

Zur Kenntniss der Thalliumoxalate.

Von

R. ABEGG und J. F. SPENCER.

Mit 1 Figur im Text.

I. Thallooxalat.

Um über den Molekularzustand dieses schwerlöslichen Salzes in Lösung Aufschluß zu erhalten, bestimmten wir bei 25° seine Löslichkeit und ihre Änderung durch Zusätze von TlNO_3 und von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Tabelle 1.

Zusatz TlNO_3 .

Nr.	mol. Konz. d. Zusatzes	mol. Konz. v. $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$
1	0	0.03768
2	0.04114	0.0264
3	0.0799	0.0195
4	0.1597	0.01235

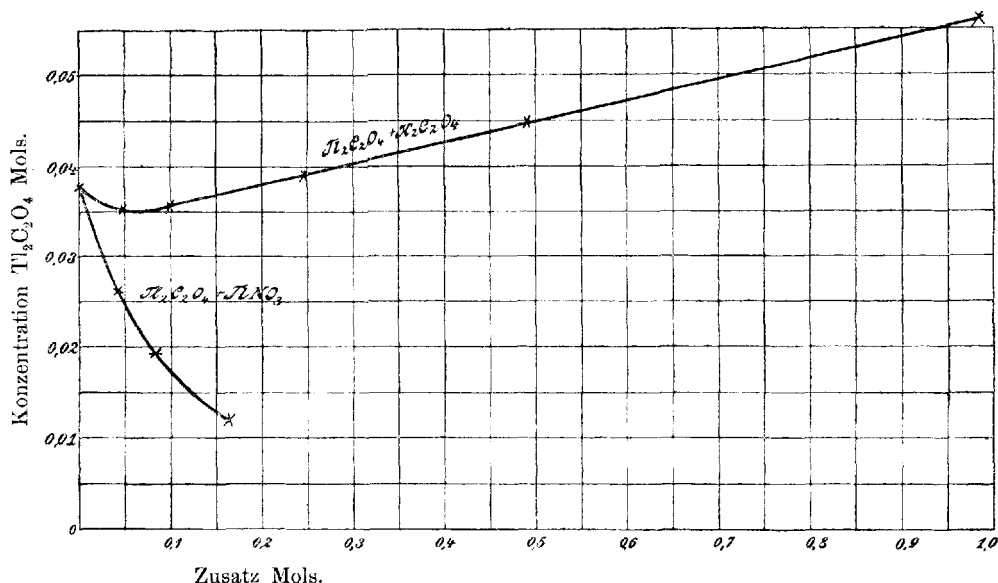
Tabelle 2.

Zusatz $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Nr.	mol. Konz. d. Zusatzes	mol. Konz. v. $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$
1	0	0.03768
5	0.0498	0.0351
6	0.0996	0.03565
7	0.2467	0.0390
8	0.4886	0.04506
9	0.9785	0.05536

Die Konzentrationen sind durchweg in Mol, nicht in Äquivalenten angegeben. Die analytische Tl-Bestimmung wurde, wie 44, 381 (1905) zitiert, ausgeführt.

Die mit dem $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gleichionigen Zusätze wirken, wie man sieht (vgl. die Figur), wesentlich verschiedenartig. Die Vermehrung von Ti -Ionen bewirkt gemäß der NERNSTschen Theorie eine Löslichkeitsabnahme, während die Konzentrationserhöhung von $\text{C}_2\text{O}_4''$ bei geringen Beträgen ebenfalls die Löslichkeit vermindert, bei größeren jedoch eine erhebliche Löslichkeitszunahme verursacht.



Die qualitative Erklärung dieser Effekte ist leicht ersichtlich: Die $\text{C}_2\text{O}_4''$ -Ionen superponieren über die Rückdrängung der $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Ionisation eine Löslichkeitserhöhung, die der Bildung eines komplexen Thallooxalatanions zuzuschreiben ist.

Zur quantitativen Erklärung ist vor allem die Kenntnis des Löslichkeitsproduktes

$$L = (\text{Ti})^2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4'')$$

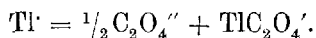
notwendig. Wegen der Komplexbildung läßt sich jedoch aus der Konzentration der gesättigten $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung in zusatzfreiem Wasser diese Größe nicht ermitteln; denn auch in dieser Lösung können bereits die $\text{C}_2\text{O}_4''$ -Ionen mehr oder weniger Komplexe mit undissoziiertem $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bilden, so daß man nicht die Äquivalenzbeziehung

$$(\text{Ti}) = \frac{1}{2}(\text{C}_2\text{O}_4'')$$

voraussetzen darf, sondern vielmehr die Beziehung

$$(\text{Tl}) = \frac{1}{2}(\text{C}_2\text{O}_4'') + \frac{1}{2n - m} (\text{Tl}_m(\text{C}_2\text{O}_4)_{\frac{n}{m}})^{(2n - m) \cdot 1},$$

oder wie sich als einfachster Fall ($n = m = 1$) hier ergab:



Außerdem ist bei diesem immerhin ziemlich löslichen Salz zu gewärtigen, daß seine Gesamtkonzentration nicht mit seiner Ionenkonzentration gleichgesetzt werden darf.¹ Es war daher erforderlich, die maßgebenden Ionenarten Tl^+ und $\text{C}_2\text{O}_4''$ unabhängig zu bestimmen. Die Kenntnis der Tl^+ -Konzentrationen hofften wir gemäß der NERNSTschen Formel durch EMK.-Messungen von zwei Tl -Elektroden zu erhalten, deren eine in einer Lösung von bekanntem Tl -Ionengehalt (z. B. TlNO_3), die andere in der mit $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gesättigten Lösung sich befand. Ob die Tl -Elektroden zu diesem Zwecke brauchbar sind, wurde zunächst geprüft, indem wir sie in Lösungen verschiedener bekannter Konzentrationen untersuchten. Die Zahlenwerte bedeuten die EMK. gegen 0.1-N. E. (gemessen wurde gegen 0.1-N. E. bei 25°, Konstanz mindestens 24 Stunden, Elektroden Pt-Spitzen überzogen mit $\text{Tl} + \text{Hg}$).

Tabelle 3.

Konzentr.	TlNO_3	$A \cdot 10^3$	TlCl	$A \cdot 10^3$	Tl_2SO_4	$A \cdot 10^3$	Konz.	TlOH	$A \cdot 10^3$
gesättigt ¹	0.7105	48.7	0.7752	43.2	0.7330	40.4	0.757	0.6786	54.5
$\frac{1}{10}$ ges.	0.7542	48.7	0.8184	12.8	0.7734	41.3	0.0757	0.7331	56.2
$\frac{1}{100}$ "	0.8029	26.6	0.8312	6.8	0.8147	17.8	0.00757	0.7893	38.2
$\frac{1}{1000}$ "	0.8305		0.8380		0.8325		0.000757	0.8275	

¹ Sättigungskonzentrationen (25°): $\text{TlNO}_3 = 0.433$; $\text{TlCl} = 0.0161$; $\text{Tl}_2\text{SO}_4 = 0.1101$ Mol/l.

Wie ersichtlich, entsprechen die EMK.-Differenzen (die übrigens sehr konstant und reproduzierbar sind) für 10fache Verdünnung auch nicht annähernd der theoretischen Differenz $A = 59$ Millivolt für einwertige Ionen. Die Vermutung, daß hierfür die Auflösung des Elektrodenmetalls durch Luftzutritt verantwortlich sei, scheint aber nicht zuzutreffen. Wenigstens konnten bei dauerndem Durchleiten von Wasserstoff durch die Lösungen keine anderen Resultate erzielt werden.

Wir versuchten weiter die Anwendbarkeit von Elektroden dritter Art nach LUTHER, indem wir die Kombination $\text{Ag} | \text{AgJ} | \text{TlJ}$ in

¹ Vgl. ABEGG und PICK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1905), Heft 11, S. 25—71.

den Thallolösungen als Elektrode anwandten; hier konnten keinerlei konstante Potentiale erzielt werden; die Schwankungen beliefen sich auf etwa 50 Millivolt. Vielleicht sind die Bodenkörper AgJ und TlJ nebeneinander nicht stabil und bilden Mischkristalle. Wir verzichteten daher auf die Messung der Tl⁺-Konzentrationen und bestimmten dafür die C₂O₄²⁻ mit Hilfe der von SCHÄFER und ABEGG¹ erprobten Ag | Ag₂C₂O₄-Elektrode. Dabei legten wir als Vergleichswert zugrunde, daß diese Elektrode in einer Lösung von 0.5 mol. K₂C₂O₄, deren C₂O₄²⁻-Ionengehalt nach der Leitfähigkeit zu 0.288 mol. C₂O₄²⁻ im Liter angenommen wurde, gegen die ¹/₁₀-Normalelektrode (0.1-N. E.) positiver Pol wird und die EMK. 0.143 Volt liefert. Wir benutzten demnach die Formel zur Berechnung der C₂O₄²⁻-Konzentration x unserer Lösungen aus der EMK. ε gegen die 0.1-N. E.

$$0.143 - \varepsilon = 0.0295 \log \frac{x}{0.288}$$

$$\text{oder} \quad \log x = \frac{0.143 - \varepsilon}{0.0295} + \log 0.288.$$

Die gemessenen Oxalatpotentiale sind in folgender Tabelle 4 unter ε angegeben. Daraus berechnen sich die in Spalte 4 angegebenen C₂O₄²⁻-Konzentrationen:

Tabelle 4.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Z.	mol. Konz. des TlNO ₃	Gesamt- lösl. Mol Tl ₂ C ₂ O ₄	ε	Konz. C ₂ O ₄ ²⁻	Konz. Tl ⁺	Konz. TlC ₂ O ₄ ⁺	$L \cdot 10^{-5} =$ (Tl ⁺) ² · (C ₂ O ₄ ²⁻)	$k =$ TlC ₂ O ₄ ⁺ · Tl ⁺ · C ₂ O ₄ ²⁻
1	0	0.03768	0.1915	$6.51 \cdot 10^{-3}$	$44.0 \cdot 10^{-3}$	$31 \cdot 10^{-3}$	1.26 (1.56)	108
2	0.04114	0.0264	0.2005	$3.24 \cdot 10^{-3}$	$65.5 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-3}$	1.39	108
3	0.0799	0.0195	0.2080	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$86.1 \cdot 10^{-3}$	$17.5 \cdot 10^{-3}$	1.33	113
4	0.1597	0.01235	0.2180	$0.83 \cdot 10^{-3}$	$131.4 \cdot 10^{-3}$	$11.3 \cdot 10^{-3}$	1.43	104
Mittel: 1.38								108

In den TlNO₃-haltigen Lösungen war der wesentliche Teil der vorhandenen Tl⁺-Ionen vom Nitrat gemäß seiner Dissoziation geliefert. Dieser Betrag (1) wurde aus den Angaben von NOYES² berechnet; dazu ist zu addieren der Betrag (2) der vom Tl₂C₂O₄ durch

¹ Z. anorg. Chem. 45 (1905), 2.

² Z. phys. Chem. 6 (1890), 241.

die Ionisation in $2\text{Tl} + \text{C}_2\text{O}_4''$ gebildeten Ionen, der also einfach = $2\text{C}_2\text{O}_4''$ gesetzt werden muß. Endlich ist in Rechnung zu stellen die Tl' -Konzentration (3), die aus der Dissoziation des $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in Tl' und den Komplex $\text{TlC}_2\text{O}_4'$ resultiert. So berechnet sich z. B. für Nr. 4:

$$\left. \begin{array}{l} (1) \text{ Tl}' \text{ aus } \text{TlNO}_3 = 0.1184 \\ (2) \text{ Tl}' \text{ aus } 2\text{C}_2\text{O}_4'' = 0.00166 \end{array} \right\} \text{ zusammen: } 0.1201.$$

Es wurde angenommen, wie aus den nachher mitzuteilenden Leitfähigkeitsmessungen hervorging, daß keine wesentliche Menge (nämlich nur 0.0002 Mol) des Salzes $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in undissoziierter Form vorhanden sei, sondern daß der Rest von der ternären Dissoziation in $2\text{Tl}' + \text{C}_2\text{O}_4''$ praktisch vollständig binär in $\text{Tl}' + \text{TlC}_2\text{O}_4'$ ionisiert sei.

Danach ergibt sich für Lösung 4: von 0.01235 Mol sind ternär dissoziiert (in $2\text{Tl}' + \text{C}_2\text{O}_4''$) $0.83 \cdot 10^{-3}$, daraus Tl' $1.66 \cdot 10^{-3}$, der Rest binär (in $\text{Tl}' + \text{TlC}_2\text{O}_4'$, also $11.52 \cdot 10^{-3}$, daraus Tl' $11.52 \cdot 10^{-3}$.

Wie die Rechnung lehrte, wird der Anschluß zwischen Theorie und Experiment noch besser, wenn man das undissoziierte $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nicht als vollständig verschwindend, sondern als $0.2 \cdot 10^{-3}$ ansetzt. Wir rechneten daher in diesem Falle mit der binär dissoziierten Menge $11.32 \cdot 10^{-3}$.

Analog wurden die Tl' -Konzentrationen für die übrigen Lösungen berechnet, immer unter Zugrundelegung, daß die undissoziierte Menge zu allen an $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gesättigten Lösungen $0.2 \cdot 10^{-3}$ betrage. In der Lösung 1 ohne TlNO_3 -Zusatz konnte außerdem aus der Leitfähigkeit für die gesättigte Lösung unter Annahme des Rechnungsschemas A_v/A_o die Tl' -Konzentration zu 0.0467 berechnet werden, was nahe mit dem Wert von Tabelle 4 stimmt, und für L den Wert $1.56 \cdot 10^{-5}$ gibt. Das Mittel beider verschieden berechneten Werte stimmt vorzüglich zu den übrigen.

Das unter L tabellierte Löslichkeitsprodukt zeigt durch seine Konstanz, daß die zugrunde gelegten Annahmen zutreffen, also daß

1. in allen $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -gesättigten Lösungen undissoziiert vorhanden ist ca. $0.2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l,

2. daß die $\text{C}_2\text{O}_4''$ -Konzentration dem Oxalatpotential entspricht,

3. daß die Tl' -Konzentration zum wesentlichen Teil der binären Dissoziation in Tl' und Komplex $\text{TlC}_2\text{O}_4'$ entstammt, zu einem kleineren Teil der ternären Dissoziation.

Die so erlangte Kenntnis der in diesen Lösungen nebeneinander existierenden und in Tabelle 4 aufgezählten Ionenarten erlaubt noch

weiter, die Stabilitätskonstante k des Komplexes $\text{TlC}_2\text{O}_4'$ zu berechnen; sie ist nämlich (Tab. 4, Spalte 8) gemäß dem Massenwirkungsgesetz

$$k = \frac{(\text{TlC}_2\text{O}_4')}{(\text{Tl}) \cdot (\text{C}_2\text{O}_4'')} = 108.$$

Weiter können wir nun unser Löslichkeitsprodukt $L = 1.38 \cdot 10^{-5}$ dazu verwerten, in den Lösungen mit Oxalatüberschuß (Tabelle 2) die Verhältnisse näher zu berechnen. Wir erhalten zunächst mittels der Oxalatpotentiale die Konzentrationen von $\text{C}_2\text{O}_4''$, aus diesen mittels des Löslichkeitsprodukts die Konzentrationen von Tl' und mittels k die Konzentrationen von $\text{TlC}_2\text{O}_4'$ -Komplex.

Tabelle 5.

Nr.	1 Zusatz	2 $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3 ε	4 $\text{C}_2\text{O}_4''$	5 Tl'	6 $\text{TlC}_2\text{O}_4'$	7 $\frac{1}{2}(\text{Tl}' + \text{TlC}_2\text{O}_4')$
5	0.0498	0.0351	0.1580	0.0891	0.0125	0.0120	0.0123
6	0.0996	0.03565	0.1790	0.0171	0.0285	0.0527	0.0406
7	0.2467	0.0390	0.1615	0.0679	0.0143	0.105	0.0596
8	0.4886	0.04506	0.1460	0.227	0.00787	0.191	0.0995
9	0.9785	0.05536	0.1290	0.860	0.00401	0.372	0.188

Die hiernach in den Lösungen vorhandenen Ionenarten finden sich in den Kolumnen 4, 5, 6 berechnet, doch zeigt der Vergleich von Spalte 7, die das hieraus abgeleitete Gesamt-Tl enthält, keine sehr befriedigende Übereinstimmung mit dem durch Versuch gefundenen Wert (Spalte 2). Der letztere ist in den höheren Konzentrationen kleiner als die Theorie voraussieht. Es könnte aber viel daran liegen, daß alle die theoretisch abgeleiteten Werte auf den durch Potentialmessungen ermittelten $\text{C}_2\text{O}_4''$ -Konzentrationen beruhen. Soviel ist aber mindestens qualitativ sicher, daß der verschiedene Effekt des Tl' - und des $\text{C}_2\text{O}_4''$ -Zusatzes durch die erhebliche Komplexbildung zu erklären ist, die im letzteren Falle sich über die bei Tl' -Zusatz allein geltend machende Löslichkeitserniedrigung superponiert.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit von $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gab folgende Resultate:

(S. Tabelle 6, S. 412.)

Die Lösungen waren mit Wasser von $\kappa = 2 \cdot 10^{-6}$ hergestellt. Zwei unabhängige Versuchsreihen ergaben genau übereinstimmend

Tabelle 6.

Konz. $\frac{1}{2}\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\alpha \cdot 10^3$	Λ	Λ f. äq.-norm. $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ca.	Λ $\frac{1}{2}\text{Ti}_2\text{CO}_3$	Λ $\frac{1}{2}\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Λ $\frac{1}{2}\text{Ti}_2\text{SO}_4$	Verdünnung. v
gesättigt = 0.07536	6793	90.1	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ ges. = 0.376	3883	103.1	121	93.5	105	113.1	32
$\frac{1}{4}$ „ = 0.188	2173	105.3	127	107.3	118	122.9	64
$\frac{1}{8}$ „ = 0.094	1188	126.1	132	119.2	128.5	131.2	128
$\frac{1}{16}$ „ = 0.047	642	136.3	137	129.9	139	138.3	256
$\frac{1}{32}$ „ = 0.0235	343	145.6	139	137.1	147.7	143.1	512
$\frac{1}{64}$ „ = 0.0127	180	152.8	142	143.4	153.5	146.4	1024
$\frac{1}{128}$ „ = 0.0058	91.8	155.9	21	50	48.5	33	$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$
$\frac{1}{256}$ „ = 0.0029	49.3	167.4					
$\frac{1}{512}$ „ = 0.0015	26.3	178.7					
$\frac{1}{1024}$ „ = 0.00075	14.9	202.5					

obige Werte. Wie die daneben gestellten Zahlen für $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zeigen, ist die Leitfähigkeit bei höheren Konzentrationen für das Ti -Salz erheblich geringer (Ti und K sind fast gleich beweglich). Das spricht dafür, daß auch die Ionisation hier geringer ist als beim K -Salz. Bemerkenswert ist aber, daß bei größeren Verdünnungen das Ti -Salz an Leitfähigkeit das K -Salz überholt und dabei gleichzeitig seinen aus den Beweglichkeiten der Ionen zu ungefähr 146 (25°) anzunehmenden Grenzwert stark überschreitet. Dies kann nicht anders denn als Folge einer Hydrolyse aufgefaßt werden und es fragt sich, ob diese durch die Schwäche der Säure oder der Base hervorgerufen wird.

Nach den Messungen von FRANKE¹ sehen wir, daß auch die anderen Thallosalze bis zu Verdünnungen von 1024 l/Äq. einen derartigen Gang zeigen, der mit zunehmender Schwäche des Anions stärker wird, wie sich aus der 2. Hälfte von Tabelle 6 aus den Werten $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ erkennen läßt. Da die Oxalate starker Kationen sich normal verhalten, so wird man annehmen müssen, daß im $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ die Kombination einer mäßig starken Säure mit einer schwachen Base vorliegt.

Für die Schwäche der Base TlOH spricht ferner noch ihre sehr kleine Bildungswärme, sowie insbesondere ihre leichte Dehydratisierbarkeit, die offenbar mit der Elektroaffinität des Kations parallel geht. Davon überzeugt man sich leicht, wenn man in dieser Hinsicht etwa die Reihe KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, AgOH , HgO betrachtet.²

¹ S. KOHLRAUSCH und HOLBORN, S. 165.

² Vgl. AREGG, *Handb. d. anorg. Chem.*, II, 2, S. 3, Leipzig 1905.

II. Thallioxalat.

Zur Feststellung der Komplexbildungstendenz des Thallioxalats, deren Unterschied von den entsprechenden Größen der Thallostufe Interesse verdienen, wurde versucht, $Tl_2(C_2O_4)_3$ aus annähernd äquivalenten Mengen frisch gefällten Hydroxyds $Tl(OH)_3$ und Oxalsäure herzustellen. Das schwer lösliche reinweiße Pulver, welches man so erhält, wurde zuerst mit Wasser gewaschen, um dann seine Wasserlöslichkeit zu bestimmen. Da es jedoch, wie die Bräunung zeigte, hydrolytisch gespalten zu werden schien, so nahmen wir statt reinen Wassers eine verdünnte Lösung von $K_2C_2O_4$ (0.0498 mol.). Qualitativ wurde festgestellt, daß selbst konzentrierte Lösungen von $K_2C_2O_4$ nur wenig Thallioxalat auflösten, die Komplexbildungstendenz also wider Erwarten recht klein sein muß. Auch beim Schütteln mit solchen Lösungen trat, wenn auch erheblich langsamer als in reinem Wasser, Bräunung ein. In der Lösung selbst war keine Spur von Thallialz durch die sehr empfindliche KJ-Probe (Jodausscheidung) nachzuweisen; dagegen waren meßbare Mengen von Thalliosalz vorhanden.

Wandte man als Lösungsmittel die gleiche $K_2C_2O_4$ -Lösung (0.0498 mol.) an, die zugleich an $Tl_2C_2O_4$ (s. vor. Abschnitt) gesättigt war, so war Thallialz nachweisbar, ohne jedoch konstante Jodtitrationen zu ergeben.

Der Versuch, die Tl^{+++} -Ionenkonzentration durch Messung von Oxydationspotentialen¹ festzustellen, schlug zwar fehl, brachte jedoch die Erklärung für die beschriebenen Erscheinungen. Die Potentiale verschoben sich nämlich während der Messungen sehr schnell nach der Reduktionsseite, d. h. im Sinne wachsender Thallo- und abnehmender Thallikonzentration.

Das Thallialz reduziert sich also, und zwar auf Kosten der Oxalationen, analog wie dies bei Lichtwirkung schon lange für Ferrioxalat und Merkurioxalat bekannt ist. Der Nachweis einer CO_2 -Entwicklung gelang leicht, indem man (bei 25°) eine mit feuchtem Thallioxalat beschickte Flasche an einer Barytwasserabsorptionsvorrichtung anschoß, die gegen die Luft- CO_2 geschützt war. In der Wärme stellt sich die CO_2 -Entwicklung stürmisch ein, wobei neben weißem Thallooxalat braunes $Tl(OH)_3$ entsteht. CO_3^{--} -Ionen können wegen der Hydrolyse neben Thalliionen nicht in meßbarem Betrage bestehen, daher die Hydroxydabscheidung.

¹ S. SPENCER u. AEBEGG, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 379.

Die in der Literatur¹ beschriebenen Thallioxalkomplexsalze müssen sonach als jedenfalls sehr labile Verbindungen gelten.

Die sehr interessanten Gleichgewichte, die man möglicherweise erreichen kann, wenn man die Zersetzung im geschlossenen Gefäß bis zur Erreichung eines CO_2 -Gleichgewichtsdruckes sich abspielen läßt, und die über die Tendenz der Reaktion $\text{C}_2\text{O}_4'' \rightarrow 2\text{CO}_2$ Aufschluß geben würden, sollen einer besonderen Untersuchung unterzogen werden.

¹ s. z. B. RABE und STEINMETZ, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 88. Die hier aufgeführten analytischen Daten lassen zum mindesten die Möglichkeit offen, daß das Tl in der *i*- und *o*-Stufe gemischt vorlag.

Breslau, Anorg. Abteilg. d. Chem. Univ.-Laboratoriums, 18. Juli 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1905.
