

in 10 *ccm* Wasser gelöst, um die Ausfällung des Quecksilberbichromats zu verhindern.

Schwach saure Lösungen können mit Pyridin neutralisiert werden; stark saure Lösungen muss man aber zur Trockene verdampfen; den Rückstand nimmt man mit Wasser auf; erst die so erhaltene Lösung wird gefällt.

Die potentiometrische Bestimmung des Titans in Gegenwart anderer Metalle, insbesondere von Eisen.

Von

H. Brintzinger und W. Schieferdecker.

[Eingegangen am 24. Oktober 1928.]

Eine Reihe von Vorschlägen zur Bestimmung des Titans in Erzen, Schlacken und Legierungen sind schon gemacht worden. Die meisten dieser Methoden sind jedoch recht zeitraubend, und die Trennung des Metalls, z. B. von Eisen oder Zirkon, ist mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden, so dass, insbesondere seitdem die Stahlindustrie im Ferrotitan ein ausgezeichnetes Desoxydationsmittel und im Titanstahl einen leicht bearbeitbaren Edelstahl gefunden hatte, ein Bedürfnis nach einer möglichst schnell und genau durchführbaren Analysenmethode eintrat. Die potentiometrische Methode, die es häufig gestattet, in einem einzigen Titrationsgang die Bestimmung mehrerer Ionen nacheinander durchzuführen, scheint auch hier, wie in zahlreichen anderen Fällen, die bisher sehr empfundene Lücke ausfüllen zu können.

So schlug W. D. Treadwell¹⁾ vor, Titan(4)- und Eisen(3)-Ion nach ihrer Reduktion zu Titan(3)- und Eisen(2)-Ion mit Cadmium in schwefelsaurer Lösung oxydimetrisch durch Titration mit Kaliumpermanganat, bezw. Kaliumdichromat zu bestimmen.

Aber auch die Bestimmung, bezw. Trennung auf reduktometrischem Wege, die, sofern die geeignete Apparatur zur Verfügung steht, im allgemeinen, und insbesondere dann, wenn es sich um die Bestimmung von Ionen mit hohem Reduktionspotential handelt, gewisse Vorzüge vor der oxydimetrischen Methode besitzt, schien Aussicht auf Erfolg zu haben, besonders da im Chrom(2)chlorid ein Reduktionsmittel zur Verfügung steht, dessen Normalreduktionspotential wesentlich höher ist als das von Titan(3)chlorid, und da ausserdem, wie in unseren früheren

¹⁾ Helv. Chimica Acta 4, 561 (1921); 5, 736 (1922); vergl. diese Ztschrift. 65, 195, 197 (1924/25).

Arbeiten¹⁾ gezeigt wurde, den durch etwaige langsame Potential-einstellung verursachten Schwierigkeiten bei der Titration mit Chrom(2)-chlorid durch Zugabe einer grösseren Menge Calciumchlorid und Einhaltung einer bestimmten Salzsäurekonzentration begegnet werden kann.

Titan.

Die zu unseren Versuchen verwendete Titan(4)chloridstandardlösung wurde durch Lösen von reinem Titan(4)-chlorid in etwa 25 %iger Salzsäure hergestellt; der Gehalt der Lösung an Titan wurde gravimetrisch durch Fällen mit Ammoniak und Wägen als Titan(4)oxyd bestimmt. Die Anordnung der Apparatur blieb dieselbe, wie sie in den früheren Mitteilungen beschrieben wurde.

Eine grosse Reihe von Versuchen ergab, dass in salzsaurer und calcium-, bzw. natriumchloridhaltiger Lösung die Reduktion von Titan(4)- zu Titan(3)-Ion durch Chrom(2)chlorid mit genügend grosser Geschwindigkeit erfolgt, um als Grundlage für eine potentiometrische Analysenmethode dienen zu können.

Wie zu erwarten war, ist der nach der quantitativen Reduktion von Titan(4)-Ion auftretende Potentialsprung verhältnismässig klein, er tritt aber trotzdem bei richtiger Arbeitsweise mit genügender Schärfe und Deutlichkeit hervor. Besonders ist zu beachten, dass die Zugabe des Chrom(2)chlorids nur langsam erfolgt, dass nach Zugabe einer grösseren Menge Reduktionsmittel einige Zeit bis zur einigermaßen konstanten Einstellung des Potentials gewartet werden muss, und dass gegen Ende der Titration beim Zutropfenlassen von stets derselben kleinen Menge Chrom(2)chlorid die Zeitspanne zwischen Zugabe und dem Ablesen der Messbrücke immer die gleiche ist. Die Analyse darf nicht zu schnell ausgeführt werden und soll im ganzen — dies trifft natürlich auch für die unten beschriebenen Trennungen zu — eine Dauer von 30 Minuten nicht unterschreiten. Die Platinelektrode ist nach jeder Bestimmung durch Behandeln mit konz. Salzsäure und Ausglühen sorgfältigst zu reinigen.

Die Analyse wird am besten folgendermaßen ausgeführt: Die zu untersuchende Lösung wird mit 20 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bzw. 12 g NaCl und 10—20 ccm konz. HCl versetzt und mit Wasser auf etwa 100 ccm

¹⁾ H. Brintzinger und F. Rodis, Ztschrift f. anorg. Chem. **166**, 53 (1927); Ztschrift. f. Elektrochem. **34**, 246 (1928); vergl. diese Ztschrift. **76**, 290 (1929).

aufgefüllt. Diese Lösung wird daraufhin im Titrationsgefäß unter Kohlendioxidatmosphäre 3—5 Minuten zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs ausgekocht und dann unter Einhaltung der oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln bei etwa 90° titriert.

Den Titrationsverlauf zeigt Abb. 24, in welcher auf der Ordinate, aber nicht wie üblicherweise Millivolt sondern direkt die auf der Messbrücke abgelesenen Teilstriche aufgetragen sind. Bemerkenswert ist, dass das Potential zu Beginn der Analyse durch einen ganz geringen Gehalt der Reagenzien an Eisen verhältnismäßig hoch liegt, aber schon nach Zugabe eines einzigen Tropfens Chrom(2)chlorid auf den dem System $Ti(4)/Ti(3)$ zukommenden Wert sinkt. Durch Hinzufügen einer kleinen Menge Wismutchloridlösung kann der Potentialsprung unter Umständen noch ein wenig verschärft werden.

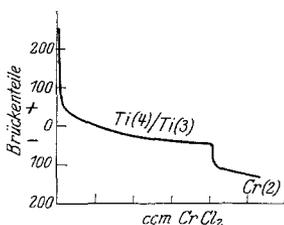


Abb. 24

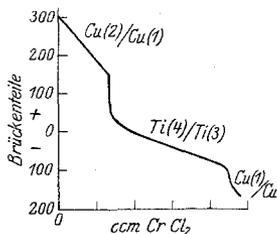


Abb. 25

Diese Titanbestimmung erleidet durch die Gegenwart einer Reihe von Metall-Ionen, wie Zirkon- oder Aluminium-Ionen, keinerlei Beeinflussung, so dass man z. B. aus einer Lösung Zirkon und Titan leicht so bestimmen kann, dass aus einem aliquoten Teil der Lösung die Summe der Oxyde beider Metalle gravimetrisch, aus einem anderen Teil Titan potentiometrisch bestimmt und aus beiden Daten der Gehalt an Zirkon berechnet wird.

Titan und Kupfer.

Die beiden Metalle lassen sich sehr gut nebeneinander bestimmen, da nach der quantitativen Reduktion von Kupfer(2)- zu Kupfer(1)-Ion ein grosser Potentialsprung und bei weiterer Zugabe der Maßflüssigkeit nach Beendigung der Reduktion von Titan(4)-Ion ein zweiter, viel kleinerer, aber scharfer Potentialsprung erfolgt, wie Abb. 25 zeigt.

Folgende Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit der Methode:

Vorhanden		Gefunden	
Kupfer	Titan	Kupfer	Titan
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,0136	0,0260	0,0136	0,0258
0,0068	0,0130	0,0070	0,0128

Titan und Eisen.

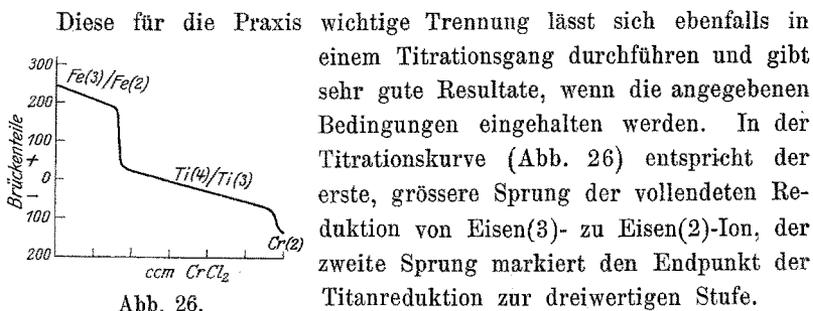


Abb. 26.

Beleganalysen.

Vorhanden		Gefunden	
Eisen	Titan	Eisen	Titan
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,0207	0,0219	0,0206	0,0216
0,0310	0,0087	0,0312	0,0086
0,0414	0,0131	0,0412	0,0129

Vorliegende Arbeit wurde durch ein Stipendium der Justus Liebig-Gesellschaft ermöglicht, wofür ihr auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.