Über die Thalliumjodide, ihre Existenzbedingungen und ihre Wertigkeit.

Ein Fall von anorganischer Tautomerie.

Nach einer Untersuchung von W. MAITLAND
mitgeteilt von R. ABEGG.

Die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Existenzmöglichkeit eines Thallijodids, $\text{Tl}^{\text{III}}\text{J}_3$, ließen vorhersehen,¹ daß man mit den modernen Methoden das hier analog dem Cuprijodid offenbar vorliegende Oxydationsgleichgewicht exakt würde bestimmen können, nachdem die Oxydationstendenz $\text{Tl}^{\text{I}} \rightarrow \text{Tl}^{\text{III}}$ von SPENCER und ABEGG¹ und die von $\text{J}_2 \rightarrow \text{J}'$ von MAITLAND² und von SAMMET³ mit großer Sicherheit festgestellt waren. Dadurch war nämlich die Möglichkeit gegeben, mittels Potentialmessungen die Konzentrationsverhältnisse $\text{Tl}^{\text{III}} : \text{Tl}^{\text{I}}$ und gleichzeitig von $\text{J}_2 : \text{J}'$ kennen zu lernen. Ferner konnte man die aktive Masse von J_2 durch Verteilungsversuche (nach CCl_4 bzw. CS_2) feststellen und durch Analyse die in Lösung befindliche Konzentration von Tl (in Gestalt der fraglichen Verbindung) erfahren.

I. Jodierungsprodukte von TlJ .

Zunächst wurde nach einer zuerst von STRÖMHOLM, dann von A. HAMBURGER bei den Alkalijodiden angewandten Methode untersucht, welche Individuen bei der Jodierung von TlJ entstehen, indem TlJ mit CCl_4 - bzw. CS_2 -Lösungen von J_2 in abgestuften Konzentrationen geschüttelt wurde. Ferner ließ man auf TlJ KJ -Lösungen von J_2 einwirken, deren Konzentration an freiem J_2 durch Verteilung (CCl_4 bzw. CS_2) festgestellt war. Die Jodierung

¹ *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 379.

² *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 263.

³ *Ostwalds Zeitschr.* 53 (1906), 641.

verlief bei Verwendung der KJ-haltigen wässrigen Phase aus später zu erwähnenden Gründen viel schneller als mit nichtwässriger J_2 -Lösung allein.

Die Jodierung führt nach diesen Versuchen bei 25° zu zwei Verbindungsstufen, deren Umwandlungspunkte durch bestimmte J_2 -Dissoziationskonzentrationen charakterisiert sind. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bodenkörper konnte nach ihrer Reindarstellung mittels J_2 -Konzentrationen, die zwischen denen der Umwandlungspunkte lagen, leicht analytisch bestimmt werden, indem das isolierte Tl -Polyjodid und sein J_2 -Verlust durch Erhitzen beim Übergang in TlJ gewogen wurde, gelegentlich auch durch Feststellung des aus CCl_4 -Lösung an TlJ abgegebenen J_2 mittels Titration.

Die Stufen besitzen die Zusammensetzung: I. Tl_6J_8 und II. TlJ_3 ; die Umwandlung $TlJ \rightarrow Tl_6J_8$ verlangt (J_2) $> 0.76 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter $H_2O = 0.0056$ -Sättigung, die Umwandlung $Tl_6J_8 \rightarrow TlJ_3$ verlangt (J_2) $> 3.3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter $H_2O = 0.242$ -Sättigung. Höhere J_2 -Konzentration wirkt nicht mehr ein, da TlJ_3 durch gesättigte J_2 -Lösung nicht weiter verändert wird und die Lösung ihre Konzentration beibehält.

Beide Körper stellen schwarze Verbindungen dar und sind bereits bekannt,¹ doch sind die in der Literatur befindlichen Angaben über TlJ_3 wesentlich zu berichtigen: Seine Löslichkeit in Äther ist sehr gering; die braune Farbe von mit TlJ_3 geschütteltem Äther rührt so gut wie ausschließlich von dem abgespaltenen J_2 her, welches den Äther mindestens 0.24-gesättigt an J_2 machen muß, wie unsere obigen Daten ergeben. Weiteres über TlJ_3 folgt unten.

Dafs zwischen TlJ_3 und Tl_6J_8 keine andere stabile Verbindungsstufe liegt, wurde dadurch erwiesen, dafs eine J_2 -Lösung von nahe 0.242-Sättigung (nämlich 0.22) kein J_3 an Tl_6J_8 bei längerem Schütteln abgab.

Zur Kennzeichnung des experimentellen Vorgehens mögen folgende Daten genügen:

a) Feststellung der Gleichgewichtskonzentration TlJ : Tl_6J_8 . Eine größere Menge TlJ wurde mit ca. 30 ccm J_2 , CS_2 -Lösung 7 Tage geschüttelt. Danach war der Anfangsjodtiter des CS_2 von 32.75 auf 4.475 Millimol J_2 /Liter CS_2 gesunken. Dann wurde der zur Titration herauspipettierte CS_2 durch eine kleinere

¹ JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 6 (1879), 32.

Menge von jodfreiem CS_2 ersetzt, also die CS_2 -Lösung an J_2 verdünnt. Nach wieder 7 tägigem Schütteln fand sich abermals der Titer 4.475; es war also eine entsprechende Menge von Jod aus dem Bodenkörper wieder in die Lösung getreten. Mit dem Verteilungskoeffizient 590 ergibt sich die korrespondierende wässrige Jodkonzentration zu $\frac{4.475}{590} = 0.76 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l H}_2\text{O}$. Derselbe Titer

entstand beim Schütteln von Ti_6J_8 (dargestellt aus TiJ mittels J_2 , KJ-Lösung) mit CS_2 , wodurch bewiesen wird, daß Ti_6J_8 der eine Bodenkörper ist. Aus den vorigen Versuchen geht hervor, daß der andere Bodenkörper bei diesem Umwandlungspunkt TiJ ist.

b) Jod-Gleichgewichtskonzentration $\text{Ti}_6\text{J}_8 : \text{TiJ}_3$. 1 g TiJ_3 (dargestellt aus TiJ und konzentrierter J_2 - CCl_4 -Lösung) wurde 11 Tage mit 15 ccm J_2 - CCl_4 -Lösung geschüttelt. Der Anfangstiter 26.8 war auf 28.4 Millimol $\text{J}_2/\text{l CCl}_4$ gestiegen. Es war also etwas TiJ_3 zersetzt worden. Der Umwandlungspunkt entspricht der wässrigen J_2 -Konzentration $28.4/85 \text{ Millimol} = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol J}_2/\text{l H}_2\text{O}$. 0.9873 g TiJ wurden mit 20 ccm J_2 - CCl_4 -Lösung geschüttelt; der Anfangstiter 96.2 ging nach 12 Tagen auf 28.3, blieb weitere 18 Tage (Titer: 28.1) unverändert. Nach verdünnendem Zusatz von weiterem jodfreiem CCl_4 fand sich nach 3 Tagen wieder der Titer 28.1 Millimol $\text{J}_2/\text{l CCl}_4$.

c) Feststellung der höchsten Jodierungsstufe. 2.6 g TiJ_3 wurden 9 Tage mit 12 ccm gesättigter J_2 - CCl_4 -Lösung geschüttelt: Der Titer blieb unverändert, also ist festes J_2 neben TiJ_3 stabil und letzteres die höchste bei 25° erreichbare Jodierungsstufe.

d) Es wurde fast stets mit Granaten geschüttelt,¹ um die Oberfläche der Bodenkörper möglichst groß und dementsprechend wirkungsvoll zu machen.

e) Die Analyse der Bodenkörper wurde durch Wägung vor und nach Erhitzen ausgeführt. Durch Erhitzen entsteht aus ihnen TiJ ; z. B.:

$$\text{Ti}_6\text{J}_8 \left\{ \begin{array}{l} \text{vor Erhitzen } 1.5575 \text{ g (Ti}_6\text{J}_8) \\ \text{nach „ } 1.3801 \text{ „ (TiJ)} \end{array} \right. \quad \text{TiJ}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{vor Erhitzen } 0.6644 \text{ g} \\ \text{nach „ } 0.3750 \text{ „} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{ll} \text{Abnahme J}_2: 0.1774 \text{ g} = 11.4\% & \text{Abnahme J}_2: 0.2894 \text{ g} = 43.6\% \\ \text{J}_2 \text{ berechnet } 11.3\% & \text{berechnet } 43.4\% \end{array}$$

¹ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 498.

3 g TlJ + 3.1 g Jod + 50 ccm CCl_4 wurden 3 Wochen geschüttelt; danach gemäß Titration in CCl_4 gelöst vorhanden 0.787 g Jod, der Bodenkörper hat also $3.1 - 0.787 = 2.313$ g Jod absorbiert also $2313/127 = 18.3$ Millimol J, auf $3/331 = 9.05$ Millimol TlJ , d. h. $\text{TlJ}:\text{J} = 1:2.02$.

II. Sind die Jodierungsprodukte von TlJ Derivate von Tl^{I} oder Tl^{III} ?

§ 1. Die Verbindung Tl_3J_6 kann als aus den Komponenten $5\text{TlJ} \cdot \text{TlJ}_3$ bestehend aufgefaßt werden. TlJ_3 seinerseits könnte sowohl als Analogon des CsJ_3 die Kombination des einwertigen Tl^{I} mit dem einwertigen Trijod-Ion $\text{J}_3 \cdot \text{J}'$ darstellen, wie auch eine normale Verbindung des dreiwertigen Tl^{III} mit drei einwertigen J-Atomen. WELLS und PENFIELD, die bereits diese Frage erörtern,¹ entscheiden für den festen Stoff im Sinne der ersteren Auffassung wegen seiner Isomorphie mit RbJ_3 und CsJ_3 . Jedoch schließt dies keineswegs die Möglichkeit aus, daß die in Lösungen übergehenden Molekeln dieses Stoffes auch die Funktion einer Thalliverbindung aufweisen. In der Tat ergaben die folgenden Versuche, daß diese Möglichkeit der Wirklichkeit entspricht, oder mit anderen Worten, daß man TlJ_3 als einen Fall anorganischer Tautomerie aufzufassen hat. Das Wesen dieser Tautomerie würde sich in der Bindungsart der 2 J-Atome ausdrücken, indem sie entweder (Thallopolyjodid) an das dritte J-Atom oder (Thallijodid) an das Tl-Atom gebunden wären. Gemäß den Prinzipien der modernen Verwandtschaftslehre wird der wirkliche Zustand ein Kompromiß dieser beiden möglichen Valenzgruppierungen sein: Thalli besitzt, wie die Messungen von SPENCER und ABEGG² quantitativ kennen gelehrt haben, eine erhebliche Tendenz in Thallo überzugehen, andererseits ist das Jod, welches bei diesem Valenzwechsel vom Tl freigegeben wird, imstande, mit dem letzten noch an Tl gebundenen Jod in Bindung zu treten. Dem Gleichgewicht dieser beiden Affinitäten entspricht der Zustand der Verbindung in allen ihren Situationen, insbesondere auch dann, wenn durch Reaktionen eine der beiden isomeren Valenzanordnungen beansprucht wird.

So läßt es sich einmal erklären, daß die Tl^{I} -Form wegen ihrer allen Analogien entsprechenden Schwerlöslichkeit aus dem TlJ_3 -System sich fast restlos abscheidet, und so auch wird umgekehrt

¹ Z. anorg. Chem. 6 (1894), 312.

² Z. anorg. Chem. 44 (1905), 379.

die isomere Tl^{III} -Form gebildet und die Tl^I -Form wieder in Lösung gezogen, wenn durch Komplexbindung die Tl^{III} -Form beansprucht wird.

Wie nämlich SPENCER und ABECK gezeigt haben, sind die Tl^{III} Haloide sehr geneigt, mit Halogen-Ionen Komplexe zu bilden und zwar, wie stets, zunehmend von Cl zu Br und J.

Letzteres dokumentiert sich bereits qualitativ darin, daß Tl in erheblicher Menge in wässrige Lösung übergeht, wenn man TlJ mit Jod und (sonst nicht!) Alkalijodid, d. h. J' behandelt. Es wird so zunächst TlJ_3 aus $TlJ + J_2$ gebildet — je nach dessen Konzentration scheidet sich eventuell die Verbindung $TlJ_3 \cdot 5TlJ$ oder TlJ_3 selbst ab — und dieses dann von J' -Ionen unter Bildung des Anions TlJ_4^- addiert.

§ 2. Um diese interessanten Gleichgewichtszustände zu untersuchen, wurden KJ-Lösungen verschiedener Konzentration (0.25 n. bis 2 n., Spalte II) mit TlJ und J_2 geschüttelt (stets bei 25°). Das J_2 wirkte dann einerseits auf die J' des KJ unter Bildung von J_3' gemäß dem von JAKOWKIN¹ studierten Gleichgewicht ein — wir wollen diesen Teil des in Lösung befindlichen Jods kurzweg „JAKOWKIN-Jod“ nennen. Ein weiterer Teil des Jods verwandelt TlJ in eines der Jodierungsprodukte (s. Teil I) und geht somit in den Bodenkörper. Wieder ein weiterer Teil befindet sich an Tl gebunden und zwar als TlJ_3 oder seiner Verbindung mit J' in der Lösung, schließlich ist eine bestimmte Menge freies Jod gelöst.

§ 3. Die Konzentration des letzteren (in der wässrigen Lösung), welche maßgebend für die Beschaffenheit des Bodenkörpers (Spalte III), sowie für die Menge des JAKOWKIN-Jods ist, wurde durch Verteilung nach CCl_4 (bzw. bei kleinen Konzentrationen des freien J_2 nach CS_2 wegen des erheblich höheren Verteilungskoeffizienten) festgestellt (Spalte V).

§ 4. Aus den Oxydationspotentialen ε_c , Spalte VII, gemessen bei 25° mit platiniierten Pt-Spitzen gegen 1 n-Kalomel-Elektrode = 0) konnte dann die Kenntnis der J' -Konzentration gewonnen werden, da²

$$\varepsilon_c = 0.341 + 0.0591 \log \frac{\sqrt{(J_2)}}{(J')} \quad (1)$$

$$\text{oder} \quad \log (J') - \frac{1}{2} \log (J_2) = \frac{0.341 - \varepsilon_c}{0.0591} = P_j - \frac{\varepsilon_c}{0.0591} \quad (1a)$$

$$P_j = 5.77.$$

¹ JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 19.

² MAITLAND, *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 263. — SAMMET, *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1906), 641.

Die so gefundene J' -Konzentration (Spalte VIII) muß übereinstimmen mit der Konzentration von KJ, vermindert um die Konzentrationen des Jod-Ions, die in JAKOWKIN-Jod, $J_2 \cdot J'$ und in das Thallijodkomplexanion, $TlJ_3 \cdot J'$, übergegangen sind.

§ 5. Das in wässriger Lösungen durch Titration bestimmbare Jod (Spalte IV) setzt sich zusammen aus dem freien, dem JAKOWKIN-Jod und dem aus dem Komplexneutralteil TlJ_3 beim Übergang in TlJ abspaltbare J_2 . Da die Konzentration des freien J_2 gegenüber diesen beiden anderen Beträgen zu vernachlässigen ist, so ist der J_2 -Titer im wesentlichen = Konz. J_3' + Konz. TlJ_4' , deren jedes zugleich 1 J' des ursprünglichen KJ enthält; also ergibt die Differenz KJ (Spalte II) — J_2 -Titer (Spalte IV) die Konzentration des übrigen KJ, und durch Multiplikation dieses Wertes mit dem aus der Leitfähigkeit von KJ zu entnehmenden Dissoziationsgrad α (dabei wurde als Konzentration die gesamte des Kaliums angenommen, da in der gemeinsamen Lösung von $KJ + KJ_3 + KTIJ_4$ kaum erhebliche Dissoziationsunterschiede gegenüber einer einfachen KJ-Lösung von ihrer summierten Konzentration vorhanden sein dürften) erhält man Spalte IX. Ihre Beträge stimmen recht gut mit VIII. überein und beweisen somit die Richtigkeit der zugrunde liegenden Annahmen, insbesondere die der Formel des Thallijodidkomplexes $TlJ_3 \cdot J'$.

§ 6. Eine weitere Prüfung unserer Annahmen repräsentiert die Massenwirkungsbeziehung zwischen den Konzentrationen der Molekelarten J_3' , J_2 und J' , die, wie von JAKOWKIN festgestellt, für kleinere J_2 -Konzentrationen bei 25° den Wert¹ ergibt:

$$\frac{(J_2) \cdot (J')}{(J_3')} = k_2 = (0.77 \text{ bis } 1.4) \cdot 10^{-3}. \quad (2)$$

Für die Berechnung benutzten wir als (J_2) die Daten von Spalte V, für (J') die ursprüngliche KJ-Konzentration (Spalte II) vermindert um den J_2 -Titer (Spalte IV), mit dem man die Konzentration der potentiellen Ionen $J_3' + TlJ_4'$ abzieht, also die Konzentration des potentiellen Ions J' erhält. Da man aber gleichzeitig hierbei noch die Konzentration des freien J_2 abzieht, so muß diese wieder mit den Werten von Spalte V addiert werden. Als (J_3') wurde der J_2 -Titer (Spalte IV) um die Konzentration des freien J_2 (Spalte V) und die des in Lösung befindlichen Tl , = (TlJ_4') (Spalte VI), ver-

¹ JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 19.

mindert; auch diese Gröfse ist die potentielle J_s' -Konzentration. Obwohl in die Formel das Verhältnis der aktuellen Ionenkonzentrationen J' bzw. J_s eingeht, können wir doch die potentiellen Konzentrationen benutzen, da die beiden Salze KJ und KJ_s in gemeinsamer Lösung nahe gleich ionisiert sein dürften. Wie man sieht, stimmen die Werte k_j von Spalte X $\left(= \frac{V \cdot (\text{II} - \text{IV} + \text{V})}{(\text{IV} - \text{V} - \text{VI})} \right)$ aufs beste mit den JAKOWKINSchen Zahlen (2) überein, sogar insofern als die kleineren Werte auch hier bei grossen J_s -Konzentrationen sich einstellen.

§ 7. Weiter liefert das Oxydationspotential ε_e (Spalte VII) nach der Formel:¹

$$\varepsilon_e = 0.916 + 0.02955 \log \frac{(\text{TI}''')}{(\text{TI}')} ; \quad (3)$$

das Verhältnis $\text{TI}' : \text{TI}'''$ in den betreffenden Lösungen ist danach:

$$\log \frac{(\text{TI}')}{(\text{TI}''')} = \frac{0.916 - \varepsilon_e}{0.02955} = P_i - \frac{\varepsilon_e}{0.02955} ; \quad (3a)$$

$P_i = 31.0$; dieser $\log \frac{\text{TI}'}{\text{TI}'''}$ ist in Spalte XI tabelliert.

Wie man sieht, ist in allen Lösungen die Konzentration von TI''' ungeheuer viel kleiner als die von TI' .

Damit ist aber keineswegs gesagt, daß auch die potentiellen Konzentrationen dieses Verhältnis der aktuellen aufweisen. Vielmehr ist sicherlich hier die Konzentration von Thallialz erheblich gröfser als die von Thallo. Von letzterem ist in der Lösung analytisch nichts nachweisbar, dagegen ist der Thallikomplex (Sp. VI) in erheblicher Konzentration vorhanden und die Kleinheit einer TI''' -Ionenabspaltung beweist, wie stark komplex die TIJ_4' -Anionen sind, in völliger Übereinstimmung mit dem, was dafür nach SPENCER und ABEGG's Messungen an den anderen Thallihaloiden vorauszu- sehen war.

§ 8. Während das Oxydationspotential nur das Verhältnis der beiden TI-Ionenarten kennen lehrt, ist es aber noch weiter möglich, die absoluten Konzentrationen von TI''' für diejenigen Lösungen zu ermitteln, die mit dem Bodenkörper TIJ im Gleichgewicht stehen. Hier (Versuche Nr. 1, 2, 3) muß nämlich noch das Löslichkeitsprodukt

$$L = (\text{TI}') \cdot (J')$$

¹ SPENCER und ABEGG, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 379.

erfüllt sein, welches sich nach den für 18° und 20° vorliegenden Daten¹ sehr annähernd berechnen läßt. Nach ihnen extrapoliert man die Löslichkeit bei 25° zu $2.4 \cdot 10^{-4}$ Mol. TlJ/l, also

$$L_{25^{\circ}} = 5.8 \cdot 10^{-8}.$$

Diese Zahl liefert

$$(Tl') = 5.8 \cdot 10^{-8} / (J') \quad (4)$$

und mittels der Werte von Sp. VIII einen Teil der in Sp. XII tabellierten Werte. Aus diesen und den Quotienten Tl'/Tl''' (Sp. XI) entstehen dann für dieselben Versuche 1, 2, 3 die Absolutkonzentrationen von Tl''' in Sp. XIII.

§ 9. Für diese Lösungen, die TlJ als Bodenkörper haben, sind wir außerdem in der Lage, die Beständigkeitskonstante k_i des Thallijodidkomplexes zu ermitteln, und gleichzeitig nochmals zu kontrollieren, ob seine Formel wirklich TlJ_4' ist. In diesem Falle muß nämlich nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(TlJ_4') = k_i \cdot (Tl''') \cdot (J')^4 \quad (5)$$

sein. Die Konzentration (TlJ_4') ist mit sehr großer Annäherung gleich der des gelösten Tl (Sp. VI), da keine andere Tl- und J-haltige Molekelart in Wasser merklich löslich ist. Mit den Werten aus Sp. XIII und Sp. VIII finden wir dann die Beständigkeitskonstante k_i in Sp. XIV, die in der Tat durch ihre Konstanz unsere Annahmen bestätigt.

Da diese Konstante k_i auch in allen anderen Fällen gelten muß, wo kein TlJ Bodenkörper ist, so kann mit ihrer Hilfe nun auch Gleichung (5) die Tl''' -Absolutkonzentrationen (Sp. XIII) für die übrigen Lösungen liefern, da (TlJ_4') (Sp. VI) und (J') (Sp. VIII) bekannt sind, und aus diesen Werten ergeben sich dann rückwärts mittels XI (Tl'/Tl''') die übrigen Werte von Sp. XII.

§ 10. Für die übrigen Lösungen, in denen kein TlJ mehr beständig ist, können wir aus der Massenwirkungsgleichung, nach welcher die Komplexe TlJ_4' in Neutralteil TlJ_3 und ihr Einzelion J' zerfallen, eine andere Beziehung ableiten; da nämlich

$$(TlJ_4') = k_n \cdot (TlJ_3) \cdot (J') \quad (6)$$

ist, so ergibt die Funktion

$$\frac{(TlJ_4')}{(J')} = k_n (TlJ_3) \quad (6a)$$

Konzentrationen, die in jeder Lösung der aktiven Masse des ge-

¹ s. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl.

lösten TiJ_3 proportional sind. Der Proportionalitätsfaktor ist die Beständigkeitskonstante k_n des Komplexes mit Bezug auf einen Zerfall in Neutralteil und Einzelion. Wir wollen in Zukunft diese Konstante als „Neutralkonstante“, die entsprechende Konstante k_i (§ 9 Gleichung (5) für den Zerfall in Kationen und Anionen als „Ionenkonstante“ des Komplexes der Kürze halber bezeichnen. Ihr Verhältnis

$$\frac{k_n}{k_i} = \frac{(\text{Ti}^{+++})(\text{J}^-)^3}{(\text{TiJ}_3)}$$

ist, wie leicht ersichtlich, die Dissoziationskonstante des Neutralteils¹.

In Sp. XV sind die Werte $k_n(\text{TiJ}_3)$ tabelliert. Wie natürlich sind diese Konzentrationen konstant zunächst in all den Lösungen, wo TiJ_3 Bodenkörper und damit seine Konzentration in der Lösung die der Sättigung ist. Ferner tritt Konstanz ein, wo Ti_6J_8 gleichzeitig mit TiJ am Boden liegt, wie es die Massenwirkungsgleichung

$$(\text{TiJ}_3) = \text{konst.} \frac{(\text{Ti}_6\text{J}_8)}{(\text{TiJ})^6} = \text{konst.} \quad (7)$$

verlangt, deren rechte Seite nur konstante Sättigungskonzentrationen enthält. Der zahlenmäßige Vergleich der $k_n(\text{TiJ}_3)$ -Werte lehrt, daß die Lösungen über dem Bodenkörperpaar TiJ , Ti_6J_8 etwa

$$0.03 = \frac{2.9 \cdot 10^{-2}}{1.14} \text{ fach molar}$$

an TiJ_3 sind.

§ 11. Ebenso wie wir in § 10 ein Maß für die aktive Masse des TiJ_3 in den Lösungen ableiten konnten, vermögen wir auch, uns über die des TiJ zu unterrichten; denn es gilt die weitere Beziehung

$$(\text{TiJ}) = \text{konst.} \frac{(\text{TiJ}_3)}{(\text{J}_2)} \quad (8)$$

Dividieren wir daher die Werte von Sp. XV durch die zugehörigen Konzentrationen des freien J_2 (Sp. V), so erhalten wir in Sp. XVI die dem undissoziierten TiJ in den Lösungen proportionalen Werte.

In den Lösungen mit TiJ als Bodenkörper müssen diese Werte konstant sein und als Sättigungskonzentration den höchsten Betrag aufweisen. In der Tat geben nur die Versuche Nr. 4, 7, 8, und

¹ Vergl. SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 705.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Nr.	Lösungs- mittel	Boden- körper	Jodtiter J ₂ Mol/l	Freies J ₂ Mol/l	Tl in Lösung At./l	ϵ_c	J' ber. aus ϵ_c Mol/l	J' Mol/l ber. aus II - (J' - KTlJ ₃)
2	0.5 KJ	TlJ, Tl ₃ J ₃	0.0136	$0.76 \cdot 10^{-5}$	0.01066	0.2165	0.35	0.39
5	0.5 „	Tl ₃ J ₃	0.0421	$2.9 \cdot 10^{-5}$	0.03216	0.2330	0.36	0.37
9	0.5 „	„	0.0861	$0.647 \cdot 10^{-4}$	0.0650	0.2451	0.34	0.33
10	0.5 „	„	0.2450	$2.49 \cdot 10^{-4}$	0.1824	0.2740	0.215	0.205
11	0.5 „	Tl ₃ J ₃ , TlJ ₃	0.2844	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.2102	0.2805	0.192	0.17
12	0.5 „	TlJ ₃	0.2950	$4.56 \cdot 10^{-4}$	0.1990	0.2855	0.186	0.165
13	0.5 „	„	0.3324	$0.755 \cdot 10^{-3}$	0.1840	0.2955	0.16	0.135
14	0.5 „	TlJ ₃ , J ₂	0.3588	$1.36 \cdot 10^{-3}$	0.1461	0.3090	0.125	0.12
1	0.25 „	TlJ, Tl ₃ J ₃	0.00705	$0.76 \cdot 10^{-5}$	0.00556	0.2320	0.193	0.20
2	0.5 „	„	0.0136	$0.76 \cdot 10^{-5}$	0.01066	0.2165	0.35	0.39
3	1.0 „	„	0.0275	$0.76 \cdot 10^{-5}$	0.02154	0.1975	0.74	0.76
2	0.5 „	TlJ, Tl ₃ J ₃	0.0136	$0.76 \cdot 10^{-5}$	0.01066	0.2165	0.35	0.39
11	0.5 „	Tl ₃ J ₃ , TlJ ₃	0.2844	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.2102	0.2805	0.192	0.17
14	0.5 „	TlJ ₃ , J ₂	0.3588	$1.36 \cdot 10^{-3}$ (gesättigt)	0.1461	0.3090	0.125	0.12
6	1.0 „	Tl ₃ J ₃	0.0951	$2.98 \cdot 10^{-5}$	0.0721	0.2155	0.72	0.71
8	1.0 „	„	0.1923	$0.568 \cdot 10^{-4}$	0.1476	0.2265	0.65	0.63
4	2.0 „	„	0.1955	$2.44 \cdot 10^{-5}$	0.1506	0.1939	1.52	1.37
7	2.0 „	„	0.2728	$3.176 \cdot 10^{-5}$	0.2136	0.1972	1.53	1.31

zwar auch nur unbedeutend, größere Zahlen, was wohl von der Unsicherheit der in den Berechnungen enthaltenen J'-Konzentrationen in diesen konzentriertesten KJ-Lösungen herrühren wird.

Wie der Vergleich der Zahlenwerte lehrt, variiert die aktive Masse des TlJ in allen Lösungen nur ziemlich wenig; sie ist naturgemäß am kleinsten, wo die Konzentration des freien J₂ am höchsten und TlJ₃ Bodenkörper ist. Der extrem kleine Wert (Versuch Nr. 14) entspricht immer noch etwa 0.22-Sättigung $\left(= \frac{0.86}{3.83} \right)$. Wenn also

das TlJ₃ trotz der höchsten Jodierung noch immer wie eine TlJ-Modifikation von ca. $\frac{1}{5}$ -Löslichkeit des gewöhnlichen TlJ wirkt, so stimmt das sehr gut mit der von WELLS u. PENFIELD aus der Isomorphie mit Alkalitrijodid gefolgerten Auffassung, daß TlJ₃ wesentlich eine Thalloverbindung ist. Denn als Thalliverbindung müßte man wohl eine viel größere Veränderung des chemischen Potentials gegen TlJ erwarten.

X	XI	log XII	log XIII	XIV	XV	XVI	XVII
$\frac{J_2 \cdot J'}{J_3} = k_j$ $\frac{V \cdot (II - IV + V)}{(IV - V - VI)}$	$\log \frac{TI}{T'}$	log TI	log TI'	$\frac{k_i}{VI}$ $\frac{XIII \cdot VIII^4}{VI/VIII}$	$k_n \cdot TIJ_3$ $VI/VIII$	$k \cdot TIJ$ XV/V	$\frac{TI \cdot J_3'}{XII \cdot VIII \cdot V}$ X
$1.25 \cdot 10^{-3}$	+23.68	-6.78	-30.46		$3.05 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^3$	$(3.5 \cdot 10^{-10})$
$1.34 \cdot 10^{-3}$	+23.12	-6.89	-30.01		$0.894 \cdot 10^{-1}$	$3.1 \cdot 10^3$	
$1.27 \cdot 10^{-3}$	22.71	-6.89	-29.60		$1.91 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^3$	
$1.01 \cdot 10^{-3}$	21.73	-6.63	-28.36		0.848	$3.4 \cdot 10^3$	
$0.96 \cdot 10^{-3}$	21.51	-6.59	-28.10		1.094	$3.3 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^{-8}$
$0.98 \cdot 10^{-3}$	21.33	-6.74	-28.07		1.07	$2.4 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^{-8}$
$0.85 \cdot 10^{-3}$	21.00	-6.84	-27.84		1.15	$1.5 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^{-8}$
$0.89 \cdot 10^{-3}$	20.54	-6.97	-27.51		1.168	$0.86 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^{-8}$
$1.24 \cdot 10^{-3}$	23.15	-6.52	-29.67	$1.880 \cdot 10^{30}$	$2.92 \cdot 10^{-2}$	$3.8 \cdot 10^3$	
$1.25 \cdot 10^{-3}$	23.68	-6.78	-30.46	$2.044 \cdot 10^{30}$	$3.05 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^3$	
$1.24 \cdot 10^{-3}$	24.32	-7.105	-31.425	$1.914 \cdot 10^{30}$	$2.91 \cdot 10^{-2}$	$3.8 \cdot 10^3$	
$1.25 \cdot 10^{-3}$	23.68	-6.78	-30.46		$3.05 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^3$	
$0.96 \cdot 10^{-3}$	21.51	-6.59	-28.10		1.094	$3.3 \cdot 10^3$	
$0.89 \cdot 10^{-3}$	20.54	-6.97	-27.51		1.168	$0.86 \cdot 10^3$	
$1.17 \cdot 10^{-3}$	23.71	-7.15	-30.86		$0.987 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^3$	
$1.03 \cdot 10^{-3}$	23.33	-7.04	-30.37		$2.23 \cdot 10^{-1}$	$3.9 \cdot 10^3$	
$0.98 \cdot 10^{-3}$	24.44	-7.40	-31.84		$0.981 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^3$	
$0.93 \cdot 10^{-3}$	24.33	-7.37	-31.70		$1.39 \cdot 10^{-1}$	$4.4 \cdot 10^3$	

§ 12. Wenn TIJ_3 ein Thallotrijodid ist, so verdient sein Löslichkeitsprodukt $(TI')(J_3')$ Interesse.

Es ist ohne weiteres aus den (TI') -Werten von Sp. XII mit den (J_3') -Werten erhältlich, wie sie aus der Gleichung

$$\frac{(J_2) \cdot (J')}{(J_3')} = k_j,$$

d. h. der JAKOWKIN-Konstante in Sp. X mittels der Werte von Sp. VIII und V hervorgehen. Diese so berechneten Löslichkeitsprodukte enthält Sp. XVII. Ihr Mittelwert $1.85 \cdot 10^{-8}$, der wie notwendig sich nur für die Lösungen mit TIJ_3 als Bodenkörper konstant ergibt, liegt dem Löslichkeitsprodukt $5.8 \cdot 10^{-8}$ des TIJ sehr nahe.

III. Die Ergebnisse und die Abhängigkeit der theoretischen Größen von den experimentellen Daten.

Aus allem Vorhergehenden folgt, daß in und aus Lösungen, die aus TIJ , Jod und Jodionen entstehen, eine große Anzahl verschiedener Molekelarten im gegenseitigen Gleichgewicht sich bilden, nämlich

1. die Ionen: J' , J_3' , TI' , TI''' , TIJ_4' ;
2. die neutralen Molekeln: TIJ , TIJ_3 , J_2 ;
3. die Bodenkörper: TIJ , TI_6J_8 , TIJ_3 , J_2 .

Als Hauptergebnisse können bezeichnet werden:

1. das analytisch in solcher Lösung nachweisbare Thallium ist praktisch vollständig als komplexes Anion TIJ_4' vorhanden;
2. das Oxydationspotential stellt ein Simultangleichgewicht der beiden Reaktionen $\text{TI}''' \rightarrow \text{TI}'$ und $2\text{J}' \rightarrow \text{J}_2$ dar und aus ihm ist daher sowohl das Konzentrationsverhältnis $(\text{TI}'''):(\text{TI}')$ wie $(\text{J}_2):(\text{J}')$ berechenbar;
3. die Absolutkonzentrationen dieser Stoffe sind einerseits mit Hilfe des TIJ -Löslichkeitsprodukts, andererseits aus der Konzentrationsbestimmung von J_2 mittels Verteilung ermittelt worden;
4. die Konstante des Komplexeleichgewichts ergab sich zu

$$k_i = \frac{(\text{TIJ}_4')}{(\text{TI}''') \cdot (\text{J}')^4} = 1.95 \cdot 10^{30};$$

5. die Bodenkörper haben bei bestimmten Joddissoziationsdrücken Umwandlungspunkte, und zwar

6. Keiner der TI -Bodenkörper besitzt eine analytisch merkliche Löslichkeit weder in Wasser, noch in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; die Angabe, daß TIJ_3 stark ätherlöslich sei, ist unrichtig und jedenfalls durch die Abspaltung von Jod veranlaßt; in jodgesättigtem Äther lösen sich bei 25° $9.89 \text{ g} = 0.03 \text{ Mol TIJ/Liter}$.

7. Die jodierten Bodenkörper wirken gleichzeitig als Thallo- und Thalliderivate der Lösung gegenüber; die festen Stoffe sind nach ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem wenig variierenden TIJ -Wirkungswert, als dessen Modifikationen sie aufgefaßt werden können,

im wesentlichen als Thalloderivate zu betrachten, was bei TIJ_3 auch mit seinen Isomorphieverhältnissen übereinstimmt.

Über die experimentellen Methoden seien auch hier nur die nötigsten Angaben beigefügt:

a) Die Gleichgewichtssysteme wurden aus TIJ (frisch gefällt mit KJ aus TINO_3 -Lösung), Jod und CCl_4 resp. CS_2 zusammengesetzt, in gut verschlossenen Flaschen im Thermostaten bei 25° , meist mit Granaten, geschüttelt. Das Potential war stets nach 2 wöchigem Schütteln völlig konstant, das Gleichgewicht daher innerhalb dieser Zeit erreicht. Da das Jod z. T. in den Bodenkörper, z. T. in die Lösung geht, so war ohne Kenntnis der nunmehr ermittelten Konstanten die Herstellung eines Systems mit bestimmten Bodenkörpern nur ungefähr vorausberechenbar und mußte teilweise dem Probieren überlassen werden.

b) Die Bestimmung des in der wässerigen Lösung befindlichen titrierbaren Jods geschah mit $0.1 \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Stärke. Dabei fällt stets zunächst schwarzes Polyjodid aus, dessen Jod aber bei gutem Umrühren mit Thiosulfat genügend schnell reagiert. Die Abscheidung des Polyjodids wird, was noch besser ist, nahezu vermieden, wenn man die Lösung in die ungefähr zu verbrauchende Menge Thiosulfat einpipettiert und event. zurücktitriert.

c) Die Bestimmung des gelösten TI geschah unabhängig von der Jodtitration: Durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in kleinem Überschuß wurde TI als TIJ sehr fein verteilt niedergeschlagen; durch Erwärmen der Lösung bis ca. 60° — Kochen wurde wegen möglicher Zersetzung des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vermieden — wurde TIJ filtrierbar und auf einem NEUBAUER-Pt-tiegel abgesaugt, mit 1% KJ -Lösung, dann mit 80% Alkohol, mit Äther und schließlich CS_2 gewaschen, da etwas Schwefel mitfällt. Die Brauchbarkeit der Methode zeigt folgende Prüfung:

0.3120 g TIJ mit J_2 in KJ -Lösung gebracht; nach dem eben beschriebenen Vorgehen wurden 0.3126 g TIJ wiedergefunden.

d) Der Jodgehalt der CCl_4 - resp. CS_2 -Lösungen wurde durch Titration mit $0.025 \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Stärke bestimmt, nachdem sie in eine wässrige KJ -Lösung einpipettiert waren.

e) Die Potentiale wurden an platinieren Pt -Spitzen als Elektroden bei 25° gegen 1 n. KCl -Kalomel-Elektrode mittels eines FRANKESchen Kompensationsapparates und Kapillarelektrometers gemessen. Die Werte stellten sich sofort ein und blieben tagelang konstant auf ± 0.5 Millivolt.

Unsere in Spalte II—VII der Tabelle aufgeführten experimentellen

Messungsergebnisse haben sehr mannigfache Verwertung zur Errechnung der verschiedenen Gleichgewichte in unseren Lösungen gefunden, für die unsere Tabelle in Spalte VIII—XVII die Konstanten resp. die Konzentrationen der beteiligten Molekelarten aufführt. Um über den gegenseitigen Zusammenhang dieser Größen Klarheit zu erhalten, scheint es erwünscht, im folgenden den mathematischen Zusammenhang formelmäßig darzustellen; wir tun dies z. T. in logarithmischer Form:

Es ist

$$\log \text{ VIII} = \log (J') = P_j + \frac{1}{2} \log V - \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. Gleichg 1 a, § 4})$$

$$\text{IX} = (J') = (\text{II} - \text{IV} + \text{V}) \alpha \quad (\text{s. § 5})$$

$$\text{X} = \frac{(J_2) \cdot (J')}{(J_s)} = \frac{\text{V} (\text{II} - \text{IV} + \text{V})}{\text{IV} - \text{V} - \text{VI}} = k_j \quad (\text{s. § 6})$$

$$\text{XI} = \log \frac{(\text{TI})}{(\text{TI}''')} = P_i - \frac{1}{0.02955} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. § 7 Gleichg. 3 a})$$

$$\begin{aligned} \log \text{ XII} = \text{a) wo TIJ-Bodenkörper: } &= \log \frac{L_{\text{TIJ}}}{(J')} = \log L_{\text{TIJ}} - P_j - \frac{1}{2} \log V \\ &+ \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. § 8}) \end{aligned}$$

$$\text{b) ohne TIJ-Bodenkörper: } = \log (\text{TI}''') \frac{(\text{TI})}{(\text{TI}''')} = \text{XI} + \log \text{ XIII b}$$

$$\log \text{ XIII} = \text{a) wo TIJ-Bodenkörper: } \log \frac{(\text{TI})}{(\text{TI})/(\text{TI}''')} =$$

$$\log L_{\text{TIJ}} - P_j - P_i - \frac{1}{2} \log V + \frac{3}{0.0591} \text{ VII} \quad (\text{s. § 8})$$

$$\text{b) ohne TIJ-Bodenkörper: } \log \frac{(\text{TIJ}_4')}{\frac{(\text{TIJ}_4')}{(\text{TI}''') (J')^4} \cdot (J')^4} = \log \frac{\text{VI}}{\text{XIV} \cdot \text{VIII}^4} =$$

$$- 4 P_j - \log \text{ XIV} + \log \text{ VI} - 2 \log V + \frac{4}{0.0591} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. § 9 Gleichg. 5})$$

$$\log \text{ XIV} = \log \frac{(\text{TIJ}_4')}{(\text{TI}''') (J')^4} = \log \frac{\text{VI}}{\text{XIII} \cdot \text{VIII}^4}$$

$$\begin{aligned} &= \log k_i = P_i - 3 P_j - \log L_{\text{TIJ}} + \log \text{ VI} - \frac{3}{2} \log V + \\ &\quad \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. § 9 Gleichg. 5}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log \text{ XV} &= \log \frac{(\text{TIJ}_4)}{(\text{J}')} = \log \frac{\text{VI}}{\text{VIII}} \\ &= \log k_n \cdot (\text{TIJ}_3) = -P_j - \frac{1}{2} \log V + \log \text{VI} + \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \\ &\quad (\text{s. § 10 Gleichg. 6a})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log \text{ XVI} &= \log \frac{k_n \cdot (\text{TIJ}_3)}{(\text{J}_2)} = \log \frac{\text{XV}}{V} \\ &= \log k \cdot (\text{TIJ}) = -P_j - \frac{3}{2} \log V + \log \text{VI} + \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \\ &\quad (\text{s. § 11 Gleichg. 8})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log \text{ XVII} &= \log (\text{TI}) (\text{J}_3') = \log \frac{\text{XII}}{\text{X}/(\text{VIII} \cdot V)} \\ &= \log L_{\text{TIJ}_3} = P_i - 3P_j - \log X - \log \text{XIV} - \log V + \\ &\quad \log \text{VI} + \frac{1}{0.0591} \cdot \text{VII} \quad (\text{s. § 12})\end{aligned}$$

In den meisten dieser Formeln figurieren außer den als erste Glieder angeordneten Konstanten (P_i , P_j , L_{TIJ} , L_{TIJ_3} , XIV, X) als Variable lediglich die Werte von VI, V und VII, d. h. die Konzentrationen (TIJ_4) , (J_2) und (J') .

Die Beziehungen zwischen diesen Größen erhalten ihre molekular-theoretische Deutung, wie wir gesehen haben — denn so sind sie abgeleitet worden — erst durch die Einführung der Überlegung, daß die Konzentrationen von TI^{III} und TI^{I} einerseits, J_2 und J' andererseits, in einem gegenseitigen Oxydationsgleichgewicht sich befinden und also auch gleichzeitig durch das Oxydationspotential bestimmt werden, wie es die Formeln (1) II, § 4 und (3) II, § 7 angeben.

Herr W. MAITLAND wünscht bei dieser Gelegenheit den „Carnegie Trustees for the Universities of Scotland“ seinen Dank für die Fellowship abzustatten, die ihm die Ausführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.

Breslau, Abteilung für physikal. und anorganische Chemie des chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1906.