

Über die Zersetzlichkeit von Titan(III)-sulfat-Lösungen und deren Stabilisierung durch Eisen(II)-Ionen.

Von
F. Bischoff.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der
Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

1. Einleitung und Problemstellung.

Die Erscheinung, daß Cr(II)-Salze in wäßrigen Lösungen auch unter absolutem Luftausschluß spontan, wenn auch nicht sehr rasch, in Cr(III)-Salze übergehen und gleichzeitig Wasserstoff entwickeln, ist allgemein bekannt. Weniger bekannt ist, daß auch Ti(III)-Salzlösungen nicht stabil sind und ein Gleichgewicht entsprechend der Gleichung



besteht. Dieses Gleichgewicht braucht zu seiner Einstellung in den praktisch vorliegenden Fällen ziemlich lange und kann nur mit Hilfe von Katalysatoren, wie Platinschwarz oder ähnlichem, erreicht werden.

Diethelm und *Förster*¹ haben zuerst gezeigt, daß zu 100% reduzierte Titansalzlösungen an platinierterm Platindraht Wasserstoff entwickeln und daß dieser Vorgang bei den von ihnen gewählten Konzentrationen an Titansulfat und Schwefelsäure bei einem Reduktionsgrad von zirka 90% zum Stillstand kam. Umgekehrt konnten sie zeigen, daß durch Einleiten von Wasserstoff in eine Ti(IV)-Lösung an einem platinierterm Platindraht Reduktion eintrat. Letzterer Versuch wurde nach 24 Tagen abgebrochen, nachdem ein Reduktionsgrad von zirka 82% erreicht war.

Obigen Angaben zufolge könnte z. B. empfohlen werden, bei der Titanometrie in der Maßanalyse am besten mit einer Titan(III)-Salzlösung zu arbeiten, welche ein Verhältnis von $\text{Ti}^{\cdot\cdot\cdot}/\text{Ti}^{\cdot\cdot}$ wie 1:4 hat.

¹ *B. Diethelm* und *F. Förster*, Z. physik. Chem. **62**, 129 (1908).

Hingegen wird bei der oxydimetrischen Bestimmung von Titan der reduzierten Ti(III)-Lösung ein besonderes Augenmerk zu gelten haben, denn es scheint möglich, daß der Reduktionsgrad trotz peinlichem Luftausschluß während des Hantierens zurückgeht. In der Tat hat die maßanalytische Titanbestimmung den Ruf der Unsicherheit^{2, 3}. Der Kniff, sofort nach der Reduktion die Titan(III)-Salzlösung mit überschüssiger Fe(III)-Salzlösung umzusetzen, hat sich als sehr wertvoll erwiesen^{4, 5}. Voraussetzung der quantitativen Erfassung des Titans ist jedoch seine vorangehende 100%ige Reduktion und Beständigkeit bis zur Umsetzung mit Fe(III)-Sulfat.

Da diese Bedingungen außer vom rein analytischen von ganz allgemeinem chemischem Interesse schienen, wurden zur Klärung der Sachlage Versuche angestellt, deren Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden.

2. Darstellung der Ti(III)-Sulfatlösungen.

Die verwendeten Titan(IV)sulfatlösungen wurden aus Titandioxyd p. a. von *E. Merck*, Darmstadt, durch Aufschließen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Schwefelsäure ($d = 1,84$) und entsprechendem Verdünnen mit destill. Wasser hergestellt. Zur Überführung des Titans in die 3wertige Stufe wurde die elektrolytische Reduktion gewählt.

Als Elektrolysiergefäß diente ein Glaszylinder von 14 cm Höhe und 6 cm Durchmesser. Er war durch einen Gummistopfen verschließbar, der entsprechende Bohrungen hatte. In der Mitte war eine poröse Tonzelle, in welche eine Platinspirale als Anode führte; durch seitliche Bohrungen waren ein Kupferdraht, an dem die Kathode aus Kupferblech angelötet war, und die Wasserstoffzu- und -ableitungen luftdicht hindurchgeführt. Zur Probenentnahme war ein durch einen kleinen Gummistöpsel verschlossenes Loch vorhanden. Der zur Fernhaltung der Außenluft durchgeleitete Wasserstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und vor Eintritt in den Kathodenraum über glühendes Kupfer und eine Waschflasche mit Schwefelsäure von der gleichen Konzentration wie im Elektrolyten geleitet. Die umgesetzte Elektrizitätsmenge betrug stets mindestens 5 Amperestunden, womit die Sicherheit der vollständigen Reduktion des gesamten Titans im Kathodenraum zu 100% gewährleistet war. Die Stromdichte D_k betrug $0,01 \text{ Amp/cm}^2$.

In den Kathodenraum wurden stets 200 ccm schwefelsaure Titansulfatlösung eingefüllt, welche bezüglich des H_2SO_4 -Gehaltes 6fach normal war und 2 g TiO_2 enthielt. In den Anodenraum, die Tonzelle, kam reine 6 n H_2SO_4 , wobei darauf geachtet wurde, daß die beiden Flüssigkeitsniveaus die gleiche Höhe hatten. Der Wasserstoff — wie oben geschildert zugeführt und durch ein in Wasser tauchendes Ableitungsrohr abgeleitet — diente außer zur Aufrechterhaltung eines sauerstofffreien Gasraumes zur Durchmischung des Katholyten.

² *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl.

³ *Abegg*, Handbuch der anorganischen Chemie.

⁴ *H. D. Newton*, Z. anorg. allg. Chem. **57**, 278 (1908).

⁵ *G. E. F. Lundel* und *H. B. Knowles*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2620 (1924); Chem. Zbl. **1924 I**, 2804.

Nach der vollständigen Reduktion wurden vom Katholyten jeweils 20 ccm = 0,2 g TiO_2 entnommen und Titrationsversuche unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, welche in der folgenden Übersicht angeführt sind. Gleichzeitig mit jeder Versuchsserie wurden zur Kontrolle Proben für die gravimetrische Bestimmung des Titans entnommen, welche als Sollwert dienten. Letztere hielten sich in ganz engen Grenzen und entsprachen praktisch der angewendeten Ausgangsmenge des TiO_2 . Die Pipetten, mit denen die Proben entnommen wurden, waren stets vorher mit CO_2 gut gespült worden.

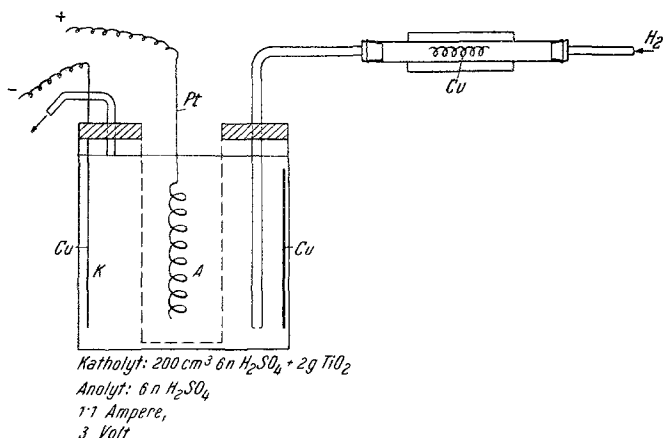


Abb. 1. Katholyt: 200 ccm 6 n H₂SO₄ + 2 g TiO₂. Anolyt: 6 n H₂SO₄. 1,1 Ampere; 3 Volt.

3. Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse bei der verschiedenen Behandlung der entnommenen Proben sind in der folgenden Übersicht (Tabelle I, S. 336 f.) zusammengestellt.

4. Auswertung der Ergebnisse.

Aus der Übersicht des vorigen Abschnittes ist zu entnehmen, daß man bei der direkten Titration mit n/10 KMnO_4 einerseits und jener mit n/10 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ unter Verwendung von KCNS als Indikator andererseits die gleichen Ergebnisse erhält. Die Vorsichtsmaßregel, welche auch *Newton*⁴ bereits einhielt, die reduzierte Titan(III)-Lösung sofort in überschüssige $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung einfließen zu lassen, kann ebenfalls nur empfohlen werden. Richtige Resultate erhält man ferner, wenn man die Lösungen in nicht zu verdünntem Zustand erzeugt. Der Säuregrad von zirka 6normal hat sich auch hinsichtlich der Vermeidung einer Hydrolyse dieser hochprozentigen Lösungen als zweckmäßig erwiesen. Daß die weitere Verdünnung solcher Lösungen bedenklich ist, zeigt Versuch 11. Besonders gefährlich ist das Erwärmen oder gar Kochen verdünnter Ti(III)-Lösungen, wie man aus den Versuchen 16, 18, 19, 21

Tabelle I.

Nr.	Art der Behandlung	Titriert cem n/10 Lösung	Gefunden vom Sollwert Mol.-%
1	20 cem Probe (= 0,2 g TiO_2) in 30 cem n/10 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ einfließen lassen und mit n/10 KMnO_4 titriert . . .	24,99	99,95
2	Probe direkt mit n/10 KMnO_4 titriert	24,97	99,90
3	Probe wie 1	24,97	99,90
4	Probe wie 2	24,80	99,20
5	Probe wie 1	24,98	99,92
6	Probe wie 2	24,85	99,40
7	Probe direkt mit n/10 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ titriert	24,82	99,30
8	Probe wie 1	24,95	99,80
9	Probe + 200 cem ausgekochtes H_2O und mit KMnO_4 titriert	24,95	99,80
10	Probe unverdünnt titriert wie 2	24,93	99,72
11	Probe + 200 cem H_2O 1 Std. stehen gelassen, dann titriert mit KMnO_4	23,95	95,80
12	Probe unverdünnt titriert wie 1	24,90	99,60
13	Probe + Zn-Stab 10 Min. eingehängt, dann wie 2 . .	24,90	99,60
14	Probe + 200 cem ausgek. H_2O , dann wie 13	24,85	99,40
15	Probe unverdünnt titriert wie 2	24,87	99,50
16	Probe + 200 cem 3 n H_2SO_4 aufgekocht, heiß titriert	23,90	95,60
17	Probe unverdünnt erhitzt bis zum Sieden, nach dem Auskühlen titriert mit n/10 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	24,90	99,60
18	Probe + 200 cem ausgekocht. H_2O erhitzt zum Sieden, nach dem Auskühlen titriert mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (n/10)	23,90	95,60
19	Probe wie 18	24,70	98,80
20	Probe unverdünnt aufgekocht, abgekühlt, titriert . .	24,95	99,80
21	Probe + 200 cem H_2O aufgekocht, abgekühlt, titriert mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (n/10)	24,23	96,92
22	Probe + 200 cem H_2O + 20 cem konz. H_2SO_4 + 4 g Fe, nach Lösen des Fe aufgekocht, abgekühlt, titriert	25,00	100,00
23	Probe wie 7	24,98	99,92
24	4 g Fe + 200 cem H_2O + 10 cem konz. H_2SO_4 in der Wärme gelöst, auskühlen lassen + 20 cem Probe aufgekocht, abgekühlt titriert	24,99	99,95
25	25 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aqu}$ + 200 cem H_2O + 10 cem konz. H_2SO_4 + 20 cem Probe kurz aufgekocht, auskühlen lassen, titriert. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	23,90	95,60
26	20 g CdSO_4 + 10 cem konz. H_2SO_4 + 200 cem H_2O , dann wie 25	23,70	94,80
27	10 g NiCO_3 + 200 cem H_2O + 10 cem konz. H_2SO_4 , weiter wie 25	23,80	95,20
28	25 g MnSO_4 + 200 cem H_2O + 10 cem konz. H_2SO_4 , weiter wie 25	24,10	96,40
29	0,5 g Fe + 200 cem H_2O + 10 cem H_2SO_4 in der Wärme gelöst, auskühlen lassen + 20 cem Probe aufgekocht, abgekühlt, titriert	24,80	99,20
30	1 g Fe + 200 cem H_2O + wie 29	24,95	99,80

Nr.	Art der Behandlung	Titriert cm n/10 Lösung	Gefunden vom Sollwert Mol.-%
31	4 g Fe + wie 30 5 Min. lebhaft gekocht, abgekühlt, titriert	24,90	99,60
32	Probe unverdünnt wie 7	24,98	99,92
33	25 g ZnSO ₄ · 7 aq. wie 25	23,60	94,40
34	Probe + 200 ccm H ₂ O + 20 ccm konz. H ₂ SO ₄ 5. Min. gekocht, abkühlen lassen, titriert	23,40	93,60
35	20 g CdSO ₄ + wie 26	23,50	94,00
36	10 g NiCO ₃ + wie 27	24,1	96,40
37	25 g MnSO ₄ + wie 28	24,0	96,00
38	Probe + 200 ccm H ₂ O + 25 ccm konz. H ₂ SO ₄ , 5 Min. gekocht, abgekühlt, titriert	24,00	96,00
39	0,5 g Fe + wie 29	24,70	98,80
40	4 g Fe + wie 31	24,88	99,52

ersehen kann. Bei Versuch 22 und 24 fällt auf, daß ein Erwärmen bzw. kurzes Aufkochen verd. Lösungen in Gegenwart von Eisen(II)-Ion offenbar zulässig ist, gleichgültig, ob das Eisen(II)-Sulfat bereits vorhanden war oder durch Auflösen von Eisenmetall in der sauren Titanlösung erst gebildet wurde. Es wurde deshalb untersucht, ob auch die Gegenwart anderer Kationen den gleichen hemmenden Einfluß auf den Rückgang des Reduktionsgrades der Lösungen beim Aufkochen hat. Versuche mit Zusatz von Zinksulfat (25, 33), Cadmiumsulfat (26, 35), Nickelsulfat (27, 36) und Mangansulfat (28, 37) ergaben, daß sie den Rückgang des Reduktionsgrades beim Aufkochen nicht wesentlich beeinflussen können. Derselbe schwankt hier wie ohne Zusatz zwischen 1,5 bis 6%.

Demgegenüber zeigen die Versuche mit Fe(II)-Sulfatzusatz einen großen Einfluß. Der Rückgang des Reduktionsgrades hält sich in den engen Grenzen von 0 bis 1,2%, je nachdem, wie groß die Konzentration an Fe(II)-Ionen in der Lösung ist (22, 24, 29, 30, 31, 39, 40). Es sei hier noch erwähnt, daß die Zugabe von Fe(II)-Ion nur in Form von metallischem Eisen erfolgen konnte, weil *Mohrsches Salz* oder festes Eisen(III)-Sulfat immer etwas Eisen(III) enthielten und bei der hier angewendeten Titration mit n/10 Fe₂(SO₄)₃ ganz falsche Werte geliefert hätten.

Bei Verwendung von mindestens 4 g Eisen und den sonst üblichen Titrationsbedingungen konnte sogar ohne weiteres 5 Min. lebhaft gekocht werden (31, 40), ohne daß mehr als 0,4% Reduktionsrückgang der Ti(III)-Lösung eingetreten wäre.

Man sieht, daß in Übereinstimmung mit den bereits in der Einleitung geschilderten Beobachtungen von *Diethelm* und *Förster* mit einer Zersetzlichkeit der vollständig reduzierten Titan(III)-Salzlösungen zu rechnen

ist. Dieselbe kann sich schon beim Auflösen von Zink in der Wärme bemerkbar machen. Besonders das Kochen zwecks vollständigen Lösens der oft sehr träge reagierenden Zinksorten muß unterlassen werden.

Da sich bei der Verwendung von metallischem Eisen als Reduktionsmittel⁶ diese Erscheinung weitgehend zurückdrängen ließ, muß angenommen werden, daß das Eisen(II)-Ion elektrochemisch oder katalytisch die Oxydation des Titan(III)-Ions hemmt und es somit stabilisiert.

Zusammenfassung.

Fußend auf der Beobachtung von *Diethelm* und *Förster*, daß eine vollständig reduzierte Ti(III)-Salzlösung an einer platinieren Platin-elektrode Wasserstoff abscheidet, sowie auf dem Umstand, daß bei maßanalytischen Titanbestimmungsmethoden oft Unstimmigkeiten auftreten, wurde die Zersetzlichkeit von Ti(III)-Salzlösungen untersucht. Es konnte insbesondere durch Verdünnen und Erwärmen solcher Lösungen eine Zersetzung von 1,5 bis 6 Mol.-% in wenigen Minuten beobachtet werden. Während, wie bereits früher vom Verfasser gefunden wurde, Eisen(III)-Ionen die Beständigkeit erhöhen oder gewährleisten, sind Zusätze anderer Metallionen, wie Zn, Cd, Ni, Mn, ohne Einfluß.

⁶ *F. Bischoff*, Z. analyt. Chem. **130**, 195 (1950).