

85. Farbreaktionen des drei- und vierwertigen Titans

von Max Schenk.

(3. IV. 36.)

I. Über eine Doppelverbindung von drei- und vierwertigem Titan.

Eine sehr gute Methode zur volumetrischen Bestimmung des Titans besteht darin, dass Ti^{3+} mit einer Ferriammoniumsulfatlösung und mit Kaliumrhodanid als Indikator titriert wird¹⁾. In der vom *Aussiger Verein*²⁾ modifizierten Vorschrift zur Reduktion des Ti^{3+} heisst es nun:

„Die fortschreitende Reduktion ist an der Änderung des Farbtons der Lösung von Dunkelbraun über Schwarz, Violett bis Blauviolett gut erkennbar. Man reduziert unter Umschwenken so lange, bis der blauviolette Farbton erreicht ist.“

Titan(IV)sulfat ist farblos und Titan(III)sulfat blauviolett (im Tageslicht; im Licht der Halbwattlampe erscheint es rotviolett!), während offenbar dunkelbraun bis schwarz gefärbte Zwischenverbindungen existieren müssen. Da ich obige Analysenmethode sehr oft und mit viel Erfolg praktiziert habe, schien mir eine Untersuchung dieser Zwischenverbindung nahe zu liegen, zumal darüber in der Literatur, wie es scheint, noch nichts zu finden ist.

Vorversuche haben ergeben, dass die Zwischenfarbe auch dann erscheint, wenn man die einzelnen Lösungen des Titan(III)- und des Titan(IV)sulfats miteinander mischt. Weinsäure verhindert diese Reaktion bei Gegenwart von Sulfaten nicht, doch zeigen die reinen Tartrate bei der Reduktion mit Zinkstaub keine Zwischenfarbe (grüne Titan(III)tartrate); letztere erscheint aber bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Verdünnte Essigsäure, Milchsäure und Phosphorsäure haben keinen Einfluss. Reine Chloride des Ti^{3+} sind rosa gefärbt und geben ohne Zusatz von Schwefelsäure keine Farbreaktion mit denjenigen des Ti^{4+} . Fluoride verhindern die Bildung der Zwischenfarbe ganz. Neutrale Fluoride reduzieren sich mit Zinkstaub zu zartrosa gefärbten Titan(III)salzen, welche beim Ansäuern in die apfelgrünen sauren Fluoride übergehen; letztere entstehen auch direkt bei der Reduktion von Titan(IV)-fluoriden bei Gegenwart von Fluss- oder Schwefelsäure.

Während das Absorptionsgebiet der blauvioletten Titan(III)sulfatlösung zwischen 6000 und 4650 Å liegt (Durchlass des gesamten sichtbaren Rot, Gelb, Blau und Violett), absorbiert die

¹⁾ S. *New Reduction Methods in Volumetric Analysis* 1918, 11,51; 1925, 10,70.

²⁾ S. *Ullmann*, Enzyklopädie der Techn. Chem. 1932 Bd. X, 23.

braune Zwischenverbindung von 5150 Å an bis hinein ins Ultraviolett, lässt also im Sichtbaren nur Rot, Gelb und Grün durch.

Versuche, die braune Zwischenverbindung zu isolieren, sind bis jetzt gescheitert. Aus diesem Grunde begnügte ich mich vorerst damit, zu untersuchen, ob für ein konstantes Verhältnis von Ti^{III} zu Ti^{IV} ein Extinctionsmaximum besteht, um daraus auf die Zusammensetzung der Zwischenverbindung schliessen zu können.

Schon die beiden ersten Titrations (mit objektiver Absorptionsmessung mittelst des lichtelektrischen Kolorimeters von *B. Lange*) zeigten aber, dass sowohl die Absorption als auch die Lage des Maximums stark von der Konzentration der Ti^{III} und Ti^{IV} abhängen.

Tabelle 1.

Titration einer Ti^{III} - mit einer Ti^{IV} -Lösung.
 Titan(III)lösung: 1,960 g = 0,0407 Mol Ti^{III} im Liter
 106,56 g = 2,17-n. Schwefelsäure
 Titan(IV)lösung: 9,78 g = 0,203 Mol Ti^{IV} im Liter
 105,20 g = 2,15-n. Schwefelsäure

Titan(IV)lösung cm ³	Absorption=Aus- schlag des Mess- instr. des licht- elektr. Kolori- meters n. <i>B. Lange</i>	auf urspr. Vo- lumen (30 cm ³) reduzierte Ab- sorption	Titan(IV)lösung cm ³	Absorption=Aus- schlag des Mess- instr. des licht- elektr. Kolori- meters n. <i>B. Lange</i>	auf urspr. Vo- lumen (30 cm ³) reduzierte Ab- sorption
a) 20 cm ³ Titan(III)lösung + 10 cm ³ dest. Wasser, schrittweise Zugabe von Titan(IV)lösung.					
0	104	104	6,75	485	594
0,93	254	261	7,66	493	620
1,76	338	358	9,12	499	651
2,45	384	415	10,75	506	688
3,13	418	463	11,95	499	712
3,85	438	494	13,40	507	732
4,65	461	533	14,62	510	758
5,46	472	558	17,75	504	806
6,05	475	570	20,67	480	810
b) 20 cm ³ Titan(IV)lösung mit Titan(III)lösung titriert (auf Vol. 20 cm ³ reduziert)					
0	0	0	12	856	1363
2	164	180	14	886	1510
4	426	512	16	905	1630
6	613	798	18	925	1760
8	732	1020	20	928	1856
10	800	1200	22	930	1960

Um diese durch ungleichmässige Verdünnung verursachte Inkonstanz zu kompensieren, dürfen nur äquimolare Lösungen miteinander titriert werden.

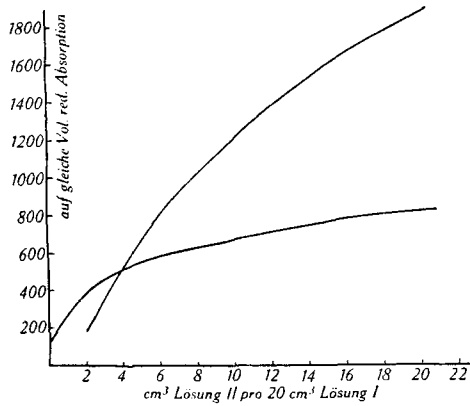


Fig. 1.

Der nächste Versuch (mit dem beliebig gewählten Mischungsverhältnis 2 Ti^{III}:1 Ti^{IV}) soll lediglich die Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration der Titanionen demonstrieren.

Tabelle 2.

Verdünnung eines Ti^{III}-Ti^{IV}-Lösungsgemisches mit Wasser und 2-n. Schwefelsäure.

Verhältnis Ti^{III}:Ti^{IV} = 1:2

Lösung enthält: 2,33 g = 0,0485 Mol Ti^{III} im Liter

4,66 g = 0,0970 „ Ti^{IV} „ „

freie Schwefelsäure 105,5 g = 2,15-n.

a)	obige Lösung cm ³	dest. Wasser cm ³	Ti-Konzentr. i. d. Mischung (Anfangs- konz. = 1)	Schwefel- säure- Konzentra- tion Äquival.	Absorption (auf urspr. Vol. red.)
	40	0	1	2,15	970
	40	20	0,66	1,44	1010
	40	40	0,50	1,075	884
	40	80	0,33	0,72	540
	40	120	0,25	0,537	409
	40	200	0,167	0,36	312
b)	obige Lösung cm ³	2-n. H ₂ SO ₄	Ti-Konzentr. i. d. Mischung (Anfangs- konz. = 1)	Schwefel- säure- Konzentra- tion Äquival.	Absorption (auf urspr. Vol. red.)
	40	0	1	2,15	970
	40	20	0,66	2,10	1140
	40	40	0,50	2,07	908
	40	80	0,33	2,05	517
	40	200	0,167	2,02	264

Bei Titration äquimolarer Lösungen hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass für verschiedene Konzentrationen, auch bei Gegenwart von Weinsäure, das Maximum der Absorption bei dem konstanten Verhältnis von 3 Ti^{III} zu 4 Ti^{IV} liegt, welchem das Oxyd Ti₇O₁₂ = 3 TiO₂ · 2 Ti₂O₃ entspricht. Nun hat *v. d. Pfordten*¹⁾ bei der Reduktion von Titandioxyd im Wasserstoffstrom bei Rotglut zunächst das Oxyd Ti₃O₅ und bei höheren Temperaturen wirklich ein Oxyd Ti₇O₁₂ erhalten, welches letzteres als orthotitansaures Titan(III)-oxyd Ti₄(TiO₄)₃ aufgefasst werden kann. Die Bildung der braunen Sulfat-komplex-Verbindung wäre also so zu verstehen:

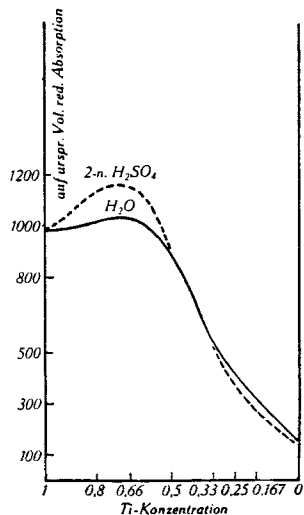
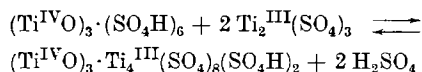


Fig. 2.

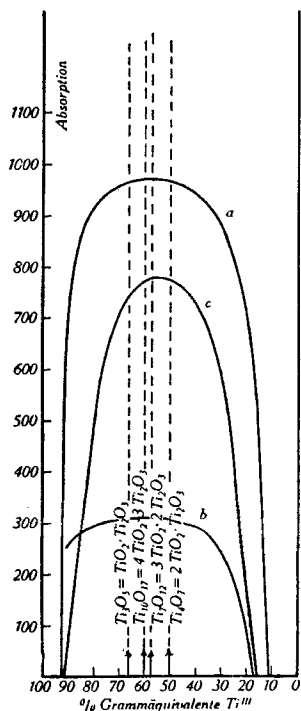


Fig. 3.

Die räumliche Konfiguration entspricht (analog dem Oxyd Ti₇O₁₂) einer dreiseitigen Pyramide: die drei Ecken der Grundfläche sind durch die drei Ti^{IV} belegt, die Zentren der drei Seitenflächen sowie die Spitze durch die vier Ti^{III}. Die Striche in Figur 4 stellen die -SO₄- bzw. -O-Bindungen dar.

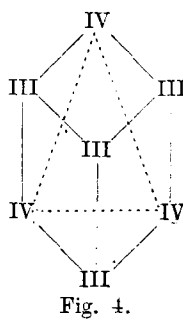


Fig. 4.

¹⁾ J. 1886, 452, 237, 201.

Tabelle 3.

Titration einer Titan(III)-Lösung mit einer äquimolaren Titan(IV)-Lösung.

Lösung I cm ³	Lösung II cm ³	Anteil der Lösung I in %	Verhältnis Ti ^{III} :Ti ^{IV}	Ausschlag
a) Lösung I: 10,44 g = 0,1448 Mol Ti ₂ O ₃ /2 im Liter 125,5 g = 2,55-n. freie Schwefelsäure Lösung II: 11,58 g = 0,1448 Mol TiO ₂ im Liter 125,5 g = 2,55-n. freie Schwefelsäure (Lösung I wurde aus Lösung II durch Reduktion mit Zinkstaub hergestellt) Instrument: lichtelektrisches Kolorimeter nach <i>B. Lange</i> .				
40	—	100	1:0	—
35	5	87,5	7:1	770
40	10	80	4:1	920
30	10	75	3:1	943
30	15	66,6	2:1	958
30	20	60	3:2	966
30	22,5	57,1	4:3	968
20	20	50	1:1	963
20	30	40	2:3	943
10	30	25	1:3	797
10	40	20	1:4	705
5	35	12,5	1:7	80
b) Lösung I: 7,35 g = 0,1020 Mol Ti ₂ O ₃ /2 im Liter 52,6 g = 1,072-n. freie Schwefelsäure Lösung II: 8,15 g = 0,1020 Mol TiO ₂ im Liter 52,6 g = 1,072-n. freie Schwefelsäure.				
30	3	91,5	10:1	235
30	5	85,7	6:1	275
30	9	77,0	3:0,9	297
30	15	66,6	2:1	301
30	21	58,8	3:2,1	305
30	26	53,6	3:2,6	303
30	30	50	1:1	300
30	90	25	1:3	193
Lösung I: 200 cm ³ einer Lösung, welche 46,20 g TiO ₂ und 5 Mol im Liter Weinsäure enthält, werden mit 45 cm ³ konz. Schwefel- säure (d = 1,84) versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt. Lösung II: die Hälfte der obigen Mischung wird mit Zinkstaub reduziert. Die Lösungen enthalten: 0,1148 Gramm-Atome Titan im Liter 1,130-n. freie Schwefelsäure 1,095-n. Weinsäure.				
40	0	100	10:0	— 0
45	5	90	9:1	48
35	5	87,5	7:1	147
40	10	80	4:1	462
30	10	75	3:1	627
30	15	66,6	2:1	722
30	20	60	3:2	770
30	22,5	57,1	4:3	778
30	30	50	1:1	775
20	30	40	2:3	726
10	25	28,6	2:5	530
10	40	20	1:4	160
5	35	12,5	1:7	— 0

Die nächstmöglichen ganzzahligen, einfachen Verhältnisse sind:

Ti ^{III}	Ti ^{IV}	Formel	% Gramm- äquival. Ti ^{III}
4	3	Ti ₇ O ₁₂	57,1
4 (2)	2 (1)	Ti ₃ O ₅	66,6
4 (1)	4 (1)	Ti ₄ O ₇	50,0
4	1	Ti ₅ O ₈	80,0
4	5	Ti ₉ O ₁₆	44,4
4 (2)	6 (3)	Ti ₁ O ₉	40,0
4 (1)	8 (2)	Ti ₆ O ₁₁	33,3
3	2	Ti ₁₀ O ₁₇	60,0

Von allen käme nur das letzte Oxyd noch in Betracht, da es dem Maximum ausser dem ersten am nächsten liegt. Jedoch sprechen zwei gewichtige Gründe gegen diese Annahme; erstens ist bis jetzt kein Oxyd von der Formel Ti₁₀O₁₇ gefunden worden und zweitens wäre die Konfiguration der Sulfate in Lösung unwahrscheinlich kompliziert.

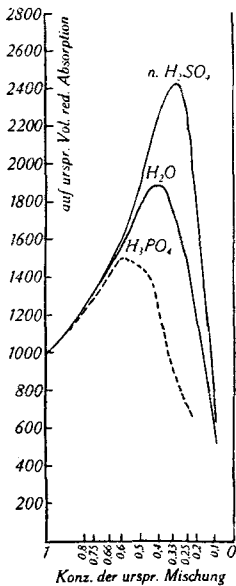


Fig. 5.

Die Verdünnungskurven für das optimale Gemisch mit Wasser, doppelnormaler Schwefelsäure und konzentrierter Phosphorsäure sind in Tabelle 4 und Figur 5 wiedergegeben. Für jeden Säuregrad besteht demgemäss ein ganz bestimmtes Absorptionsmaximum, nach welchem beim weiteren Verdünnen die Absorption unter allmählicher Rückbildung der reinen Farbe des Titan(III)sulfats stark abfällt. Der Maximalwert ist bei mittleren Säurekonzentrationen am grössten. Konzentrierte Phosphorsäure ändert den Farbton der braunen Zwischenverbindung nach reinblauviolett (bedeutend blauer als das reine Titan(III)sulfat), welche Farbe bereits beim Absorptionsmaximum erreicht ist, ganz im Gegensatz zu der Verdünnung mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, wo der Farbton annähernd (abgesehen von den starken Verdünnungen) der gleiche bleibt.

Sämtliche hier wiedergegebenen Messungen wurden unter sorgfältigem Sauerstoffabschluss in Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt, um die Oxydation des dreiwertigen Titans auf ein Minimum zu reduzieren.

Tabelle 4.

Verdünnung einer Lösung des optimalen Gemisches von 4 Ti^{III}:3 Ti^{IV}.
 Lösung I: (Gemisch von 240 cm³ Lösung I und 180 cm³ Lösung II vorigen Vers.)
 5,97 g = 0,0828 Mol Ti₂O₃/2 im Liter
 und 4,97 g = 0,0621 „ TiO₂ im Liter
 und 2,55-n. freie Schwefelsäure.
 Lösung II: a) destill. Wasser, b) 2-n. Schwefelsäure, c) konz. H₃PO₄.
 Instrument: lichtelektr. Kolorimeter nach *B. Lange*.

Lösung I cm ³	Lösung II cm ³	Konzentration der ursprüngl. Mischung	dest. W. Ausschlag (Absorption)	2-n. H ₂ SO ₄ Ausschlag (Absorption)
40	—	1	972	976
40	10	0,8	1235	1236
30	10	0,75	1305	1324
40	20	0,66	1459	1485
30	20	0,60	1590	1608
30	30	0,50	1788	1910
20	30	0,40	1885	2250
20	40	0,33	1776	2420
10	30	0,25	1464	2240
10	40	0,20	1240	1840
10	50	0,166	1020	1363
10	70	0,125	744	913
10	90	0,10	600	690
10	110	0,083	516	565

Lösung I cm ³	Lösung II konz. H ₃ PO ₄ cm ³	Konzentration der ursprüngl. Mischung	reduzierter Ausschlag (Absorption)
25	—	1	976
25	1	0,965	1010
25	3	0,891	1090
25	4	0,861	1130
25	7	0,78	1230
25	9	0,735	1300
25	11	0,693	1360
25	13	0,657	1420
25	15	0,625	1470
25	17	0,593	1510
25	19	0,568	1490
25	21	0,542	1490
25	23	0,52	1470
25	26	0,49	1450
25	29	0,462	1410
25	33	0,431	1350

II. Eine neue Reaktion des dreiwertigen Titanions mit Rhodansalzlösungen.

*Stähler*¹⁾ isolierte Rhodandoppelsalze des dreiwertigen Titans, und zwar braunes $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{CNS})_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und violette $\text{K}_3\text{Ti}(\text{CNS})_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$, ohne diese Verbindungen jedoch näher zu beschreiben. Ein Jahr später erwähnt *Grossmann*²⁾ in einer kleinen Abhandlung über Titanreaktionen, dass auf Zusatz von Kaliumrhodanid zu einer 5-proz. Titantrichloridlösung eine braune Lösung entsteht. Auch das im allgemeinen farblose vierwertige Titanion gibt mit Rhodaniden gefärbte Doppelverbindungen, z. B. gelbes Ammoniumtitan(IV)-rhodanid, rotes Kalium-, Natrium- und Bariumsalz, während das basische Titan(IV)rhodanid selbst — $\text{TiO}(\text{SCN})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ — farblos ist³⁾.

Sowohl *Stähler* als auch *Grossmann* gingen vom Chlorid aus. Nun habe ich aber gefunden, dass unter geeigneten Bedingungen eine ausserordentlich intensiv gefärbte blaue Lösung (mit Stich ins Violette) entsteht, wenn man vom Sulfat ausgeht, welches durch Reduzieren des Titan(IV)sulfats mit Zinkstaub in schwefelsaurer Lösung hergestellt worden ist. Schon die Tatsache, dass verschiedene Verbindungen entstehen, wenn man mit verschiedenen Anionen vorgeht, beweist, dass es sich hierbei nicht um einfache Ionenumsetzungen handelt, sondern vielmehr um Bildung von Komplexverbindungen, in welchen das ursprünglich an das Titan gebundene Anion (Sulfation) eine gewisse Rolle zu spielen scheint.

Tabelle 5 zeigt weiter, dass für eine bestimmte Titan(III)-Konzentration ein Maximum der Farbtiefe (Absorptionsmessung) nicht etwa bei einem kleinen ganzzahligen Verhältnis, wie es für einfache Ionenreaktionen der Fall sein dürfte, liegt, sondern bei der Proportion von ungefähr 50 Grammäquivalenten CNS' zu einem Grammäquivalent Ti^{III} . Die Lichtabsorption der optimalen, intensiv blauen Lösung des komplexen Rhodanids ist ungefähr sechzigmal grösser als diejenige der normalen, schwach lila gefärbten $\text{Ti}(\text{III})$ sulfatlösung. Dieses Optimum scheint allein von der absoluten CNS' -Konzentration abhängig zu sein, mit Maximum bei einer Konzentration von 7-fach normal oder z. B. von 566 g Natriumrhodanid im Liter. Beim Verdünnen mit Wasser entspricht die zu beobachtende Absorptionsabnahme nicht der Verdünnung (gemäss *Lambert'schem* Gesetz) allein, sondern sie hängt lediglich von der absoluten CNS' -Konzentration ab.

Die Verschiebung der Farbe wurde spektroskopisch bestimmt; das Absorptionsgebiet im Sichtbaren erstreckt sich für die drei-

¹⁾ B. 38, 2626 (1905).

²⁾ C. 1906, I. 907.

³⁾ *Rosenheim* und *Cohn*, Z. anorg. Ch. 28, 168 (1901).

Tabelle 5.

Titration einer Titan^{III}-sulfatlösung mit Natriumrhodanidlösung.
 Titanlösung: 6,94 g Ti im Liter = 0,435 Grammäquivalent im Liter
 125,5 g H₂SO₄ im Liter = 2,564-n.
 Natriumrhodanidlösung: 810 g im Liter = 10-n.
 Instrument z. Messung der Lichtabsorption (Extinction): lichtelekt. Kolorimeter nach
 B. Lange, 50 cm³-Küvette.

Konzentration des CNS-ions in der Mischung	Konzentration des Ti ^{III} -ions in der Mischung	Gr.-Äqu. CNS' pro 1 Gr.-Äqu. Ti ^{III}	Extinction	auf urspr. Volumen reduz. Extinction
0,000-n.	0,435-n.	0	25	25
0,164-,,	0,428-,,	0,38	163	168
0,323-,,	0,421-,,	0,77	270	278
0,477-,,	0,415-,,	1,15	335	352
0,606-,,	0,408-,,	1,49	390	416
0,770-,,	0,402-,,	1,92	440	477
0,91-,,	0,396-,,	2,30	494	543
1,17-,,	0,383-,,	3,06	553	628
1,43-,,	0,373-,,	3,84	572	670
1,67-,,	0,363-,,	4,60	594	715
1,89-,,	0,352-,,	5,38	630	776
2,11-,,	0,343-,,	6,15	648	820
2,50-,,	0,327-,,	7,65	690	920
3,02-,,	0,303-,,	10,0	713	1020
3,62-,,	0,278-,,	11,6	728	1140
4,23-,,	0,251-,,	16,9	728	1260
4,74-,,	0,229-,,	20,7	716	1360
5,72-,,	0,187-,,	30,7	650	1520
6,66-,,	0,145-,,	46,0	546	1670
7,27-,,	0,119-,,	61	440	1610
8,00-,,	0,087-,,	92	250	1250
8,34-,,	0,072-,,	116	143	860
9,00-,,	0,043-,,	210	- 0	- 0

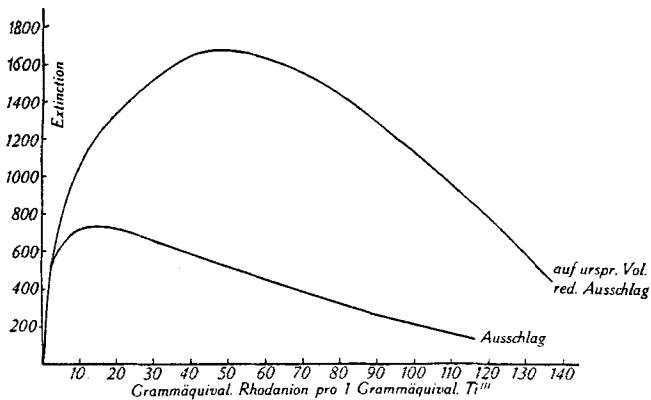


Fig. 6.

wertige Titansulfatlösung von ca. 5800 (gelb) bis 4600 (grünblau) Å, und für die Rhodankomplexverbindung von 7400 (rot) bis 4600 (grünblau) und von 4300 (blauviolett) ins Ultraviolett hinein.

Weinsäure hat auf diese Reaktion keinen Einfluss. Kalium- und Ammonium-rhodanid zeigen dieselbe Wirkung wie das Natriumsalz.

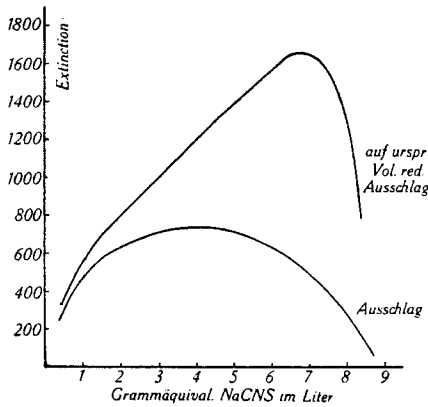
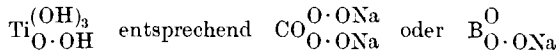


Fig. 7.

III. Vierwertiges Titan und Wasserstoffperoxyd.

Titansalzlösungen geben mit Ausnahme der Fluoride mit Wasserstoffperoxyd die bekannte gelbe bis gelbrote Färbung, welche zur Erkennung und kolorimetrischen Bestimmung des Titans mit Erfolg benützt wird. Früher nahm man an, dass auf Grund der grossen Beständigkeit dieser „Peroxyde“ in saurer und alkalischer Lösung eine Verbindung des sechswertigen Titans vorliege. Doch hat man diese Ansicht bald revidiert und vermutet heute eher eine Perverbindung von der Art der Percarbonate und Perborate, also vom allgemeinen Typus



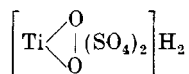
Fr. Ephraim¹⁾ sagt, dass auch beim Titan analog den Percarbonaten die unveränderten OH-Gruppen durch —O·OH-Gruppen ersetzt werden können. Diese Auffassung aber deckt sich nicht ganz mit der Tatsache, dass es nicht möglich ist, mehr als eine der freien Hydroxylgruppen durch die —O·OH-Gruppe zu ersetzen. Ausserdem werden weiter unten noch Gründe angeführt, welche eine andere Auffassung der Konstitution des „Titanperoxyds“ als naheliegender erscheinen lassen. Weiterhin schreibt M. Billy²⁾

¹⁾ „Anorganische Chemie“, 5. Aufl. (1934), S. 744.

²⁾ C. r. **172**, 1411—12 (1921).

über dieses „Peroxyd“, dass aus einer Lösung von $K_2Ti(SO_4)_3$ mit der doppelten der zur Bildung von TiO_3 notwendigen Menge 100 vol.-proz. Wasserstoffperoxyd beim Eindampfen ein Gemisch von orangeroten und weissen Krystallen, resp. mit Eiswasser ein komplexes Sulfat der „Pertitansäure“ erhalten wird, deren Gehalt an aktivem Sauerstoff einem Oxyd von $2 TiO_2 + 1,5 H_2O_2$ entspricht. Fällt man diese orange gefärbte Lösung mit Alkohol, so lässt sich im Filtrat Wasserstoffperoxyd nachweisen.

Diese leichte Abspaltbarkeit von Wasserstoffperoxyd durch blosses Auswaschen mit Alkohol dürfte bei der sonstigen Beständigkeit der Verbindung das Vorhandensein einer $-O \cdot OH$ -Bindung als sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen. Es muss in diesem Falle eher angenommen werden, dass das Wasserstoffperoxyd oder besser gesagt die $-O \cdot O$ -Gruppe an das Titansalz irgendwie angelagert wird, z. B. ähnlich wie die relativ lockere Bindung im zweiwertigen Komplex $TiO \cdot \cdot$ resp. $TiO(H_2O) \cdot \cdot$ zum ebenfalls zweiwertigen Komplex $Ti(O_2) \cdot \cdot$ resp. $TiO(H_2O_2) \cdot \cdot$. Diese Auffassung deckt sich auch mit derjenigen von *R. Schwarz*¹⁾, wonach das Wasserstoffperoxyd zusammen mit Säureradikalen einen Komplex bildet. *Schwarz* gibt für das komplexe Sulfat die Formel



an.

Für eine solche Annahme sprechen auch die folgenden Tatsachen:

1. Fluorionen, welche ganz allgemein die Bildung des $TiO \cdot \cdot$ -komplexes wegen ihres stark negativen Charakters verhindern, beeinträchtigen auch die H_2O_2 -reaktion.

2. Reine Perschwefelsäure gibt mit Titansalzen keine Gelbfärbung, sondern erst wenn man das Wasserstoffperoxyd daraus durch Erhitzen frei macht²⁾. Auch hier scheint eine Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an das $Ti \cdot \cdot \cdot$ näher zu liegen als eine chemische Umlagerung.

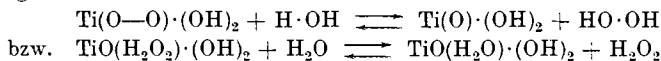
3. In starken Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure ist in grösseren Konzentrationen das gelbe „Peroxyd“ nur in der Kälte beständig. Beim Erwärmen mit zum Beispiel 60-proz. Schwefelsäure entfärbt sich die Lösung rasch unter Sauerstoffentwicklung.

4. Eine Lösung von Wasserstoffperoxyd und Titan(IV)sulfat, letzteres im Überschuss, entwickelt mit einigen Körnchen Brauneisen schon in der Kälte sichtbar Sauerstoff. Bei 35° C geht diese Reaktion schon bedeutend rascher vor sich, in der Siedehitze aber

¹⁾ *Z. anorg. Ch.* **210**, 303 (1933).

²⁾ *A. Bach*, *B.* **34**, 1520 (1901).

fast momentan. Reine Wasserstoffperoxydlösungen geben unter diesen Umständen ihren aktiven Sauerstoff bedeutend stürmischer ab, woraus im Falle einer Anlagerungsverbindung des Titans auf ein Gleichgewicht

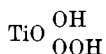


geschlossen werden kann, welches sich beim Erwärmen im Sinne von links nach rechts verschiebt.

5. Desgleichen geben solche Lösungen (Ti··· im Überschuss) mit Bichromatlösungen schon in der Kälte starke Sauerstoffentwicklung. Aus diesem Gemisch nimmt Äther blaues Chromperoxyd auf.

6. Mit andern starken Oxydationsmitteln (auch durch anodische Oxydation) kann nur unter solchen Bedingungen das Zustandekommen der Gelbfärbung beobachtet werden, unter welchen Wasserstoffperoxyd gebildet wird.

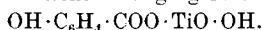
7. Wirkliche Peroxyde nach den Formeln



oder TiO·(OOH)_2 müssten aller Voraussicht nach farblos sein, während sich bei Annahme von Anlagerungen, bei welchen der Kationkomplex verändert wird, eine Farbänderung plausibler erklären lässt.

Dass es gefärbte komplexe Ti^{IV} -Verbindungen gibt, zeigen folgende Beispiele:

- a) gelbes Ammoniumtitanrhodanid, rotes Kalium-, Natrium-, Barium-Titanrhodanid; das einfache Titan(IV)rhodanid ist farblos! (*Rosenheim* und *Cohn*, l. c.)
- b) gelborange gefärbtes Kaliumtitansalicylat konnte vom Verfasser dargestellt werden. *M. Pichon*¹⁾ beschreibt ein basisches orange gefärbtes Titansalicylat



G. Scagliarini und *G. Tartarini*²⁾ fanden gelb bis rot gefärbte Additionsverbindungen von Titan(IV)chlorid mit: Benzophenon, Dimethylphthalat, Heliotropin, Salicylaldehyd, Methylsalicylat, Phenylsalicylat, Salicylsäure. Vom Verfasser wurde entdeckt, dass auch Sulfosalicylsäure mit Ti··· intensive Gelbfärbung gibt.

- c) Gerbsäure gibt ebenfalls orange-bräunliche Verbindungen.

Allerdings reagieren viele organische Präparate, vorzugsweise Alkohole, Äther und Aldehyde (z. B. käuflich Butyl- und Benzylalkohol, Cyclohexanol, Äther, Äthylenglykol, Benzylacetat, Paraldehyd, Acetessigester) mit Titan(IV)salzlösungen unter Bildung einer gelben, nur in der wässrigen Lösung löslichen Farbe. Es handelt sich dabei aber stets um freies oder durch die Berührung mit Wasser frei werdendes Wasserstoffperoxyd, das in diesen Präparaten meist anwesend ist, wie man sich zum Beispiel mit handelsüblichem Äther leicht überzeugen kann. Die reinen, frischdestillierten Substanzen geben die Reaktion nicht.

¹⁾ J. Pharm. Chim. [8] 9, 338 (1929).

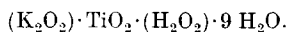
²⁾ Atti R. Accad. Lincei, Roma [6], 4, 318—324 (1926).

Tabelle 6.

Titration von Titansalzlösungen mit Wasserstoffperoxydlösungen mit dem lichtelektrischen Kolorimeter von *B. Lange* (Selensperrschichtzellen).

Titansalz- lösung cm ³	Mol TiO ₂	Wasserstoff- peroxyd- lösung cm ³	Mol H ₂ O ₂	Mol H ₂ O ₂ pro 1 Mol TiO ₂	auf gleiches Volum red. Ausschlag (Extinction)
a) Ausgangslösungen: Titansulfatlösung mit 40,34 g TiO ₂ im Liter = 0,5042 Mol/Liter. Wasserstoffperoxyd aus Perhydrol 30,67 g H ₂ O ₂ = 0,905 Mol im Liter.					
25	0,0126	5	0,0045	0,357	152
25	0,0126	7	0,0063	0,500	282
25	0,0126	10	0,00905	0,717	433
25	0,0126	15	0,01357	1,07	580
25	0,0126	20	0,0181	1,44	585
25	0,0126	25	0,0226	1,80	562
25	0,0126	30	0,0271	2,16	540
b) Ausgangslösungen: Titansulfatlösung mit 0,10085 Mol TiO ₂ im Liter Wasserstoffperoxydlösung mit 0,905 Mol H ₂ O ₂ im Liter.					
25	0,00252	0,4	0,00036	0,143	390
25	0,00252	0,8	0,00072	0,287	475
25	0,00252	1,5	0,00136	0,54	602
25	0,00252	2,0	0,0018	0,72	674
25	0,00252	3,0	0,0027	1,08	765
25	0,00252	3,5	0,0031	1,23	768
25	0,00252	4,5	0,0041	1,62	775
25	0,00252	6,0	0,0054	2,15	818
c) Ausgangslösungen: Titansulfatlösung mit 0,0101 Mol TiO ₂ im Liter Wasserstoffperoxydlösung mit 0,0226 Mol H ₂ O ₂ im Liter.					
25	0,000252	0,1	0,0000022	0,009	16
25	0,000252	0,2	0,0000045	0,018	40
25	0,000252	0,4	0,000009	0,036	98
25	0,000252	0,8	0,000018	0,071	213
25	0,000252	1,5	0,000034	0,135	353
25	0,000252	2,5	0,000057	0,227	508
25	0,000252	4,0	0,00009	0,357	695
25	0,000252	6,0	0,000136	0,540	915
25	0,000252	8,0	0,000181	0,720	1090
25	0,000252	10,0	0,000226	0,90	1190
25	0,000252	12,0	0,000272	1,08	1240
25	0,000252	15,0	0,00034	1,35	1280
25	0,000252	20,0	0,00045	1,80	1280
25	0,000252	25,0	0,00057	2,27	1360
d) Ausgangslösungen: Titansulfatlösung mit 0,5042 Mol TiO ₂ im Liter Wasserstoffperoxydlösung mit 0,452 Mol H ₂ O ₂ im Liter.					
7,0	0,00353	25	0,0113	3,20	26
10,0	0,00504	25	0,0113	2,24	129
13,0	0,00655	25	0,0113	1,73	210
16,0	0,00806	25	0,0113	1,40	296
19,0	0,00958	25	0,0113	1,18	370
22,0	0,0111	25	0,0113	1,02	442
25,0	0,0126	25	0,0113	0,90	458
30,0	0,0151	25	0,0113	0,76	462
35,0	0,0176	25	0,0113	0,65	442
a—c) Titanlösung wird mit Wasserstoffperoxydlösung titriert; d) Wasserstoffperoxydlösung wurde mit Titanlösung titriert.					

8. Bei 0° entstehen aus stark alkalischen Titanatlösungen mit Wasserstoffperoxyd farblose Anlagerungsverbindungen von der Formel¹⁾



Melikoff und *Pissarjewski* schrieben diese Formel aber ganz anders unter der heute als widerlegt geltenden Annahme 7-wertigen Titans. Obige Verbindung zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Sauerstoff und Bildung der beständigen gelben Peroxydverbindung. Das vierwertige Titanion hat demnach die Eigenschaft, in alkalischer Lösung unter geeigneten Bedingungen Alkaliperoxyde anzulagern.

Entgegen der durch *Billy* (l. c.) mitgeteilten Beobachtung beträgt das stöchiometrische Verhältnis von TiO_2 zu H_2O_2 in der Anlagerungsverbindung nicht 2:1,5 bzw. 4:3, sondern genau 1:1, was durch die nachstehend aufgezeichneten Versuche bewiesen wird. Die Absorptionsmessungen (Extinction) wurden mit dem lichtelektrischen Kolorimeter von *B. Lange*²⁾ (Kompensationsschaltung mit zwei Selenperschichtphotozellen) ausgeführt.

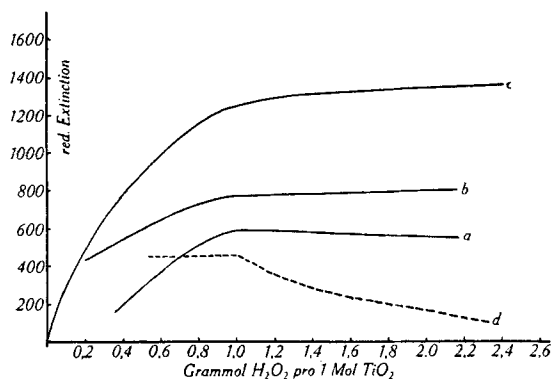


Fig. 8.

Durch Kontrolle der kolorimetrischen Bestimmungsmethoden ist obige Tatsache auch schon wiederholt bestätigt worden. Die neue Kontrolle mit einem objektive Messungen gestattenden Instrument soll diese Arbeiten lediglich ergänzen.

Zusammenfassung.

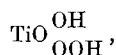
1. Die Lösungen der Sulfate des drei- und vierwertigen Titans reagieren miteinander unter Bildung einer braunviolett gefärbten, Komplexverbindung mit dem Verhältnis von $Ti^{III} : Ti^{IV} = 4 : 3$, welcher das Oxyd Ti_7O_{12} beziehungsweise $3 TiO_2 \cdot 2 Ti_2O_3$ zu Grunde liegt.

¹⁾ *Melikoff* und *Pissarjewski*, B. **31**, 678, 953 (1898); Z. anorg. Ch. **18**, 59 und **19**, 413 (1898/99). ²⁾ Chem. Fabr. **5**, 457 (1932).

Die reinen Chloride zeigen diese Reaktion nur bei Gegenwart von Schwefelsäure; Fluorionen verhindern sie ganz.

2. Titan(III)sulfatlösungen geben mit konzentrierten wässrigen Alkalirhodanidlösungen intensiv blau gefärbte Verbindungen. Die Reaktion lässt sich aber kolorimetrisch nicht verwerten, da keine Proportionalität zwischen der gelösten Menge Titanion bzw. Rhodanion und der Lichtabsorption besteht; die Farbtiefe hängt lediglich von der absoluten Konzentration des Alkalirhodanids ab.

3. Die mit Ti^{IV} -Lösungen und Wasserstoffperoxyd entstehende intensiv gelbgefärbte Verbindung scheint nicht ein eigentliches Peroxyd im Sinne der Formel



sondern ein Anlagerungsprodukt analog dem Titanylion $\text{TiO}^{\cdot\cdot}$ resp. $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})^{\cdot\cdot}$, d. h. $\text{Ti}(\text{O}-\text{O})^{\cdot\cdot}$, resp. $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{\cdot\cdot}$ zu sein.

Das stöchiometrische Verhältnis von Ti^{IV} zu H_2O_2 entspricht genau 1:1, wodurch wiederum bestätigt wird, dass diese Reaktion (in verdünnten Säuren und bei Abwesenheit von Fluorionen) für die quantitative Bestimmung des Titans kolorimetrisch verwendbar ist.

Basel, Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität.

86. Die optische Drehung von Weinsäure bei Gegenwart von Titanion

von Max Schenk.

(3. IV. 36.)

Rosenheim und *Schütte*¹⁾ geben für eine Lösung von $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser und für eine Konzentration von 1,5 g $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ in 100 cm³ Lösung die spezifische optische Drehung mit dem hohen Wert von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 140,8$ an (oder, wie in den nachfolgenden Tabellen, auf Weinsäure bezogen, mit 161,2). Entgegen der früher vertretenen Ansicht²⁾, dass Kationen die Rechtsdrehung der Weinsäure um einen bestimmten Betrag vergrössern (die sauren Salze auf $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 24,48$ und die neutralen auf 30,44), weiss man jetzt, dass diese Änderung des Drehwertes für jedes Kation spezifisch ist z. B. für (*Landolt-Börnstein*):

¹⁾ Z. anorg. Ch. 26, 257 (1901).

²⁾ Beilstein, Bd. I, S. 789 (1893).