H. Gamsjäger, Mh. Chem. **96**, 1224 (1965).

<sup>21</sup> L. Moser und E. Neusser, Chemiker-Ztg. **47**, 543 (1923).

<sup>22</sup> E. Zintl und G. Rienäcker, Z. anorg. Chem. **153**, 278 (1926).

<sup>23</sup> G. Biedermann, Arkiv Kemi **9**, 277 (1956).

NaOH-Stammlösung wurde durch Verdünnen von Öllauge mit frisch ausgekochtem Wasser bereitet und mit  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$  und  $\text{HClO}_4$ -Stammlösung eingestellt.

Für die Urtitersubstanzen  $\text{KJO}_3$  und  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$  wurden käufliche Präparate (p. a. Merck) 3mal umkristallisiert und bei  $170^\circ\text{C}$  bzw.  $115^\circ\text{C}$  getrocknet. Dabei mußte besondere Sorgfalt aufgewendet werden, um jede Verunreinigung durch Staubspuren zu vermeiden; andernfalls konnte regelmäßig eine rötliche Färbung der  $\text{KJO}_3$ - und  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -Kristalle beobachtet werden.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (p. a. Merck) wurde umkristallisiert und über zerfließendem  $\text{NaBr}$  aufbewahrt.

$\text{NaCl}$  (p. a. Merck) wurde getrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet.

## 2. Apparate

Die Löse- und Fällungsversuche wurden in einer von *Reinert*<sup>17</sup> entwickelten Apparatur durchgeführt. Zur Bestimmung der Potentiale  $E_A$  und  $E_B$  diente ein Vierhals-Titrationsgefäß. Das Gefäß war nach unten zu verjüngt, so daß das Anfangsvolumen jeder Meßreihe möglichst klein (kleiner als 10% des Gesamtvolumens) gehalten werden konnte. Dadurch war es möglich,  $B$  und  $H$  bei jeder Titration über mindestens eine Zehnerpotenz zu variieren.

Die Potentialmessungen wurden mit Radiometerkompensatoren PHM 4 (Empfindlichkeit  $\pm 0,1\text{ mV}$ ) vorgenommen, die zuvor mit zwei Weston-elementen verglichen worden waren.  $\text{Ag,AgCl}$ -Elektroden wurden nach *Brown*<sup>24</sup> hergestellt und dienten in Verbindung mit einer „Wilhelm“-Salzbrücke<sup>25</sup> als Referenzelektroden.

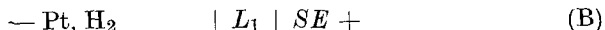
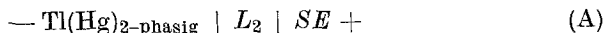
Zur Bestimmung von  $E_A$  wurden Platinspitzen mit zweiphasigem Thalliumamalgam überzogen, während für  $E_B$  täglich frisch platierte Platinelektroden verwendet wurden.  $E_C$  wurde mit Radiometerglaselektroden G 2025 B bestimmt.

Büretten, Pipetten und Maßkolben wurden sorgfältig geeicht; alle Volummessungen wurden in einem auf  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  thermostatierten Raum ausgeführt.

Sämtliche Potentialmessungen erfolgten bei  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  in einem Paraffinölthermostaten.

### Das Standardpotential $\text{Tl}(\text{Hg})/\text{Tl}^+_{(3M)}$

Wir versuchten  $E^\circ_{3a}$ , das bereits von *Schindler*<sup>26</sup> bestimmt wurde, durch *EMK*-Messungen an folgenden Ketten zu überprüfen:

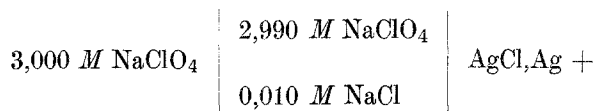


wobei *SE* folgende Halbzelle darstellt:

<sup>24</sup> *A. S. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 646 (1934).

<sup>25</sup> *W. Forsling, S. Hietanen und L. G. Sillén*, Acta Chem. Scand. **6**, 901 (1952).

<sup>26</sup> *P. Schindler*, Helv. Chim. Acta **42**, 577 (1959).



Die Lösungen  $L$  hatten generell folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{ll} L_2: [\text{Ti}^4] = B M & L_1: [\text{H}^+] = H M \\ [\text{Na}^+] = (3,000 - B) M & [\text{Na}^+] = (3,000 - H) M \\ [\text{ClO}_4^-] = 3,000 M & [\text{ClO}_4^-] = 3,000 M \end{array}$$

$H$  wurde von 600 bis 4 mM durch Titration mit Lösungen  $S_1$  variiert;  $S_1$  hatte folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} S_1: [\text{OH}^-] = Q M \\ [\text{Na}^+] = (3,000 + Q) M \\ [\text{ClO}_4^-] = 3,000 M \end{array}$$

$B$  wurde durch Zugabe von 3,000  $M$   $\text{NaClO}_4$ -Lösung zwischen 80 und 0,3 mM geändert.

Aus der *Nernstschen* Gleichung folgt bei 25° C:

$$E_A = E^\circ_A - 59,16 \lg b - 59,16 \lg [\text{Cl}^-] + E_{jA} \quad (9)$$

$$E_B = E^\circ_B - 59,16 \lg h + 29,58 \lg p_{\text{H}_2} - 59,16 \lg [\text{Cl}^-] + E_{jB} \quad (10)$$

$E_{jA}$  kann wahrscheinlich im Bereich  $0 < b < 0,1 M$  als konstant angesehen und daher in  $E^\circ_A$  einbezogen werden<sup>27</sup>.  $E_{jB}$  enthält das Diffusionspotential zwischen der Testlösung und der Salzbrücke ( $L_1 | 3,000 M \text{ NaClO}_4$ ) sowie einen Term mit dem Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions. Das Diffusionspotential zwischen Salzbrücke und Referenzlösung

$$\left( 3,000 M \text{ NaClO}_4 \left| \begin{array}{l} 2,990 M \text{ NaClO}_4 \\ 0,010 M \text{ NaCl} \end{array} \right. \right)$$

ist zu vernachlässigen. Für  $0 < h < 0,6 M$  gilt<sup>28</sup>:

$$E_{jB} = 16,7 h \quad (11)$$

Zur Berechnung von  $p_{\text{H}_2}$  wurde vom jeweils abgelesenen Barometerstand der Wasserdampfdruck über  $L_1$  ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 21,0 \text{ Torr}^{29}$ ) subtrahiert.

### Ergebnisse

Typische Versuchsreihen, die mit der Meßkette B erhalten wurden, sind in Abb. 1 und Tab. 2 zusammengefaßt.

<sup>27</sup> G. Biedermann, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **75**, 716 (1956).

<sup>28</sup> G. Biedermann und L. G. Sillén, Arkiv Kemi **5**, 425 (1953).

<sup>29</sup> G. Biedermann, Arkiv Kemi **5**, 441 (1953).

In Abb. 1 ist  $E^\circ_A$  gegen  $\lg B$  aufgetragen. Wie man sieht, ist die Voraussetzung  $B = b$  erst ab  $\lg B \leq -2,7$  erfüllt. Bei höheren  $B$ -Gehalten scheint die Bildung schwacher Thallium(I)-perchloratkomplexe merkbar

Tabelle 2. Bestimmung von  $E_B$ 

$H \cdot 10^3$	$p_{H_2}$	$-\lg H$	$-\lg p_{H_2}$	$E_B$	$E_{jB}$	$E_B^\circ$
600,0	0,9155	0,2218	0,0383	343,5	10,02	203,2
387,7	0,9155	0,4115	0,0383	351,8	6,46	203,8
273,6	0,9164	0,5627	0,0379	359,0	4,56	203,9
212,0	0,9164	0,6737	0,0379	364,7	3,54	204,1
151,9	0,9164	0,8184	0,0379	372,1	2,54	203,9
115,3	0,9164	0,9383	0,0379	378,7	1,92	204,1
84,88	0,9164	1,0711	0,0379	386,1	1,42	204,1
60,30	0,9171	1,2197	0,0376	394,2	1,01	203,8
36,64	0,9171	1,4360	0,0376	406,7	0,61	203,9
26,71	0,9171	1,5733	0,0376	414,1	0,45	203,4
18,54	0,9176	1,7319	0,0374	423,2	0,32	203,2
11,40	0,9176	1,9429	0,0374	435,5	0,17	203,2
3,836	0,9176	2,4161	0,0374	463,2	0,06	203,0
501,5	0,9113	0,2997	0,0403	346,1	8,35	202,9
336,2	0,9113	0,4735	0,0403	354,2	5,87	203,2
252,7	0,9113	0,5973	0,0403	360,2	4,20	203,5
199,0	0,9113	0,7010	0,0403	365,8	3,31	203,9
164,7	0,9113	0,7832	0,0403	369,8	2,74	203,6
134,3	0,9113	0,8220	0,0403	374,6	2,23	203,7
116,8	0,9102	0,9325	0,0409	377,9	1,94	203,7
84,66	0,9102	1,0723	0,0409	385,9	1,40	203,9
57,04	0,9102	1,2438	0,0409	395,8	0,95	204,2
34,84	0,9098	1,4578	0,0411	407,9	0,57	203,9
20,42	0,9098	1,6998	0,0411	421,1	0,33	203,1
11,14	0,9098	1,9533	0,0411	436,1	0,17	203,3
6,196	0,9098	2,2079	0,0411	451,0	0,09	203,2

zu werden<sup>30</sup>, doch hatten diese noch keinen Einfluß auf unsere Löslichkeitsbestimmungen. Die Auswertung sämtlicher gemessenen  $E_A$ -Werte bei  $\lg B \leq -2,7$  ergab:

$$E^\circ_A = 594,4 \pm 0,3$$

$E^\circ_B$  zeigte keinen Gang mit  $\lg H$ , so daß  $H = h$  gesetzt werden kann. Im Mittel wurde gefunden:

$$E^\circ_B = 203,6 \pm 0,4.$$

Der angegebene Fehlerbereich von  $E^\circ_A$  und  $E^\circ_B$  entspricht der beobachteten Maximalabweichung. Damit erhalten wir für

<sup>30</sup> W. Kraft, unveröffentlichte Versuche.



$$E^\circ_{3a} = E^\circ_A - E^\circ_B = 390,8 \pm 0,5$$

und

$$\Delta G_{3a} = -18,02 \pm 0,02.$$

Das stimmt ausgezeichnet mit dem Ergebnis von *Schindler*<sup>26</sup>

$$E^\circ_{3a} = 391 \pm 1 \text{ und } \Delta G_{3a} = -18,04 \pm 0,05$$

überein.

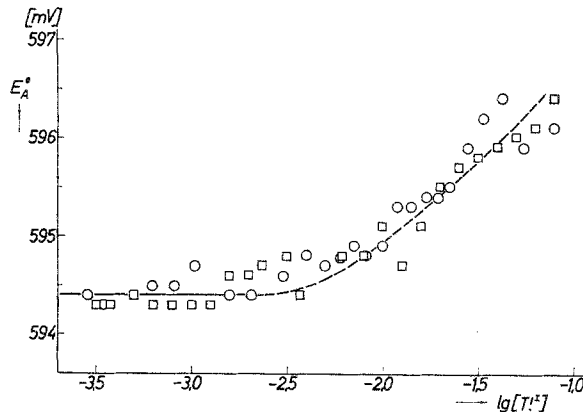


Abb. 1. Potential der Meßkette  $\text{—Tl(Hg)/Tl}^+||\text{AgCl, Ag +}$  in Abhängigkeit von  $\lg[\text{Tl}^+]$ .  
□ bzw. ○ bezeichnen die Werte zweier unabhängiger Meßreihen.

### Die Löslichkeit von $\text{Tl}_2\text{S}$

Über die Löslichkeit von  $\text{Tl}_2\text{S}$  wurde bereits kurz berichtet<sup>20</sup>. Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante

$$*K_{ps0} = [\text{Tl}^+]^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}^+]^{-2} \quad (12)$$

bei  $J = 3 \text{ M}$   $(\text{Na})\text{ClO}_4$  wurden Auflösungs und Fällungsversuche durchgeführt. Zur Auflösung wurde festes  $\text{Tl}_2\text{S}$  in Lösungen  $L_1$  suspendiert und die Suspension mit  $\text{H}_2\text{S}$  definierten Partialdruckes gesättigt. Zur Fällung wurde reines  $\text{H}_2\text{S}$  in Lösungen  $L_2$  eingeleitet. Die mit festem  $\text{Tl}_2\text{S}$  im Gleichgewicht stehenden Lösungen  $S$  hatten folgende Zusammensetzung

$$[\text{H}^+] = h \text{ M}, [\text{Tl}^+] = b \text{ M}, [\text{Na}^+] = (3,000 + r + q + 2t - h - b) \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = K_{p12} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \text{ M}, [\text{HS}^-] = K_{p1} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot h^{-1} = r \text{ M},$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_{p0} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot h^{-2} = t \text{ M}, [\text{OH}^-] = K_w \cdot h^{-1} = q \text{ M}, [\text{ClO}_4^-] = 3,00 \text{ M}$$

mit

$$K_{p12} = [\text{H}_2\text{S}] \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1} \quad (13)$$

$$K_{p1} = [\text{H}^+] [\text{HS}^-] \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1} \quad (14)$$

$$K_{p0} = [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}^{-1} \quad (15)$$

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14,22} \quad (16)$$

$K_{p12}$ ,  $K_{p1}$ ,  $K_{p0}$  und  $K_w$ <sup>31</sup> gelten hier für  $J = 3 M(\text{Na})\text{ClO}_4$ . Nimmt man an, daß die Bildung von Thallium(I)-hydroxo-, -thio- und -perchlorato-komplexen im untersuchten pH-Bereich nicht ins Gewicht fällt, so gilt für die Auflösung

$$[\text{Tl}^+]_{\text{tot}} = b = H - h + q + r + 2t \simeq H - h \quad (17)$$

und für die Fällung

$$[\text{Tl}^+]_{\text{tot}} = b = B - h + q + r + 2t \simeq B - h \quad (18)$$

$h$  wurde aus *EMK*-Messungen,  $[\text{Tl}^+]_{\text{tot}}$  analytisch bestimmt. Wie Tab. 3 und 4 zeigen, stimmen Analyse und Berechnung von  $b$  nach der Näherungsform von Gl. (17) und (18) bei den Auflösungsversuchen auf durchschnittlich 1%, bei den Fällungsversuchen auf durchschnittlich 3% überein.

Tabelle 3. Auflösungsversuche

Präparat	$H \cdot 10^3$	$h \cdot 10^3$	$(H-h) \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$p_{\text{H}_2\text{S}}$	$\lg^* K_{ps0}$
1	100,0	4,17 <sub>5</sub>	95,8 <sub>2</sub>	94,9 <sub>1</sub>	0,909 <sub>8</sub>	2,68
2	50,00	1,74 <sub>3</sub>	48,2 <sub>6</sub>	48,3 <sub>1</sub>	0,912 <sub>1</sub>	2,85
1	25,00	1,03 <sub>8</sub>	23,9 <sub>6</sub>	24,1 <sub>6</sub>	0,886 <sub>4</sub>	2,68
1	10,00	0,408	9,59 <sub>2</sub>	9,58 <sub>4</sub>	0,914 <sub>4</sub>	2,70
2	4,041	0,163	3,87 <sub>8</sub>	3,70 <sub>0</sub>	0,911 <sub>1</sub>	2,69

Tabelle 4. Fällungsversuche

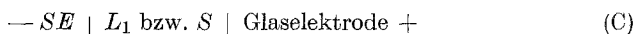
$B \cdot 10^3$	$h \cdot 10^3$	$(B-h) \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$p_{\text{H}_2\text{S}}$	$\lg^* K_{ps0}$
100,0	3,80 <sub>9</sub>	96,1 <sub>9</sub>	98,2 <sub>0</sub>	0,915 <sub>0</sub>	2,78
50,00	1,98 <sub>2</sub>	48,0 <sub>2</sub>	48,1 <sub>1</sub>	0,903 <sub>2</sub>	2,73
25,00	1,03 <sub>2</sub>	23,9 <sub>7</sub>	22,7 <sub>7</sub>	0,905 <sub>2</sub>	2,67
16,00	0,652 <sub>2</sub>	15,3 <sub>5</sub>	15,1 <sub>5</sub>	0,903 <sub>5</sub>	2,69
10,00	0,375 <sub>1</sub>	9,62 <sub>5</sub>	9,14 <sub>9</sub>	0,894 <sub>8</sub>	2,75

### 1. Auflösungsversuche

Eine für 5—6 Versuche ausreichende Menge  $\text{Tl}_2\text{S}$  wurde im Lösegefäß mit 70—100 ml Lösungsmittel  $L_1$  versetzt. Dieses wurde mit Hilfe eines

<sup>31</sup> N. Ingrid, G. Lagerström, M. Frydman und L. G. Sillén, Acta Chem. Scand. **11**, 1034 (1957).

H<sub>2</sub>S-Stromes kontinuierlich umgewälzt. Die Abnahme der Wasserstoffionen-konzentration wurde aus der *EMK* der Kette



laufend verfolgt. *SE* war die gleiche Halbzelle wie bei den Meßketten A und B.

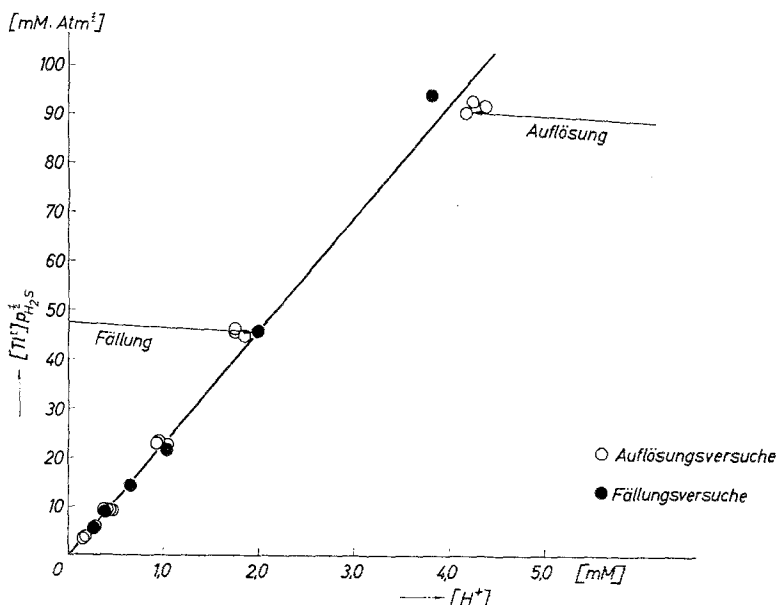


Abb. 2. Löslichkeit von  $Ti_2S$ . Die eingezeichnete Gerade entspricht der Gleichung

$$[Ti] \cdot p_{H_2S}^{1/2} = 22,9[H^+]$$

Für  $[H^+] = 0,6 M$  gilt<sup>28</sup>:

$$E_C = E_{0C} + 59,16 \lg h - 16,7 h \quad (19)$$

Nach 40—50 Std. war  $E_C$  konstant. Die Apparatur wurde nun geöffnet, die Lösung *S* über eine trockene Fritte filtriert und  $Ti$  im Filtrat mit  $KBrO_3$  maßlösung potentiometrisch bestimmt. Anschließend wurde  $E_{0C}$  durch Eichen der Zelle C mit Lösungen  $L_1$  ermittelt. Damit ergibt sich  $\lg h$  aus Gl. (19). Bei der Berechnung von  $p_{H_2S}$  wurde der  $H_2S$ -Gehalt des verwendeten Gases zu 99% (Firmenangabe) und der Wasserdampfdruck des Lösungsmittels wie früher berücksichtigt. Schließlich wurde das im Lösegefäß verbliebene  $Ti_2S$  mit weiteren 70—100 ml des vorher verwendeten Lösungsmittels versetzt. Es zeigte sich, daß die Löslichkeitskonstante von der Menge des Bodenkörpers unabhängig war.

## 2. Fällungsversuche

Die Fällungsreaktionen konnten ebenfalls in dem von Reinert<sup>17</sup> entwickelten Gefäß vorgenommen werden. Dazu wurde  $H_2S$  in Lösungen  $L_2$  eingeleitet.  $[Ti]_{tot}$ ,  $h$  und  $p_{H_2S}$  wurden wie bei den Auflösungsversuchen ermittelt. Das

Gleichgewicht stellte sich relativ schnell ein, gelegentlich war  $E_C$  schon nach 8 Stdn. konstant.

### 3. Charakterisierung des Bodenkörpers

Das für die Auflösungsversuche verwendete  $Tl_2S$ , sowie ein aus einem Fällungsversuch isoliertes Präparat wurden röntgenographisch untersucht. Die Röntgendiagramme dieser Produkte sind in bezug auf Zahl, Anordnung und Ausbildung der Reflexe identisch. Wenige sehr schwache Reflexe konnten nicht dem  $Tl_2S$ -Gitter zugeordnet werden; sie rührten von einer Verunreinigung der Präparate durch  $S_{(rh)}$  bzw.  $S_{(mon)}$  her. Die Löslichkeit wird dadurch aber offensichtlich nicht beeinflusst.

### 4. Ergebnisse

Repräsentative Versuchsreihen der Auflösung und Fällung sind in Tab. 3 und 4 wiedergegeben. In Abb. 2 wurde  $b \cdot p_{H_2S}^{1/2}$  gegen  $h$  für sämtliche Versuche aufgetragen. Die Neigung der Geraden entspricht  $*K_{ps0}^{1/2}$ . Bei dieser Art der Darstellung kann man unmittelbar erkennen, wie sich die Lösungen  $L_1$  und  $L_2$  ändern müssen, bis sie schließlich im Gleichgewicht die Zusammensetzung  $S$  aufweisen<sup>32</sup>.

Als Mittelwert von 18 Auflösungs- und 6 Fällungsversuchen fanden wir:

$$\lg *K_{ps0} = 2,72 \pm 0,07 \quad [25^\circ \text{C}, J = 3 M (\text{Na})\text{ClO}_4]$$

Der angegebene Fehlerbereich entspricht der Standardabweichung (Maximalabweichung =  $\pm 0,125$ ). Die Freie Bildungsenthalpie der Auflösung von  $Tl_2S$  beträgt daher:

$$-\Delta G_{5a} = -3,71 \pm 0,09_5 \quad [3 M (\text{Na})\text{ClO}_4]$$

### Diskussion

Aus  $\Delta G_{3a}$ ,  $\Delta G_{5a}$  und  $\Delta G_6$  folgt für die Freie Bildungsenthalpie von  $Tl_2S$ :

$$\Delta G_1 = -22,39 \pm 0,12 .$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem aus älteren Löslichkeitsmessungen berechneten überein, unterscheidet sich aber deutlich von dem aus rein thermischen Daten erhältlichen. Kombiniert man  $\Delta G_3$ ,  $\Delta G_{3a}$ ,  $\Delta G_{5a}$ ,  $\Delta G_6$  und die Löslichkeits- und Säurekonstanten des  $H_2S$ , so erhält man weitere Löslichkeitskonstanten von  $Tl_2S$  bei  $J = 0$  (Tab. 5). Während  $K_{p12}$ <sup>33</sup> und  $K_{12}^8$ ,<sup>34</sup> als weitgehend gesichert angesehen werden

<sup>32</sup> E. König und E. Schwarz-Bergkampff, Berg- und Hüttenm. Mh. 95, 1 (1950).

<sup>33</sup> R. H. Wright and O. Maass, Canad. J. Res. 6, 94 (1932).

<sup>34</sup> H. Kubli, Helv. chim. Acta 29, 1962 (1946).

können, streuen die Angaben für  $K_1$  um rund 2 Zehnerpotenzen. Nach neuesten Ergebnissen<sup>35</sup> scheint *Knox*<sup>36</sup> den zuverlässigsten Wert für  $K_1$  bei  $J = 0$  bestimmt zu haben.

Tabelle 5. Löslichkeitskonstanten von  $Tl_2S$  [25° C]

$K_{Tl_2S}$	$\lg K_{Tl_2S}(J=0)$	$K_{H_2S}$	$\lg K_{H_2S}(J=0)$
$[Tl^+]^2 \cdot p_{H_2S} \cdot [H^+]^{-2}$	$0,79 \pm 0,07$	$Kp_{12} = [H_2S] \cdot p_{H_2S}^{-1}$	$-0,99 \pm 0,01$
$[Tl^+]^2 \cdot [HS^-]^2 \cdot p_{H_2S}^{-1}$	$-15,29 \pm 0,12$	$K_{12} = [H^+] [HS^-] [H_2S]^{-1}$	$-7,05 \pm 0,05$
$[Tl^+]^2 \cdot [S^{2-}]$	$-22,2 \pm 0,5$	$K_1 = [H^+] [S^{2-}] [HS^-]^{-1}$	$-14,92 \pm 0,5$

Wir danken dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Montanistischen Hochschule Leoben, Herrn Prof. Dr. *Erich Schwarz-Bergkamp* für die ständige Förderung dieser Arbeit herzlichst. Gleichfalls sei Herrn Prof. Dr. *W. Feilke* (Bern) bestens gedankt, an dessen Institut der eine von uns (*H. G.*) anlässlich eines Studienaufenthaltes zahlreiche für diese Arbeit nötige Anregungen erhielt. Herrn Prof. Dr. *P. Schindler* (Bern) danken wir für die Durchsicht des Manuskripts, Herrn Dr. *G. Faninger* (Leoben) für die Aufnahme und Auswertung der Röntgendiagramme.

<sup>35</sup> *M. Widmer* und *G. Schwarzenbach*, *Helv. chim. Acta* **47**, 266 (1964).

<sup>36</sup> *J. Knox*, *Z. Elektrochem.* **12**, 477 (1906).