

## POLAROGRAPHIE VON Ti(IV)-SULFOSALICYLATCHELATEN IN SAUREN, WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

L. URBANČÍK\* und M. BARTUŠEK

*Institut für analytische Chemie,  
Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 13. Januar 1976

Mittels polarographischer Untersuchung des Ti(IV)-Verhaltens in wäßrigen Lösungen von Perchlorat (pH 0,4–2,0) und Sulfosalicylat ( $c_L$  0,5–300 mM, pH 0,5–4,0) wurde die Bildung von  $TiO^{2+}$ -,  $TiO(OH)^+$ -,  $Ti(OH)L$ -,  $TiOL^-$ -,  $Ti(OH)L_3^{3-}$ - und  $TiL_3^{5-}$ -Komplexen nachgewiesen und es wurden die Werte der Gleichgewichtskonstanten ihrer Bildung bestimmt. Es wird die polarographische Bestimmung von Ti(IV) im Sulfosalicylatmedium vorgeschlagen und die irreversible Ti(IV)-Hydrolyse in klaren Lösungen verdünnter Perchlorsäure untersucht.

Die gelb gefärbten, sauren Ti(IV)-Lösungen im Sulfosalicylsäuremedium ( $H_3L$ ) wurden überwiegend mittels photometrischer Methoden untersucht. In Lösungen mit Sulfosalicylsäureüberschuß wurden die Komplexe  $TiO(HL)$ - und  $TiLH^{2+}$  beim pH < 1 und die  $TiO(HL)_2^{2-}$ -,  $TiO(HL)_3^{3-}$  und  $TiL_3^{5-}$  im pH-Bereich 1–5 nachgewiesen<sup>1</sup>. Die hydrolytische Entfärbung der gelben Chelate verläuft beim pH < 5. Von Habashy<sup>2</sup> wurden die polarographischen Wellen der Ti(IV)-Sulfosalicylatlösungen beschrieben: Welle A mit  $E_{1/2} \approx -0,3$  V (G.K.E.) beim pH  $\approx 1$ , Welle B mit  $E_{1/2} \approx -0,7$  V beim pH  $\approx 3$  und Welle C mit  $E_{1/2} \approx 1,3$  V bei pH-Werten 6–9. Auf Grund der Ansicht des Autors<sup>2</sup> entsprechen diese Wellen der Reduktion verschiedener Ti(IV)-Komplexe, welche die gleiche Anzahl koordinierter Sulfosalicylatliganden und eine unterschiedliche Anzahl von Hydroxidgruppen aufweisen; die Welle A des  $Ti(OH)L_n^{(3-n)+}$ -Komplexes, die Welle B  $Ti(OH)_2L_n^{(2-n)+}$ -Komplexes und die Welle C des  $Ti(OH)_3L_n^{(1-n)+}$ -Komplexes.

Die Ti(IV)-Ionen sind auch in merklich konzentrierten Perchlorsäurelösungen hydrolysiert, im weiten Aziditätsbereich bei  $c(HClO_4) \geq 0,1M$  überwiegt<sup>3</sup> in der Lösung  $Ti(OH)_2^{2+}$ , das bei Aziditätssenkung in  $Ti(OH)_3^+$  übergeht. Das  $Ti(OH)_2^{2+}$ -Ion, das im wäßrigen Medium dem hydratisierten  $TiO^{2+}$  äquivalent ist, wird an der Quecksilbertropfelektrode reduziert, von Habashy<sup>2</sup> wird  $E_{1/2} \approx -0,8$  V (GKE) in 0,1M- $HClO_4$  angeführt.

### EXPERIMENTELLER TEIL

*Lösungen:* Reines  $TiCl_4$  (Sovchimexport, UdSSR) wurde in 70%igem  $HClO_4$  gelöst und am Wasserbad erhitzt, bis die Lösung mit  $Ag^+$  keinen Niederschlag gab. Nach Abfiltrieren des  $TiO_2 \cdot x H_2O$ -Niederschlags und Verdünnen mit Wasser wurde in der Lösung die Ti-Konzentration 1,85 M chelatometrisch nach<sup>4</sup> und die von  $HClO_4$  6,0M mit Hilfe alkalimetrischer Titration in Gegenwart von ÄDTE nach<sup>5</sup> bestimmt. Die Ti(IV)-Stammlösung wurde je nach Bedarf mit Wasser in der Weise verdünnt, daß in ihr keine irreversible Hydrolyse verlief. Zur Messung gelangten 0,2 mM Ti(IV)-Lösungen zur Anwendung, unterschiedliche  $c_{Ti}$ -Werte sind im Text

\* Jetztige Adresse: Forschungsinstitut für energetischen Maschinenbau, Brno

ausdrücklich angeführt. Die 0,5M Sulfosalicylat-Pufferlösung wies einen pH-Wert von 2,35 auf und wurde durch teilweises Neutralisieren der Sulfosalicylsäure mittels  $\text{NaHCO}_3$  auf die Weise hergestellt, daß  $[\text{NaH}_2\text{L}] = [\text{Na}_2\text{HL}] = 0,25\text{M}$ . Die Ionenstärke  $I$  wurde überwiegend von Sulfosalicylat gebildet und von Natriumperchlorat auf den im Text angeführten Wert ergänzt.

*Apparate.* Es kam der Polarograph „Radelkis OH 102“ (Ungarn) mit Quecksilbertropfelektrode ( $m = 2,8 \text{ mg Hg/s}$  und  $t = 3,5 \text{ s}$  bei  $-0,5 \text{ V}$  in 0,04M Sulfosalicylat mit pH 2,31) und mit gesättigter Kalomelektrode (GKE) im Kalousek-Gefäß zur Anwendung. Die Messung wurde bei der Temperatur von  $21 \pm 1^\circ\text{C}$  nach Sauerstoffentfernung im Stickstoffstrom durchgeführt. Jedes Polarogramm wurde zweimal registriert, bei der Reproduktion betrug die Maximalabweichung im Wert des Halbwellenpotentials 5 mV und in der Wellenhöhe 1 Rel.%. Die lineare Abhängigkeit der Wellenhöhe M, A, B und C von der Wurzel der Reservoir-Höhe weist auf einen von der Diffusion gelenkten polarographischen Vorgang hin. Zur Untersuchung der oszillopolarographischen Abhängigkeit  $dE/dt = f(E)$  bei der Frequenz 50 c/s wurde das Polarskop „Křížik P 576“ (ČSSR) mit Quecksilbertropfelektrode und Quecksilberboden herangezogen. Zur pH-Messung der Lösungen diente das pH-Meter „PHM 22 SE“ mit Glaselektrode „G 200 C“ und Vergleichselektrode „SCE K 100“, Einstellung am Phosphatpuffer mit pH 6,50 (durchwegs Erzeugnisse der Fa. Radiometer, Kopenhagen). Die Elektrophorese verlief in einem gläsernen, mit 4 Hähnen auf 5 Kammern geteilten Röhrchen<sup>6</sup> mit einem Durchmesser von 8 mm. In den äußeren Kammern befand sich eine Silberanode und eine Silberchloridkathode im Elektrolyten von 0,1M-KCl, in den weiteren Kammern ein Grundelektrolyt und nur in der mittleren auch Ti(IV). Durch Elektromigration beim Gradienten 15 V/cm und  $i \approx 50 \mu\text{A}$  gingen die Ti(IV)-Verbindungen in die der mittleren Kammer benachbarten Kammern über und dort wurden sie nach Versuchsende mittels 5%iger Chromotropsäurelösung detegiert.

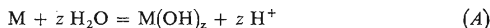
## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Ti(IV)-Welle in Perchlorsäurelösungen

Im Medium verdünnter Perchlorsäure gibt Ti(IV) eine polarographische Welle (Welle M). Bei  $c(\text{HClO}_4) \geq 100 \text{ mM}$  und  $I = 0,2$  ist  $E_{1/2} = -0,80 \text{ V}$  und die Wellenhöhe bleibt bei der Änderung des pH-Wertes konstant. Mit der Aziditätssenkung nimmt  $E_{1/2}$  negativere Werte an und die Wellenhöhe  $h(M)$  verringert sich; in 10 mM  $\text{HClO}_4$  ist  $E_{1/2} = -0,87 \text{ V}$  und  $h(M)$  verkleinert sich um 17%. Es wurde die lineare Abhängigkeit der polarographischen Wellenhöhe von der Ti(IV)-Gesamtkonzentration in der Lösung für  $c_{\text{Ti}}$  0,3–0,6 mM beim pH-Wert  $1,53 \pm 0,3$  gefunden;  $E_{1/2}$  bleibt hierbei unverändert. Die logarithmische Analyse  $\log [i/(i_d - i)] = f(E)$ , wo  $i$  die Stromstärke beim Potential  $E$  und  $i_d$  den Grenzstrom bezeichnen, ist linear und ihr Richtungskoeffizient hat den Wert 80–92 mV bei  $I = 0,1$  und  $c(\text{HClO}_4) 7\text{--}100 \text{ mM}$ . Die Irreversibilität des Elektrodenvorgangs wurde oscillographisch bestätigt, im Medium von 100 mM- $\text{HClO}_4$  zeigt sich lediglich ein Kathodenkurveneschnitt ( $Q 0,79$ ).

Die Welle M erweist sich als polarographische Teilchenreduktion, die gleichfalls als Symbol M bezeichnet wird. In 0,6 mM Ti(IV)-Lösungen im Medium verdünnter

Perchlorsäure wurden nur die einkernigen Hydrolysenprodukte  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  und  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$  gefunden<sup>3</sup>. In der vorliegenden Arbeit wurden noch kleinere  $\text{Ti}(\text{IV})$ -Konzentrationen ( $\approx 0,2$  mM) herangezogen, es ist demnach die Bildung mehrkerniger Teilchen in den untersuchten Lösungen weniger wahrscheinlich. Die festgestellte Unabhängigkeit  $E_{1/2}$  von  $c_{\text{Ti}}$  zeigt an, daß die Kernigkeit der Teilchen bei der Elektrodenreduktion ohne Änderung bleibt. Unserer Meinung nach zeigt sich die unveränderte Kernigkeit des Teilchens höchstwahrscheinlich dann, wenn die oxydierte und reduzierte Form einkernig ist. Wie die im Perchloratmedium bei  $c_{\text{Ti}}$  0,14 mM und beim pH-Wert 1,20 durchgeführte Elektrophorese zeigte, ist M das Kation. Bei Senkung der Lösungsazidität wird zufolge der Hydrolyse des M-Teilchens (Gleichung A) eine Verringerung der Grenzstromhöhe beobachtet. Die Lösung bleibt hierbei klar und scheidet keinen  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -Niederschlag aus. Wenn die Konzentration des M-Teilchens proportional der Wellenhöhe ist,  $[\text{M}] = k(\text{M}) \cdot h(\text{M})$ , kann die Gleichgewichtskonstante der Gleichung (A) mittels des Ausdrucks (I) ausgedrückt werden:



$$K = \{[\text{M}(\text{OH})_z] \cdot [\text{H}]^z\} / [\text{M}] = \{c_{\text{Ti}} - k(\text{M}) \cdot h(\text{M})\} \cdot [\text{H}]^z / k(\text{M}) \cdot h(\text{M}) \quad (\text{I})$$

Zwecks Vereinfachung sind hier die Ladungen weggelassen. Die Konstante  $k(\text{M})$  wurde aus den  $h(\text{M})$ -Messungen in genügend sauren Lösungen berechnet, in denen  $h(\text{M})$  unabhängig vom pH-Wert ist unter der Voraussetzung, daß  $[\text{M}] = c_{\text{Ti}}$ . Die untersuchte Abhängigkeit  $\log [k(\text{M}) \cdot h(\text{M}) / \{c_{\text{Ti}} - k(\text{M}) \cdot h(\text{M})\}] = f(\text{pH})$  bei  $I = 0,2$  im pH-Bereich 1,9–0,7 ist linear und hat den Richtungskoeffizienten  $\text{tg } \beta = 1,3$ , wodurch aufgezeigt wird, daß  $z$  ungefähr gleich eins ist. Die Koordination einer OH-Gruppe unter Entstehen eines wasserlöslichen Komplexes (nicht der Niederschlag von Titan(IV)-hydroxid) in Kombination mit den Ergebnissen der Arbeit<sup>3</sup> weisen darauf hin, daß es sich beim Teilchen M um das Ion  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  handelt. In wäßriger Lösung können die Ionen  $\text{TiO}^{2+}$  und  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  nicht von einander unterschieden werden, beide Formulationen sind äquivalent, im weiteren Text wird die Bezeichnung  $\text{TiO}^{2+}$  verwendet. Für die Reaktion (A) mit dem Parameter  $z = 1$  wurde der Wert der Gleichgewichtskonstanten bestimmt, der in Tabelle I zusammen mit den Konzentrationsangaben der für die Bestimmung benützten Lösungen angeführt wurde. Die in dieser Arbeit bestimmten und in der Literatur<sup>3</sup> angeführten Konstantenwerte stimmen vernünftigerweise miteinander überein (Tab. I).

#### Welle A in $\text{Ti}(\text{IV})$ -Sulfosalicylatlösungen

In Lösungen mit  $c_{\text{L}} 5$  mM ( $I = 0,2$ ) ist die Welle A beim pH 1,5 bis 3,  $E_{1/2} = -0,29$ ,  $-0,38$  und  $-0,50$  V beim pH 0,83, 1,96 und 3,14 gut entwickelt. Der Bereich, in dem

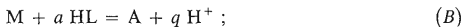
TABELLE I  
Überblick über die untersuchten Gleichgewichte

| Gleichgewicht  | log $K^a$         | Zusammensetzung der untersuchten Lösungen   |
|--|-------------------|---|
| $M + H_2O = MOH + H$<br>$TiO^{2+} + H_2O = TiO(OH)^+ + H^+$    | -2,0 <sup>b</sup> | $c_{Ti} 0,2 \text{ mM}, c_L = 0, \text{ pH } 0,7-1,9, I = 0,2$  |
| $M + HL = A$<br>$TiO^{2+} + HL^{2-} = Ti(OH)L$                 | 4,1 <sup>c</sup>  | $\text{pH} < 1,6, c_{Ti} 0,2 \text{ mM}, c_L 0-2 \text{ mM}, \text{ pH } 2,0, I = 0,04$<br>$c_{Ti} 0,5 \text{ mM}, c_L 0-4 \text{ mM}, \text{ pH } 1,75, I = 0,1$ |
| $A = A' + H$<br>$Ti(OH)L = TiOL^- + H^+$                       | -1,6 <sup>d</sup> | $\text{pH} > 1,6, c_{Ti} 0,5 \text{ mM}, c_L 1 \text{ mM}, \text{ pH } 1,0-1,9, I = 0,1$  |
| $A + HL = D + H$<br>$Ti(OH)L + HL^{2-} = Ti(OH)L_2^{3-} + H^+$ | -0,2              | $\text{pH } 0,8-1,5, [HL] = 10^{-1,5} \text{ bis } 10^{-2,2} \text{ M},$<br>$c_{Ti} 0,2 \text{ mM}, c_L 300 \text{ mM}, I = 0,6$                                  |
| $D + HL = B$<br>$Ti(OH)L_2^{3-} + HL^{2-} = TiL_3^{3-} + H_2O$ | 1,7               | $\text{pH } 1,6-2,3, [HL] = 10^{-0,6} \text{ bis } 10^{-1,6} \text{ M}$<br>$c_{Ti} 0,2 \text{ mM}, c_L 300 \text{ mM}, I = 0,6$                                   |
| $TiO^{2+} + 3 HL^{2-} = TiL_3^{3-} + H_2O + H^+$               | 5,6 <sup>d</sup>  |   |

<sup>a</sup> Mischkonstanten, in denen die Wasserstoffionenaktivität und die Konzentration der übrigen Komponenten ausgedrückt sind; <sup>b</sup> -1,7 bei  $I = 0$  ist in Arbeit<sup>3</sup> angeführt; <sup>c</sup> 3,1 bei  $I = 0,1$  ist in Arbeit<sup>1</sup> angeführt; <sup>d</sup> berechnet aus der Kombination der vorhergehenden Partialgleichgewichte, in Arbeit<sup>1</sup> wird  $\log K = 4,5$  angeführt.

die Welle A beobachtet werden kann, verschiebt sich in das saure Medium, wenn sich  $c_L$  vergrößert. Bei  $c_L$  300 mM ( $I = 0,5$ ) wurden die Werte  $E_{1/2}$   $-0,27$ ,  $-0,33$  und  $-0,45$  V bei pH-Werten 0,69, 1,14 und 1,69 gemessen. Zur Registrierung der A-Welle erweist sich als die optimale Lösung mit der  $HL^{2-}$  Konzentration 2,5 bis 3,2 mM. Dieses Medium läßt sich durch Mischen der gleichen Substanzmenge des Sulfo-salicylatpuffers  $Na_{1,5}H_{1,5}L$  und Perchlorsäure im großen Konzentrationsbereich von 20–300 mM und in pH-Grenzen von 0,7–1,8 verwirklichen. Beim  $[HL] < 1$  mM ist die A-Welle von der M-Welle und bei  $[HL] > 10$  mM von der B-Welle begleitet (Abb. 1). Die logarithmische Analyse der A-Welle bei  $c_L$  5 mM,  $I = 0,2$  und pH 2,0 ist linear und weist den Richtungskoeffizienten 58 mV auf, wobei dieser Wert einer reversiblen Elektrodenreaktion entspricht. Die unvollständige Reversibilität des der A-Welle entsprechenden Elektrodenvorgangs wurde oszillographisch nachgewiesen, die Lösung mit  $c_L$  30 mM,  $I = 0,1$  und pH 2,05 gibt einen Kathoden- ( $Q$  0,36) und einen Anodenkurveneschnitt ( $Q$  0,34) bei nicht ganz gleichem Potential. Die A-Welle ist für die polarographische Ti(IV)-Bestimmung geeignet: bei  $c_L$  5 mM,  $I = 0,1$  und pH 2,5–2,7 ist  $E_{1/2} \approx -0,4$  V und die Eichkurve  $h(A) = f(c_{Ti})$  ist für  $c_{Ti}$  0,01–0,3 mM linear. Analytisch kann auch der etwas gekrümmte Teil der Eichkurve für  $c_{Ti}$  0,3–0,5 mM herangezogen werden.

Wird der Ti(IV)-Salzlösung in verdünnter Perchlorsäure (pH  $\approx 2$ ) Sulfosalicylsäure ( $c_L$  0–2 mM) zugegeben, bleibt die Lösung farblos und bei der Polarographie wird eine Verkleinerung der M-Welle und Anwachsen der A-Welle beobachtet. Dieser Vorgang wird durch die Reaktion (B) erklärt.



Durch das Symbol A wird das Teilchen bezeichnet, dessen Reduktion durch die

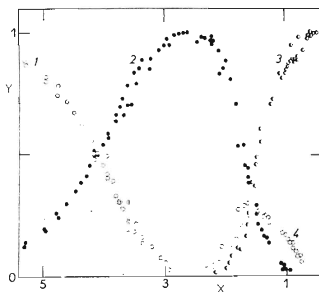


ABB. 1

Verhältnismäßige Vertretung der einzelnen Komplexe in Abhängigkeit von der Sulfo-salicylatkonzentration

$Y = [Komplex]/c_{Ti}$ ,  $X = -\log [HL^{2-}]$ .  
Der Komplex ist M für die Kurve 1, A für 2, B für 3 und D für 4. Die Experimentalpunkte wurden bei folgenden pH-Werten gemessen: 1 1–2, 2 0,5–7,0, 3 0,5–7,0, 4 0,8–3,0.

A-Welle in Erscheinung tritt. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (B) ist durch die Gleichung (2) charakterisiert. Die Konstante wird aus den verschiedenen Wellenhöhen  $h(M)$  und  $h(A)$  in Lösungen mit gleichem  $c_{Ti}$  festgestellt, in denen  $c_{Ti} = [M] + [A]$ ; für diese Größen gilt die Beziehung (3). Die Sulfosalicylsäure hat  $pK_{a1} = 2,61$  und  $pK_{a2} = 11,97$ , daher kann die Größe  $[L]$  beim  $pH < 9$  vernachlässigt und der Wert  $[HL]$  aus der Gleichung (4) berechnet werden.

$$K = [A] \cdot [H]^q / [M] \cdot [HL]^a = h(A) \cdot [H]^q / k' \cdot h(M) \cdot [HL]^a \quad (2)$$

Für  $c_{Ti}$  konstant gilt

$$h(A) + k' \cdot h(M) = \text{Konstante} \quad (3)$$

$$c_L = [H_2L] + [HL] + a[A] = [HL] \cdot [1 + [H]/K_{a1}] + c_{Ti} \cdot a \cdot h(A) \cdot [k'h(M) + h(A)]^{-1} \quad (4)$$

Aus den Versuchsdaten von drei Lösungsserien wurden die Konstantenwerte  $k'$   $0,61 \pm 0,02$ ,  $0,62 \pm 0,02$  und  $0,65 \pm 0,01$  berechnet. In die Gleichung (4) wurden versuchsweise die Parameter  $a = 1$ ,  $a = 2$  und  $a = 3$  eingesetzt. Die bei konstanter Azidität  $pH$  2,0,  $c_L$  0–2 mM und  $pH$  1,57,  $c_{Ti}$  0,5 mM,  $c_L$  0–4 mM gemessenen Angaben wurden graphisch nach (5) aufgetragen.

$$\log [k' \cdot h(M)/h(A)] = f(\log [HL])_{pH = \text{konst.}} \quad (5)$$

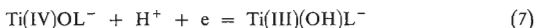
Die Abhängigkeit (5) war nur für  $a = 1$  linear und wies den die Korrektheit der Parameterwahl  $a = 1$  indizierenden Einheitsrichtungskoeffizienten ( $\text{tg } \beta = 0,93$  und  $0,83$ ) auf. Auf ähnliche Weise wurde die Abhängigkeit (6) für die in der Lösung mit  $c_{Ti}$  0,5 mM,  $c_L$  1 mM,  $I = 0,1$  beim  $pH$  1,1 bis 1,9 gewonnenen Versuchsdaten aufgetragen. Das Diagramm bildet zwei geradlinige Abschnitte, der Richtungskoeffizient des Abschnitts für  $pH < 1,6$  weist praktisch den Nullwert ( $\text{tg } \beta = 0,08$ ) und für  $pH > 1,6$  den Wert eins ( $\text{tg } \beta = 1,08$ ) auf; dies zeigt die Parametergröße der Gleichung (B) auf:  $q = 1$  beim  $pH$ -Wert  $> 1,6$  und  $q = 0$  beim  $pH < 1,6$

$$\log [k' h(M)/h(A)] - a \log [HL] = f(pH) \quad (6)$$

Die bekannten Parameter  $a$  und  $q$  gestatten die Formulierung der Formula des A-Teilchens. Es sind dies die beim  $pH > 1,6$  überwiegenden  $TiOL^-$ - und die beim  $pH < 1,6$  überwiegenden  $Ti(OH)L$ -Komplexe. Die Tatsache, daß die Verbindung A aus dem Gemisch eines Anions und eines elektroneutralen Komplexes gebildet ist, trat bei der Elektrophorese ( $c_L$  5 mM,  $c_{Ti}$  0,14 mM,  $pH$  1,75) durch ihre geringe Anodenbeweglichkeit in Erscheinung. Das elektrophoretisch bei  $c_L$  300 mM und

pH 3,87 untersuchte Teilchen B hat eine markant größere Anodenbeweglichkeit als das Teilchen A.

Die Reduktions des A-Komplexes verläuft praktisch reversibel, wodurch die Verschiebung der Halbwellenpotentiale zur Bestimmung der Zusammensetzung<sup>7</sup> der entstehenden reduzierten Komplexe verwertet werden kann. Bei konstanten pH-Werten 1,57 und 2,00 ändert sich  $E_{1/2}$  bei  $c_L$ -Vergrößerung nicht, es weist also der oxydierte und reduzierte Komplex die gleiche Anzahl von Sulfosalicylatliganden auf. Die Abhängigkeit des  $E_{1/2}$  vom pH-Wert wurde im pH-Bereich von 0,9–2,5 einmal bei konstantem  $c_L$  5 mM und auch bei konstantem  $[HL] = 2,45$  mM untersucht. In beiden Fällen ist diese Abhängigkeit linear,  $\Delta E_{1/2}/-\Delta pH = 72$  und 65 mV und dies weist annähernd auf den Verbrauch eines Protons bei der Reduktion hin, die von den Gleichungen (7) und (8) beim pH > 1,6 und beim pH-Wert < 1,6 erfaßt werden:



#### Die Welle B in Ti(IV)-Sulfosalicylatlösungen

Polarographische B-Wellen werden von Ti(IV)-Lösungen mit  $c_L$  300 mM im pH-Bereich von 1,0–8,5 geliefert. —  $E_{1/2} = 0,61, 0,73, 0,77, 0,77$  und  $0,82$  V bei pH-Werten 1,02, 2,12, 2,81, 4,35 und 4,84. Die maximale und vom pH-Wert unabhängige Höhe erreicht die B-Welle bei pH-Werten von 3,5–4,1; in diesem Intervall geben die Ti(IV)-Sulfosalicylatlösungen keine anderen Wellen. Durch Aziditätssenkung beim pH > 4,3 verkleinert sich die B-Welle und es zeigt sich eine weitere C-Welle. Die logarithmische Analyse für die B-Welle gibt zwar Richtungskoeffizienten  $\lg \beta$  56 bis 60 mV, die Irreversibilität des Elektrodenvorgangs wurde aber oszillographisch nachgewiesen; die Lösung mit  $c_L$  300 mM und dem pH-Wert 4,3 gibt nur den Kathodenkurvenesechnitt  $Q = 0,87$  und bei  $c_L$  100 mM und dem pH-Wert 2,3 zeigte sich ein Kathodenkurvenesechnitt  $Q = 0,88$  neben zwei weiteren dem Komplex A entsprechenden Einschnitten. Die B-Welle ist zur polarographischen Bestimmung von 0,1–3,5 mM Ti(IV) im Medium von  $c_L$  300 mM und den pH-Werten von 3,8 bis 4,0, geeignet;  $E_{1/2} = -0,77$  V.

Das Anwachsen der B-Welle begleitet von der Senkung der A-Welle bei der Verkleinerung der Azidität der Sulfosalicylatlösungen mit pH-Werten 1–3 und  $c_L$  von 20–300 mM wurde zur Untersuchung des Übergangs des farblosen A-Komplexes in den gelblich gefärbten B-Komplex auf analoge Weise wie beim Übergang von M in A herangezogen. Aus den Polarogrammen, auf denen sich nur eine einzige Welle des Ti(IV)-Komplexes befindet und wo also in der Lösung  $c_{Ti} = [A]$  oder  $c_{Ti} = [B]$  gilt, wurden für die bekannten Konzentrationen der einzelnen Komponenten aus der

Höhe ihrer Wellen nach  $[A] = k(A) \cdot h(A)$  oder  $[B] = k(B) \cdot h(B)$  die Proportionalitätskonstanten bestimmt. Bei Lösungen, die gleichzeitig eine A- und eine B-Welle geben, wurde beobachtet, daß die Ti(IV)-Gesamtkonzentration größer ist, als die Summe der Konzentrationen der A- und B-Komplexe.

$$c_{\text{Ti}} > k(A) \cdot h(A) + k(B) \cdot h(B). \quad (9)$$

Ohne Rücksicht auf die Ungleichheit (9) wurde die Abhängigkeit nach (10) konstruiert, deren Verlauf für  $c_L$  5–500 mM und dem konstanten pH-Wert  $2,2 \pm 0,1$  praktisch linear ist. Der Richtungskoeffizient dieser Geraden,  $\text{tg } \beta = 1,98$ , zeigt, daß Ti(IV) zwei Sulfosalicylationen beim Übergang des A- in den B-Komplex koordiniert. Das Diagramm der Abhängigkeit nach (11) war vollkommen unlinear und gestattete keine Schlußfolgerungen hinsichtlich der Anzahl der bei der Reaktion abgespaltenen Protonen. Zur  $[\text{HL}]$ -Berechnung bei  $c_{\text{Ti}} \ll c_L$  wurde von der vereinfachten Beziehung  $c_L = [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}]$  ausgegangen

$$\log [B]/[A] = f(\log c_L) \quad (10)$$

$$\log [B]/[A] - 2 \log [\text{HL}] = f(\text{pH})_{\text{pH}=\text{konst.}} \quad (11)$$

Die gleichzeitige Koordination zweier Liganden in das Ti(IV)-Chelat ist ungewöhnlich, öfter findet die sukzessive Bildung von Komplexen statt. Daher wurde die Voraussetzung der Bildung eines weiteren D-Komplexes eingeführt, der polarographisch inaktiv ist und dessen nach Gleichung (12) unter Verwendung der Versuchsbedingungen berechnete Konzentration bis 30%  $c_{\text{Ti}}$  bildet, wobei seine Bildung durch die Ungleichheit (9) erklärt wird.

$$[D] = c_{\text{Ti}} - h(A) \cdot k(A) - h(B) \cdot k(B) \quad (12)$$

$$\log [D]/[A] = f(\log [\text{HL}])_{\text{pH}=\text{konst.}} \quad (13)$$

$$\log [B]/[D] = f(\log [\text{HL}])_{\text{pH}=\text{konst.}} \quad (14)$$

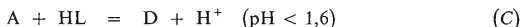
$$\log [D]/[A] - \log [\text{HL}] = f(\text{pH}), \quad (15)$$

$$\log [B]/[D] - \log [\text{HL}] = f(\text{pH}). \quad (16)$$

Die graphischen Transformationen nach (13) und (14) sind linear und ihre Richtungskoeffizienten  $\text{tg } \beta = 1,4$  und  $0,9$  sind von eins wenig unterschieden; damit wird die Korrektheit der eingeführten Voraussetzungen bewiesen und es zeigt sich,



daß die sukzessive Koordination der Sulfosalicylatliganden erfolgt. Diese Abhängigkeiten wurden in Lösungen mit  $c_L$  5–500 mM beim pH-Wert von  $2,2 \pm 0,1$  untersucht. Die weiteren graphischen nach (15) und (16) ausgewerteten Transformationen für Lösungen mit  $c_L$  300 mM und pH-Werten 0,5–8,5 haben Richtungskoeffizienten  $\text{tg } \beta$  1,06 (bei pH-Werten 0,8–1,6) und 0,25 (bei pH-Werten 1,7–2,3), die indizieren, daß sich in der ersten Stufe ein Proton, in der zweiten Stufe keines abspaltet. Der Reaktionsverlauf wird von den Gleichungen (C) und (D) erfaßt, die Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle I angeführt.



*Irreversible Hydrolyse in klaren Ti(IV)-Lösungen in verdünnter Perchlorsäure*

Es wurden drei Lösungsserien mit konstanten Ti(IV)-Konzentrationen hergestellt. In der ersten Serie wies  $c_{Ti}$  5 mM, in der zweiten 10 mM und in der dritten 50 mM auf. Die Perchlorsäurekonzentrationen zeigten in allen Serien folgende Werte: 16, 40, 80, 100, 120, 150, 200, 300, 400 und 500 mM. Aus diesen Lösungen, insoweit sie klar blieben, wurden in Zeitintervallen von 0 bis 90 Stunden nach ihrer Herstellung Proben entnommen und es wurde in ihnen auf Grund der A-Welle der Ti(IV)-Gehalt polarographisch bestimmt. Ihre Höhe war konstant bei  $c(\text{HClO}_4) \geq 100$  mM in der ersten Serie,  $\geq 150$  mM in der zweiten und  $\geq 300$  mM in der dritten und von der Zeit unabhängig. Bei geringeren Säuregehalten verkleinert sich die A-Welle mit wachsendem Zeitablauf bei konstantem  $c(\text{HClO}_4)$  und verringert sich  $c(\text{HClO}_4)$  bei konstanter Zeit. Ähnlich wurden auch die weiteren, durch Verdünnen der Ti(IV)-Stamm-lösung mit Wasser hergestellten Lösungen untersucht. Noch die Lösung mit  $c_{Ti}$  0,23M und  $c(\text{HClO}_4)$  0,75M gab eine von der Herstellung dieser Lösung von der Zeit unabhängige polarographische A-Welle; das Altern trat durch Verkleinerung der A-Welle mit fortschreitender Zeit deutlich in Erscheinung, wenn diese Lösung mit dem gleichen Wasservolumen verdünnt wurde. Der teilweise gealterten Ti(IV)-Lösung wurde ein Perchlorsäureüberschuß bis  $c(\text{HClO}_4) = 6\text{M}$  zugegeben; damit wurde ein weiteres Altern verhindert und es wurde auch eine mäßige Erhöhung der A-Welle beobachtet, während  $h(A)$  kleiner blieb als bei der frischen, nicht gealterten Lösung. Ein ähnlicher Effekt wurde auch durch Zugabe eines Sulfosalicylatpuffers zur gealterten Lösung beobachtet. Das bedeutet, daß durch Zugabe von Perchlorsäure- oder Sulfosalicylatüberschuß zur alternden Lösung nicht alles Ti(IV) in die reaktive Form überführt wird. Ähnliches Verhalten wurde auch bei Sn(IV) beschrieben<sup>B</sup>.

## DISKUSSION

Ti(IV)-Sulfosalicylatkomplexe mit einer unterschiedlichen Anzahl von Sulfosalicylatliganden geben vollkommen verschiedene polarographische Wellen, durch die die Untersuchung dieser Komplexe ermöglicht wird. Der Vorteil der polarographischen Methode zeigte sich namentlich im starksauren Medium mit geringer Reagenskonzentration bei farblosen Chelaten, deren Bildung sich nur schwierig photometrisch erfassen läßt. Mit photometrischen Methoden in Arbeit<sup>1</sup> und mit polarographischen in dieser Arbeit wurden prinzipiell gleiche Informationen hinsichtlich der Bildung von Ti(IV)-Komplexen mit Sulfosalicylat gewonnen und so wurden die experimentell nicht belegten Formulierungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Komplexe aus der Arbeit<sup>2</sup> widerlegt. Die in Tabelle I angeführten Werte der Gleichgewichtskonstanten unterscheiden sich zwar um eine ganze Größenordnung, jedoch mit Rücksicht auf die sehr komplizierten und bis jetzt nicht vollkommen eindeutig erfaßten Hydrolysevorgänge in sauren Ti(IV)-Lösungen kann man eine besonders gute Übereinstimmung der mit verschiedenen Methoden unter verschiedenen Bedingungen bestimmten Konstanten nicht erwarten. Es wurde die irreversible Hydrolyse in klaren Ti(IV)-Lösungen bei ungenügender Perchlorsäurekonzentration nachgewiesen, welche die Konzentration der reaktiven Ti(IV)-Form in der Lösung während einiger Stunden bis Tage markant ändern kann.

## LITERATUR

1. Sommer L.: diese Zeitschrift 28, 2716 (1963).
2. Habashy G. M.: J. Elektroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 8, 237 (1964).
3. Nabivanec V. I., Lukachina V. V.: Ukrain. Khim. Zh. 30, 1123 (1964).
4. Večeřa Z., Bieber B.: diese Zeitschrift 26, 2081 (1961).
5. Bartušek M., Havelková L.: Chem. Listy 61, 1356 (1967).
6. Šprta F., Bartušek M.: diese Zeitschrift 39, 2023(1974).
7. Zelinka J., Bartušek M., Okáč A.: diese Zeitschrift 38, 2898 (1973).
8. Zelinka J., Bartušek M., Okáč A.: diese Zeitschrift 40, 390 (1975).

Übersetzt von K. Grundfest.