

137. Neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Titans

von Max Schenk.

(29. VIII. 36.)

Titan kann gravimetrisch als TiO_2 oder volumetrisch durch Oxydation des Ti^{III} zu Ti^{IV} mittels Ferri-ion oder Wasserstoffperoxyd, oder kolorimetrisch als gelbe Wasserstoffperoxyd-anlagerungsverbindung bestimmt werden. Der Nachweis beschränkt sich meist auf letztere Methode, da diese Reaktion für Titanverbindungen spezifisch ist.

Ich habe nun eine neue Farbreaktion gefunden, welche sich unter gewissen Bedingungen sowohl zum Nachweis als auch zur Bestimmung des Titans auf optischem Wege verwenden lässt. Eine Lösung von $\text{Ti}(\text{IV})$ sulfat in 80—100-proz. Schwefelsäure gibt mit den meisten aromatischen Verbindungen, welche mindestens ein freies Phenolhydroxyl enthalten, wie zum Beispiel Phenol, Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol, β -Naphthol, Thymol, o-Amidophenol, Salicylsäure und anderen, eine intensiv blutrote Färbung. Der Farbton entspricht etwa demjenigen des Ferrirhodanids in schwach schwefelsaurer Lösung, ist aber in sehr dünnen Schichten noch etwas gelbstichiger. Auch die Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums ist nahezu die gleiche (Absorption vom Gelbgrün über Blau bis ins Ultraviolett hinein). Hydrochinon gibt allerdings blaustichigere Töne als zum Beispiel Salicylsäure oder Brenzcatechin, während die Reaktion mit Nitrophenolen und mit Phenolsulfosäuren überhaupt versagt.

Die beschriebene Farbreaktion darf nicht verwechselt werden mit einigen schon bekannten Färbungen, welche Titan(IV)salze mit verschiedenen organischen Verbindungen in wässrigen, bzw. verdünnt sauren Lösungen geben. So sind beispielsweise bekannt: gelbes basisches Titansalicylat (*Maurice Pichon*)¹⁾; gelbe Anlagerungsverbindungen mit Benzophenon, Dimethylphthalat, Heliotropin, Salicylsäure, Salicylaldehyd, Methyl- und Phenylsalicylat (*G. Scagliarini* und *G. Tartarini*)²⁾; Nachweis mit Gallussäure als gelbe Verbindung in verdünnter Natriumacetatlösung (*Pabitra Nath Das-Gupta*)³⁾ und *F. M. Schemjakin*)⁴⁾; Nachweis mit Brenzcatechin als gelbe Verbindung in sehr stark verdünnter Schwefelsäure (*Nathan R. Pike*, *Joseph B. Ficklen* und *J. Laird Newell*)⁵⁾. In starker Schwefelsäure versagen diese Reaktionen resp. sie geben im Falle der phenolartigen Reagenzien die eingangs beschriebene rote Färbung. Verdünnt man

¹⁾ J. Pharm. Chim. [8] **9**, 338 (1929).

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

³⁾ J. Indian Chem. Soc. **6**, 855—863 (1929).

⁴⁾ Sawodskaja Laboratorija **3**, 1090/91 (1934).

⁵⁾ B. **68**, 1023—1026 (1935).

aber andererseits eine solche rote Lösung in konz. Schwefelsäure stark mit Wasser oder wässriger Säure, dann verschwindet die Färbung vollständig.

Andere Kationen stören die Reaktion nicht oder nur unwesentlich, z. B. bei gefärbten Ionen nur dann, wenn sie selbst in grösserer Konzentration vorhanden sind. Die Empfindlichkeit ist etwa fünfmal höher als bei der Ti(IV)-Wasserstoffperoxyd-Reaktion. Die Intensität der Farbe nimmt beim Stehen ab, was für die Bestimmung insofern ein Nachteil sein dürfte, als keine Dauer-Standardlösungen verwendet werden können. Arbeitet man aber nicht mit Vergleichskolorimetern, sondern mit Photometer und Kompensationsfilter, dann fällt die Notwendigkeit des Gebrauchs von Testlösungen überhaupt weg.

Die nachfolgend wiedergegebenen Versuche wurden durchwegs mit Salicylsäure ausgeführt (Salicylsäure rein und Schwefelsäure $d = 1,840$ reinst, beide nach Ph. Helv. V). Messinstrumente: für Versuch 1 = das lichtelektrische Kolorimeter mit Selen-sperrschicht-photozellen nach Dr. B. Lange¹), für alle weiteren Versuche = das Zeiss'sche Stufenphotometer nach Pulfrich, Modell 1935.

Der *Nachweis* des Titans mit Salicylsäure ist sehr einfach auszuführen. Mineralien werden in der üblichen Weise aufgeschlossen. Titanpigmente, welche gewöhnlich Titandioxyd als solches neben Bariumsulfat, Zinkweiss, Lithopone usw. enthalten, werden bis zur beginnenden Rotglut im Porzellantiegel mit Bisulfat behandelt. Titandioxydhaltige Textilien, Lacke und Kunstmassen usw. müssen vor dem Aufschliessen verkohlt und an der Luft ausgeglüht werden. Lösliche Salze werden mit konz. Schwefelsäure so lange erhitzt, bis alle flüchtigen Säuren, insbesondere Stickstoffsäuren, abgeraucht sind. Die Sulfate werden mit ca. 86 Gew.-proz. Schwefelsäure etwas verdünnt und die Hälfte mit einigen Salicylsäurekrystallen im Reagenzglas geschüttelt. Rotfärbung, bei Spuren Orange- bis Gelbfärbung zeigt die Anwesenheit von Titanverbindungen an. Noch sehr deutlich erkennbar sind Spuren von 0,0002 g TiO_2 bzw. 0,00012 g Ti im Liter. Geht man zum Beispiel von 0,01 resp. 1 g Analysesubstanz aus, so sind, wenn man das Aufgeschlossene mit 86 Gew.-proz. Schwefelsäure zu 5 cm³ löst, noch 0,000001 g TiO_2 in 5 cm³, also 0,01 % noch deutlich nachzuweisen. Für die Wasserstoffperoxydreaktion liegt die untere Grenze bei ca. 0,001 g TiO_2 im Liter.

1. Extinctionsvergleiche der beiden Färbungen (I) mit Salicylsäure-Schwefelsäure und (II) mit Wasserstoffperoxyd bei verschiedenen Ti(IV)konzentrationen sind in Tabelle 1 und Figur 1 wiedergegeben.

¹) Chem. Fabr. 5, 457 (1932).

Tabelle 1.

Extinctionsvergleiche der beiden Reaktionen des Ti^{IV} mit Wasserstoffperoxyd und mit Salicylsäure.

Anfangslösung a enthält: 1,904 g TiO_2 im Liter
10 g Perhydrol „Merck“ im Liter (Verdünnung mit Wasser)

Anfangslösung b enthält: 1,904 g TiO_2 im Liter
10 g Salicylsäure im Liter (gelöst und verdünnt mit konz. Schwefelsäure)

Instrument: Lichtelektrisches Kolorimeter nach Dr. B. Lange.

Verdünnung auf	Lösung enthält mg TiO_2 im Liter	Extinction		
		ohne	a mit Grünfilter	b
1/1	1904	0,147	0,73	0,91
1/2	952	0,090	0,62	0,75
1/4	476	0,051	0,515	0,58
1/8	238	0,027	0,427	0,406
1/16	119	0,015	0,371	0,250
1/32	59,5	0,007	0,335	0,123
1/64	29,75	0,0035	0,322	0,048
1/128	14,88	0,001	0,320	0,018
1/256	7,44	0,000	0,314	0,0065
1/512	3,72	0,000	0,310	0,0025
1/1024	1,86	0,000	0,310	0,000

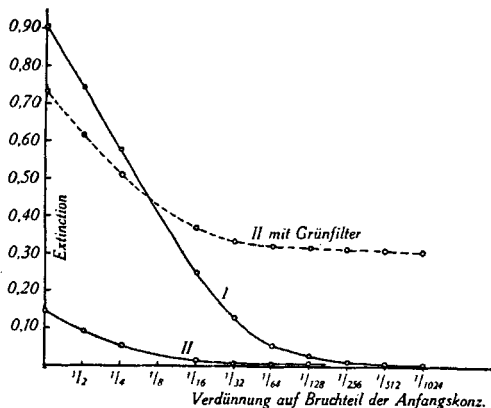


Fig. 1.

Extinction: I von Ti -Lösung mit Salicyl-Schwefelsäure

II von Ti -Lösung mit H_2O_2

Ti -Anfangskonz. = 0,2018 g TiO_2 in 100 cm^3

2. Unbeständigkeit der Färbung. Aus Tabelle 2 ergibt sich, dass die Farbtiefe der Titan-salicylsäureverbindung (ähnlich wie beim Ferrirhodanid) mit der Zeit ganz wesentlich abnimmt, während sie bei der Wasserstoffperoxydverbindung annähernd konstant bleibt. Diese Tatsache zwingt wie eingangs erwähnt

dazu, bei kolorimetrischen Bestimmungen nach der Vergleichsmethode nur mit jeweils frisch bereiteten Testlösungen zu arbeiten. Bei Photometern mit festen Kompensationsfarbfiltren ist dieser Umstand nicht zu berücksichtigen, doch muss die Messung auf jeden Fall innert 2 Stunden nach Mischung der Reagenzien erfolgen.

Die Grösse der zeitlichen Ausbleichung ist übrigens, wie der folgende Versuch zeigt, auch stark von der Konzentration der Schwefelsäure abhängig.

Tabelle 2.

Änderung der Farbtiefe mit der Zeit.

Instrument: *Pulfrich'sches* Stufenphotometer von *Carl Zeiss, Jena*

Filter: für die Salicylsäureverbindung: S 57

für die Wasserstoffperoxydverbindung: S 50

Lösung a: Titan(IV)sulfat in konz. Schwefelsäure + 1 g Salicylsäure pro 100 cm³

Lösung b: Titan(IV)sulfat in destilliertem Wasser + 1 cm³ Perhydrol „*Merck*“

Lösung	Schichtdicke in mm	Lösung ent- hält mg TiO ₂ im Liter	Lichtdurchlässigkeit in %		
			nach 15 Minuten	nach 24 Stunden	nach 16 Tagen
a	5,05	403,6	2,6	6,7	31,5
b	20,04	403,6	0,9	0,9	0,92
a	10,08	80,7	25,6	37,5	63,5
b	20,04	80,7	32,5	32,5	33,0
a	20,04	16,14	51,5	62,0	75,0
b	20,04	16,14	75,0	74,0	74,5

Tabelle 3.

Farbtiefe und Schwefelsäurekonzentration.

Instrument: *Pulfrich'sches* Stufenphotometer von *Carl Zeiss, Jena*

Ausgangslösung: Ti(IV)sulfat gelöst in konz. Schwefelsäure, enthält 0,4036 g TiO₂ im Liter

Schichtdicke: 10,08 mm

Farbfilter: S 57

Ausgangs- lösung cm ³	Schwefelsäure		spez. Gew. d. Mischg.	H ₂ SO ₄ Gew. %	Lichtdurchlässigkeit in %		
	H ₂ SO ₄ :H ₂ O	cm ³			nach 30 Min.	nach 6 Tagen	nach 15 Tagen
20	10: 0	100	1,835	93,56	24,6	56,5	62,5
20	9: 1	100	1,816	89,31	24,3	47,0	57,6
20	10: 2	100	1,798	86,68	24,7	39,0	54,3
20	10: 3	100	1,772	83,71	26,5	34,0	47,7
20	10: 4	100	1,741	80,77	31,4	34,5	40,0
20	10: 5	100	1,712	78,22	40,1	42,5	44,0
20	10: 8	100	1,636	71,78	68,8	63,5	64,0
20	10: 12	100	1,558	64,97	85,8	78,5	74,0

In allen acht Versuchen wurden je 0,5 g Salicylsäure zugesetzt; das Ganze in verschlossener Flasche 5 Min. geschüttelt. Die Salicylsäure löst sich leicht in den vier ersten Ansätzen, in den übrigen nur unvollständig bzw. allmählich. Der Titan-dioxydgehalt betrug überall 0,06726 g TiO₂ im Liter.

3. Farbtiefe und Schwefelsäurekonzentration (Tabelle 3, Figur 2). Es ergab sich, dass die Extinction mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration anwächst bis zu einem maximalen Wert bei ca. 86 Gewichts-proz. Schwefelsäure, um von da an bis 100% konstant zu bleiben. Dieser letztere ist also der Bereich, innert welchem für quantitative Messungen die Schwefelsäurekonzentration gehalten werden muss.

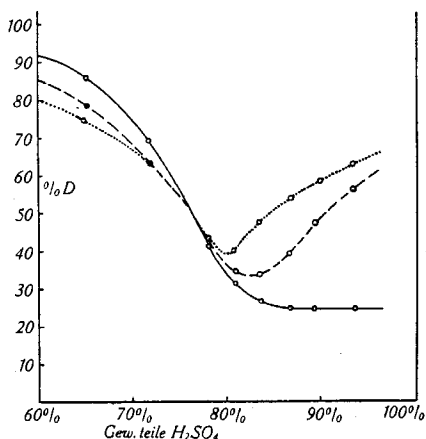


Fig. 2.

Lichtdurchlässigkeit und Konzentration der H_2SO_4 .

Filter S 57

Schichtdicke 10,08 mm

(Pulfrich Photometer)

— sofort

- - - nach 6 Tagen

..... nach 15 Tagen

Nach einigen Stunden verringert sich die Absorption schon deutlich, nach Tagen aber ganz wesentlich. Die Abnahme ist um so grösser, je höher die Schwefelsäurekonzentration ist. Man wird also für die Analyse den unteren Teil des Schwefelsäure-Konzentrationsbereichs, also zwischen 86 und 88 Gew.-Prozent wählen müssen.

Diese Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von Zeit und Schwefelsäurekonzentration kann leicht dadurch erklärt werden, dass sich langsam Sulfosalicylsäure — je stärker die Schwefelsäure, um so rascher — bildet, deren Titanverbindungen unter diesen Bedingungen nur schwach gelb gefärbt sind. Schüttelt man nämlich eine solche stark verblasste Lösung mit einigen frischen Salicylsäurekrystallen, dann nimmt sie rasch wieder ihre ursprüngliche Farbe und Farbtintensität an, zum Beispiel beim ersten Versuch in Tabelle 3 mit gleichem Filter und Schichtdicke 24,5%, vorher 24,6% Lichtdurchlässigkeit.

4. Verdünnung mit konzentrierter Schwefelsäure. (Tabelle 4, Figur 3.) Extinction und Titankonzentration sind voneinander linear abhängig; somit entspricht die beobachtete Verdünnung dem *Beer-Lambert'schen* Absorptionsgesetz.

Tabelle 4.

Gültigkeit des *Lambert-Beer'schen* Gesetzes.

Instrument: *Pulfrich'sches* Stufenphotometer von *Carl Zeiss, Jena*

Ausgangs- lösung cm ³	konz. Schwefel- säure cm ³	Mischung enthält mg TiO ₂ im Liter	Lichtdurchlässigkeit in %		Extinction	
			S 57	S 50	S 57	S 50
a. Ausgangslösung: Ti(IV)sulfat in konz. Schwefelsäure, enthält 0,4036 g TiO ₂ im Liter						
		Schichtdicke: 10,08 mm				
		Farbfilter: S 50 (blaugrün) und S 57 (gelbgrün)				
20	30	161,4	9,6	—	1,018	—
20	40	134,5	14,1	—	0,851	—
20	50	115,5	18,6	—	0,731	—
20	60	100,9	23,5	—	0,629	—
10	50	67,2	38,9	4,0	0,411	1,398
10	75	47,5	52	11,5	0,284	0,939
5	50	36,7	60	19,5	0,222	0,710
5	75	25,2	71	37,2	0,149	0,430
5	100	19,2	77,5	50,2	0,111	0,299
5	125	15,5	83,0	61,5	0,081	0,211
b. Ausgangslösung: mit 15,5 mg TiO ₂ im Liter						
		Schichtdicke: 30,04 mm				
		Farbfilter S 47 (blau)				
50	—	15,5	41	—	0,387	—
50	10	12,9	48	—	0,319	—
50	25	10,3	55,2	—	0,258	—
50	50	7,75	64,5	—	0,190	—
50	100	5,17	73,5	—	0,134	—
50	250	2,56	85,5	—	0,069	—

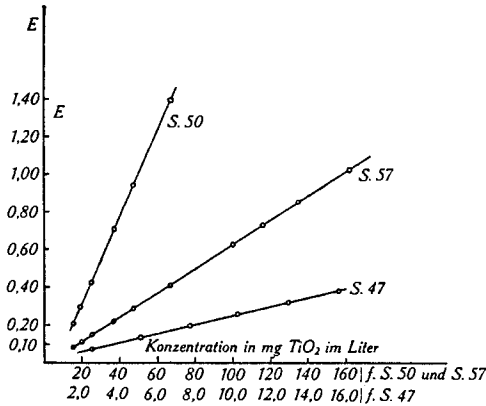


Fig. 3.

Verdünnungskurve.

I Schichtdicke 10,08 mm, Filter S 50 und S 57
 II Schichtdicke 30,04 mm, Filter S 47.

5. Extinction und Molverhältnis von Ti^{IV} zu Salicylsäure. Die vorhergehenden Versuche wurden jeweils mit starkem Überschuss an Salicylsäure ausgeführt. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Extinction vom Molverhältnis (Ti^{IV} zu Salicylsäure) ergibt, dass die Umsetzung des Ti^{IV} mit der Salicylsäure nicht absolut quantitativ, sondern einem Gleichgewicht folgend verläuft.

Tabelle 5.

Molverhältnis und Extinction.

Instrument: *Pulfrich'sches* Stufenphotometer von *Carl Zeiss*, Jena

Schichtdicke: 10,08 mm

Farbfilter: S 57

Lösung I: Titan(IV)sulfat in 86,7 Gew.-proz. Schwefelsäure gelöst, enthält 0,010085 Mol TiO_2 im Liter.

Lösung II: Salicylsäure in 86,7 Gew.-proz. Schwefelsäure, 0,0400 Mol im Liter
Verdünnungsschwefelsäure: 86,7 Gew.-proz.; sämtl. Ansätze wurden auf 150 cm³ verdünnt

Lösung I cm ³	Lösung II cm ³	die Mischung enthält		Molverhältnis Salicylsäure: Titandioxyd	D %	E
		Salicylsäure Mol	TiO_2 Mol			
20	2	0,00008	0,0002	0,4	72,5	0,143
20	4	0,00016	0,0002	0,8	63,2	0,200
20	6	0,00024	0,0002	1,2	54,3	0,265
20	8	0,00032	0,0002	1,6	48,8	0,311
20	10	0,00040	0,0002	2,0	43,0	0,367
20	12	0,00048	0,0002	2,4	38,8	0,411
20	14	0,00056	0,0002	2,8	35,5	0,450
20	16	0,00064	0,0002	3,2	32,4	0,490
20	18	0,00072	0,0002	3,6	30,25	0,519
20	20	0,0008	0,0002	4	28,7	0,542
20	25	0,001	0,0002	5	25,3	0,597
20	50	0,002	0,0002	10	18,1	0,742
20	100	0,004	0,0002	20	15,0	0,824
20	2,7 g Salicyl- säure fest	0,02	0,0002	100	14,6	0,836

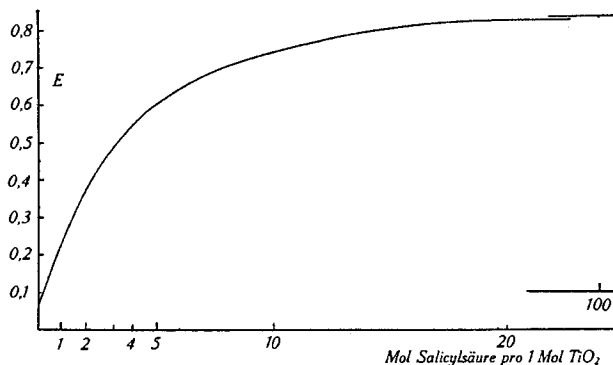


Fig. 4. Molverhältnis und Extinction.

Erst bei einem ungefähr hundertfachen Molüberschuss von Salicylsäure ist bei den hier in Frage kommenden Konzentrationen mit der vollen Umsetzung des vorhandenen Titans zu rechnen. Für kolometrische Bestimmungen wird man aus obigem Grund wie auch wegen der bequemerer Einstellbarkeit relativ schwach gefärbte Lösungen wählen, im vorliegenden Falle jedenfalls solche mit unter 0,00005 Mol = 0,004 g TiO_2 in 100 cm^3 . Der Salicylsäurezusatz würde dann 0,005 bis höchstens 0,01 Mol = 0,69 bis 1,38 g pro 100 cm^3 betragen. Unter diesen Bedingungen wird man stets reproduzierbare Werte erhalten, wie die beigefügten Eichkurven für zwei verschiedene Farbfiler demonstrieren (siehe Tabelle 6, Figur 5).

Tabelle 6.

Eichkurve.

Instrument: Pulfrich'sches Stufenphotometer von Carl Zeiss, Jena
 Schichtdicke: 10,08 mm
 Farbfiler: S 50 und S 57
 Ausgangslösung I: Ti(IV)sulfat in 86,7 Gew.-proz. H_2SO_4 , mit 0,04036 g TiO_2 im Liter
 Ausgangslösung II: 86,7 Gew.-proz. Schwefelsäure
 Ablesungen $\frac{1}{2}$ Stunde nach Mischung

Lösung I cm^3	Lösung II cm^3	Salicyl- säure fest g	die Lösung enthält mg TiO_2 im Liter	D %		E	
				S 50	S 57	S 50	S 57
50	—	0,5	40,36	3,4	41	1,469	0,387
40	10	0,5	32,29	6,7	49	1,174	0,310
30	20	0,5	24,21	12,8	57	0,893	0,244
10	40	0,5	8,07	47,1	80	0,328	0,097
5	45	0,5	4,04	64,4	85,5	0,191	0,069

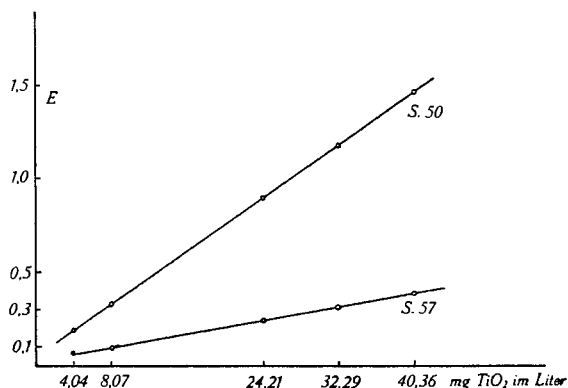


Fig. 5.
Eichkurve.

Die Reaktion und fremde Ionen.

Anionen: Nitrate und Nitrite stören die Reaktion sehr stark (Bildung von intensiv gelb gefärbten Nitrokörpern); sie müssen deshalb durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure restlos entfernt werden. Chromate werden durch die Salicylsäure sofort zu grünen Chromisalzen, Permanganate zu braunen Mangani-salzen reduziert. Letztere sind besser vorher zu Manganosalzen zu reduzieren. Halogenide stören nicht.

Kationen: Es stören gar nicht: Ag⁺, Al³⁺, As³⁺, As⁵⁺, Ba²⁺, Bi³⁺, Cd²⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Th⁴⁺, Zn²⁺, Zr⁴⁺. Es stören nur, wenn in grösseren Mengen vorhanden: Cr³⁺ (hellgrün), Fe²⁺ (hellgrün), Fe³⁺ (schwach gelb), Co²⁺ (rosa), Cu²⁺ (gelblich), Mo⁶⁺ (gelb), U⁶⁺ (gelb), V⁵⁺ (in der Kälte schwach rosa, in der Wärme tiefrot), Mn²⁺ (rosa); Wolframate geben rot-braunen Niederschlag mit farbloser Lösung.

Die grünlichen Färbungen verlangen sinngemäss die Verwendung des Grünfilters (S 50) und die gelblichen die des Gelbfilters (S 57). Eine eigentliche Reaktion mit Salicylsäure in starker Schwefelsäure ist nur bei Vanadiumsalzen und Wolframatn zu beobachten, so dass die neue Farbreaktion als spezifisch für Titan anzusehen ist.

Zusammenfassung.

1) Aromatische Verbindungen, welche ein freies Phenolhydroxyl besitzen, geben mit Titan(IV)salzen in konzentrierter Schwefelsäure intensiv blutrote Färbungen, welche insbesondere mit Salicylsäure zum Nachweis und zur Bestimmung des Titans auf kolorimetrischem Wege geeignet sind.

2) Die Färbungen sind nicht beständig.

3) Die Farbtiefe hängt sowohl von der Schwefelsäurekonzentration als auch vom Salicylsäureüberschuss ab.

4) Andere Kationen stören nicht; die Reaktion ist für Titan spezifisch. Stickstoffsäuren stören stark.

5) Die für photometrische Bestimmungen günstigsten Daten sind:

Schwefelsäurekonzentration	86 —87 Gew.-proz.
Titandioxyd-Konzentration	0,2—40 mg im Liter
Salicylsäurezusatz	0,7—1,4 g pro 100 cm ³ Lösung

Physikal.-chem. Anstalt der Universität Basel.