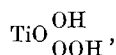


Die reinen Chloride zeigen diese Reaktion nur bei Gegenwart von Schwefelsäure; Fluorionen verhindern sie ganz.

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  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -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  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  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*<sup>1)</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 Ansicht<sup>2)</sup>, 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*):

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 26, 257 (1901).

<sup>2)</sup> Beilstein, Bd. I, S. 789 (1893).

Weinsäure . . . . .	$[\alpha]_D^{20}$	= 15,61 - 0,315 p für p = 1,2—4,7
neutr. Kalium-tartrat . .	$[\alpha]_D^{20}$	= 27,62 + 0,1064 p - 0,00108 p <sup>2</sup>
Kalium-antimonyl-tartrat	$[\alpha]_D^{20}$	= 141,4
neutr. Natrium-tartrat. .	$[\alpha]_D^{20}$	= 31,42 - 0,06766 p
neutr. Rubidium-tartrat .	$[\alpha]_D^{20}$	= 25,63 - 0,06123 p
saures Natrium-tartrat .	$[\alpha]_{0,573\mu}^{20}$	= 22,5

Obige Werte zeigen, dass der Drehwert auch stark von der Konzentration abhängt, was andererseits wieder darauf deutet, dass amphotere und leicht hydrolysierende Kationen in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration auch entsprechend die Drehung der Weinsäure beeinflussen müssen. Diese Tatsache soll im Falle des vierwertigen Titans mit nachfolgenden Versuchen belegt werden (Fig. 1 und Tab. 1).

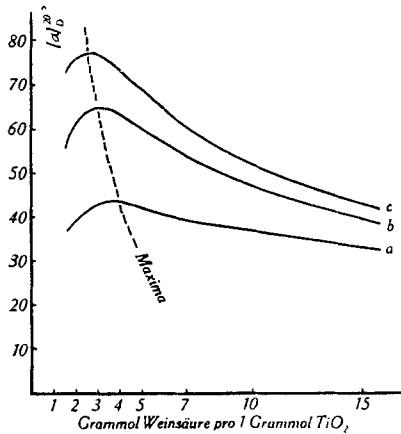


Fig. 1.

Mit zunehmender Verdünnung steigen die  $[\alpha]$ -Werte für alle Molverhältnisse, indem sich zugleich das Maximum gegen das feste Molverhältnis von 2 Mol Weinsäure zu 1 Mol Titandioxyd verschiebt (gestrichelte senkrechte Kurve), was seinen Grund wahrscheinlich in der Abhängigkeit des Dissoziationsgrades der Titansulfate von der freien Schwefelsäure hat; denn wenn man ein optimales schwefelsaures Gemisch mit 2 Mol Weinsäure und 1 Mol Titandioxyd schrittweise mit 2-n. Kaliumhydroxydlösung versetzt, dann steigt  $[\alpha]$  stark an bis zu einem Maximum, wo zugleich alle freie Schwefelsäure neutralisiert ist. Bei weiterem Zugeben von Kalilauge sinkt die Rechtsdrehung, geht in Linksdrehung (bezogen auf Weinsäure) über mit Minimum beim Punkt, wo die Hälfte der Weinsäure neutralisiert ist. ändert dann den Verlauf wieder nach rechts bis zu einem neuen

Tabelle 1.

Konzentration der Titansalzlösung: 47,16 g  $\text{TiO}_2$  = 0,589 Mol/Liter  
 180,81 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 3,69-n.

Konzentration der Weinsäurelösung: 172,1 g = 1,15 Mol/Liter  
 Polarisationsrohr 2 dm.

a)	Weinsäure- lösung $\text{cm}^3$	Titansalz- lösung $\text{cm}^3$	Drehungs- Winkel	$[\alpha]_D^{20}$ auf Wein- säure bez.	Mol Wein- säure pro 1 Mol $\text{TiO}_2$	
	20	—	4,60	13,4	—	
	20	2,5	9,97	32,7	15,7	
	20	5	10,80	39,3	7,85	
	20	10	9,93	43,3	3,92	
	20	15	8,19	41,7	2,62	
	20	20	6,68	38,9	1,96	
	20	25	5,60	36,6	1,57	
	20	20 $\text{H}_2\text{O}$	2,32	13,5	—	
	20	20 2-n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	2,27	13,2	—	
b)	Weinsäure- lösung $\text{cm}^3$	Ti- lösung $\text{cm}^3$	aufgefüllt mit dest. W. auf $\text{cm}^3$	Drehungs- Winkel	$[\alpha]_D^{20}$ auf Wein- säure bez.	Mol Wein- säure pro Mol $\text{TiO}_2$
	20	—	100	1,00	14,5	—
	20	2,5	100	2,64	38,3	15,7
	20	5	100	3,54	51,5	7,85
	20	7,5	100	4,06	59,1	5,23
	20	10	100	4,33	63,1	3,92
	20	12,5	100	4,43	64,5	3,14
	20	15	100	4,38	63,7	2,62
	20	20	100	4,15	60,4	1,96
	20	25	100	3,83	55,8	1,57
c)	Weinsäure- lösung $\text{cm}^3$	Ti- lösung $\text{cm}^3$	aufgefüllt mit dest. W. auf $\text{cm}^3$	Drehungs- Winkel	$[\alpha]_D^{20}$ auf Wein- säure bez.	Mol Wein- säure pro Mol $\text{TiO}_2$
	20	—	200	0,54	15,7	—
	20	2,5	200	1,43	41,7	15,7
	20	5	200	1,94	56,4	7,85
	20	7,5	200	2,33	67,7	5,23
	20	10	200	2,50	72,6	3,92
	20	12,5	200	2,60	75,5	3,14
	20	15	200	2,63	76,6	2,62
	20	20	200	2,60	75,5	1,96
	20	25	200	2,50	72,6	1,57

Maximum, welches dem Neutralisationspunkt der Weinsäure entspricht, um dann im alkalischen Bereich rasch auf ein fast konstantes  $[\alpha]$  abzufallen. Die Werte von  $[\alpha]$  sind natürlich angesichts der durch die Kaliumionen bedingten geringen Überlagerung nur relativ, aber die Abhängigkeit der  $[\alpha]$  von der Wasserstoffionenkonzentration dürfte doch einwandfrei erkennbar sein.

Tabelle 2.

Mischung aus 200 cm<sup>3</sup> voriger Titanlösung = 1 Mol  
 und 204 cm<sup>3</sup> voriger Weinsäurelösung = 2 Mol  
 Polarisationsrohr 2 dm

wird schrittweise titriert mit Kaliumhydroxydlösung = 2,0-n. Zur Neutralisation von Weinsäure in 25 cm<sup>3</sup> obiger Mischung braucht es 12,8 cm<sup>3</sup> 2-n. KOH, zur Neutralisation von Schwefelsäure in 25 cm<sup>3</sup> obiger Mischung braucht es 24,3 cm<sup>3</sup> 2-n. KOH, total zur Neutralisation also 36,8 cm<sup>3</sup> 2-n. KOH.

obige Mischung cm <sup>3</sup>	2-n. KOH cm <sup>3</sup>	mit dest. Wasser aufgefüllt auf cm <sup>3</sup>	Drehung	$[\alpha]_D^{20}$ auf Weinsäure bez.	Reaktion	
					Ph. ph.	Meth. or.
25	—	100	3,13	82,40	sauer	sauer
25	5	100	4,23	111,3	„	„
25	10	100	5,41	142,5	„	„
25	15	100	6,63	174,7	„	„
25	20	100	7,46	196	„	„
25	25	100	6,67	175	„	„
25	30	100	0,12	3,16	„	„
25	35	100	1,40	36,8	„	neutral
25	36,8	100	7,25	191	neutral	alkal.
25	40	100	8,67	228	alkal.	alkal.
25	45	100	6,97	183,5	„	„
25	50	100***)	3,55	93,3	„	„
25	60	100**)	2,90	76,3	„	„
25	75	100*)	2,90	76,3	„	„
Drehung der Weinsäure ohne Ti··· in gleicher Konzentration				16,4		
*) Nach 2 Minuten stark getrübt.						
**) Nach 15 Minuten beginnende Trübung.						
***) Nach 35 Minuten leichte und nach 90 Minuten starke Trübung.						

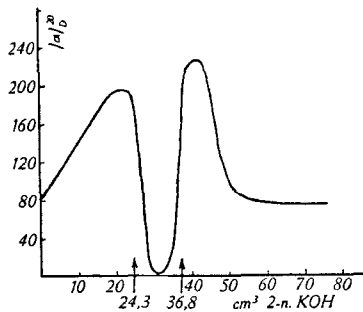


Fig. 2.

Verbindungen, in welchen das vierwertige Titanion oder das zweiwertige Titanylion ( $\text{TiO}^{\cdot\cdot}$ ) so stark komplex gebunden ist, dass es von der Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht beeinflusst werden kann, geben natürlich auch keine optische Reaktion von  $\text{Ti}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$  mit Weinsäure.

**Tabelle 3.**

Konzentration der Kaliumtitanoxalatlösung: 13,48 g  $\text{TiO}_2 = 0,1685$  Mol im Liter  
(hergestellt aus technischem  $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$  *Riedel-de Haën*)  
Konzentration der Weinsäurelösung: 172,1 g = 1,15 Mol im Liter  
Polarisationsrohr 2 dm.

Mol Weinsäure pro 1 Mol $\text{TiO}_2$	K-Ti-Oxalat-lösung $\text{cm}^3$	Weinsäure-lösung $\text{cm}^3$	aufgefüllt mit dest. Wasser auf $\text{cm}^3$	Drehung	$[\alpha]_D^{20}$ auf Weinsäure bez.	$[\alpha]_D^{20}$ auf neutr. K-tartrat bezogen
—	0	20	100	1,03	15,0	9,8
6,82	20	20	100	2,48	36,1	23,7
5,45	25	20	100	2,55	37,2	24,3
4,54	30	20	100	2,55	37,2	24,3
3,90	35	20	100	2,55	37,2	24,3
3,41	40	20	100	2,55	37,2	24,3
3,03	45	20	100	2,55	37,2	24,3
2,72	50	20	100	2,55	37,2	24,3
2,48	55	20	100	2,55	37,2	24,3
2,27	60	20	100	2,55	37,2	24,3
2,09	65	20	100	2,55	37,2	24,3
1,95	70	20	100	2,55	37,2	24,3
1,70	80	20	100	2,55	37,2	24,3

Der konstante Wert von  $[\alpha]$  von 37,2 auf Weinsäure bezogen und von 24,3 auf neutrales Kaliumtartrat bezogen steigt nach vier Tagen (schwache Mutarotation) auf 39,4 beziehungsweise 25,7. Letztere Zahl nähert sich stark dem von andern Forschern gemessenen Betrag von 27,6 für neutrales Kaliumtartrat (Tab. 4).

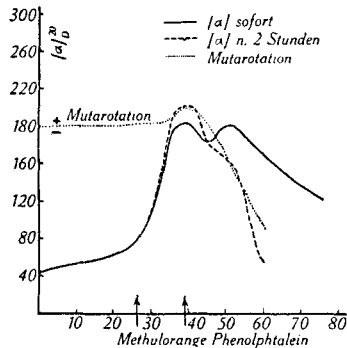


Fig. 3.

Dieses interessante Ergebnis erhärtet sich noch durch den nachstehenden Titrationsversuch einer optimalen Titankaliumoxalat-Weinsäure-Mischung mit 0,5-n. Kaliumhydroxydlösung.

Tabelle 4.

Mischung aus 330,9 cm<sup>3</sup> Kaliumtitanoxalatlösung = 1 Mol  
 und 97,0 cm<sup>3</sup> Weinsäurelösung = 2 Mol  
 Die Mischung enthält: 0,130 Mol = 10,40 g im Liter Titandioxyd  
 0,261 Mol = 39,15 g im Liter Weinsäure  
 Titration mit Kaliumhydroxyd 0,500-n.  
 Polarisationsrohr 2 dm  
 [α] auf Weinsäure bezogen.

Mutarotat.	obige Mischung cm <sup>3</sup>	0,5-n. KOH cm <sup>3</sup>	aufgefüllt mit dest. Wasser auf cm <sup>3</sup>	Drehung		[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup>		Reaktion	
				sofort	n. 2 St.	sofort	n. 2 St.	Ph.-ph.	Meth.
—	25	0	100	0,85	0,85	43,5	43,5	sauer	sauer
—	25	5	100	0,92	0,93	47,1	47,7	„	„
—	25	10	100	1,04	1,05	53,2	53,8	„	halb-„
—	25	15	100	1,09	1,12	55,6	57,2	„	„
—	25	20	100	1,21	1,22	62,0	62,5	„	neutr.
—	25	25	100	1,40	1,41	71,6	72,2	„	„
+ 4	25	30	100	2,08	2,17	106,4	110,8	„	alkal.
+ 8	25	35	100	3,75	3,90	192,0	200	„	„
+ 20	25	40	100	3,92	4,32	201	221	„	„
+ 4	25	45	100	3,58	3,65	183	187	alkal.	„
- 37	25	50	100	3,90	3,20	200	163,5	„	„
-111	25	60	100	3,25	1,09	166,5	55,8	„	„
(- 80)	25	75	100	2,42	(0,85)	123,6	43,5	„	„

Verlauf der Mutarotation des letzten Ansatzes (Beispiel): bei Zimmertemperatur (20°C)	
Drehung sofort nach Mischung . . . . .	2,42
nach 5 Minuten . . . . .	1,90
„ 10 „ . . . . .	1,58
„ 20 „ . . . . .	1,25
„ 120 „ . . . . .	0,85

Das bei Titration des Sulfats erhaltene erste Maximum fällt hier notwendigerweise wegen der stärkeren Komplexbindung des Ti···· mit Oxalsäure-ion vollständig weg. Während der Neutralisationsperiode der Weinsäure (schwacher Anstieg der Rechtsdrehung) kann noch kein Einfluss des Ti···· beobachtet werden; erst die allmähliche Neutralisation des Bioxalations (Sprengung der Komplexbindung) bewirkt auch sehr starkes Ansteigen der Rechtsdrehung bis zu dem ansehnlichen Betrag von 221 (auf Weinsäure bezogen).

Merkwürdig ist nun aber die nach zwei Stunden beobachtete Mutarotation (gestrichelte Linie: [α]-Werte nach zwei Stunden). Solange nur die Weinsäure neutralisiert wird, beträgt die Mutarotation Null, während der zweiten Periode bis kurz nach dem Maximum

ist sie schwach positiv, um von da an mit zunehmender Alkalinität stärker negativ zu werden. Den Verlauf der Mutarotation für eine bestimmte Mischung zeigt beispielsweise Figur 4.

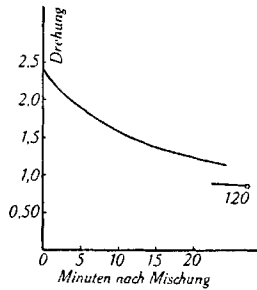


Fig. 4.

Das starke Abfallen der Rechtsdrehung sowie die grosse negative Mutarotation nach dem Neutralisationspunkte erklärt sich leicht durch die Hydrolyse des Titanatartrats in alkalischer Lösung; denn die letzte Mischung aus dem letzten Versuch war schon nach zwei Stunden, die vorletzte nach einem Tag und die drittletzte nach drei Tagen stark trübe (nach vier Tagen alle drei vollständig ausgeflockt); die viertletzte begann am zwölften Tage opalescent zu werden. Alkalische Lösungen mit mehr als vier Mol Weinsäure auf 1 Mol Titandioxyd sind jedoch bei Zimmertemperatur auch in grossem Alkaliüberschuss recht beständig.

Sämtliche polarimetrischen Messungen wurden mit dem Licht der *Zeiss'schen* Natriumlampe Type Wotan 11 G ausgeführt.

#### *Zusammenfassung.*

Die optische Drehung der Titan(IV)tartrate hängt von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ab; nur Titan- bzw. Titanyl-ionen bewirken eine starke Vergrösserung der Drehung der Weinsäure, komplexe Ionen haben keinen Einfluss. Sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung besteht je ein Maximum und dazwischen ein starkes Minimum mit Umkehrung des Drehsinns (auf Weinsäure bezogen).

Titan(IV)oxalatlösungen zeigen beim Neutralisieren mit Kalilauge im Gegensatz zu den Sulfaten Mutarotation, und zwar vor dem Neutralpunkt (Phenolphthalein) schwach nach rechts und nach diesem, also im alkalischen Gebiet, stark nach links. Diese Mutarotation ist bedingt durch die langsame Hydrolyse des Titanatartrats.

Basel, Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität.