

## 89. Robert Schwarz und Walter Sexauer: Über die Konstitution des Titanperoxyds.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

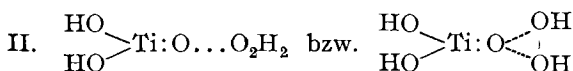
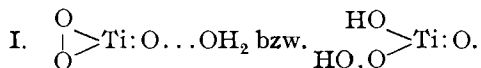
(Eingegangen am 14. Januar 1927.)

Die im Jahre 1870 von Schön<sup>1)</sup> entdeckte Farbreaktion zwischen Titanylsulfat und Hydroperoxyd, welche sich bekanntlich als analytische Kennzeichnung der reagierenden Stoffe bestens bewährt hat, ist von einer größeren Zahl von Forschern auf ihr Wesen hin eingehend untersucht worden. Sowohl die älteren Autoren wie Weller<sup>2)</sup>, Classen<sup>3)</sup> und Levy<sup>4)</sup>, wie auch in neuerer Zeit Faber<sup>5)</sup>, dessen sorgfältiges experimentelles Material beachtenswert ist, kommen zu dem Schluß, daß in dem gelben Niederschlag, der in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung der oxydierten Titansalz-Lösung entsteht, eine Verbindung des sechswertigen Titans der Formel  $\text{TiO}_3$  vorliegt.

Wenn auch die Sechswertigkeit des Titans eine unsichere und nach unseren heutigen Anschauungen unwahrscheinliche Annahme ist, so steht jedenfalls doch an Hand des Materials der genannten Autoren außer Zweifel, daß das Verhältnis von  $\text{TiO}_2$ :O sich wie 1:1 verhält. In auffallendem Gegensatz hierzu kommt der letzte Bearbeiter dieses Gebietes, M. Billy<sup>6)</sup>, zu dem Ergebnis, daß das Verhältnis  $\text{Ti}:\text{O}$  wie 1:2.5 wäre und also das Peroxyd der Formel  $\text{Ti}_2\text{O}_5$  entspräche.

Wir können auf Grund zahlreicher eigener Versuche dieser Behauptung nicht zustimmen; unserer Erfahrung nach sind niedere Werte als 1:3 auf Zersetzung des Peroxyds zurückzuführen. Soweit es sich also um das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zu  $\text{TiO}_2$  handelt, bestätigen wir die Angaben der älteren Autoren, können ihnen jedoch betreffs der Konstitutionsformeln mit sechswertigem Titan nicht beipflichten.

Gegen eine erhöhte Wertigkeitsstufe des Titans spricht vor allem das Verhalten gegenüber starken Oxydationsmitteln wie Permanganat oder Chromat, mit denen es als lebhaftes Reduktionsmittel in Reaktion tritt, womit es sich als ein Abkömmling des Hydroperoxyds erweist<sup>7)</sup>. Man wird also die Verbindung als Derivat des vierwertigen Titans und gleichzeitig des Hydroperoxyds aufzufassen und zwischen folgenden Formeln zu entscheiden haben:



<sup>1)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **9**, 41 [1870].

<sup>2)</sup> B. **15**, 2599 [1882].

<sup>3)</sup> B. **21**, 371 [1888].

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **108**, 294 [1889].

<sup>5)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **46**, 277 [1907].

<sup>6)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 1411 [1921].

<sup>7)</sup> P. Faber (l. c.) gibt 28 Reaktionen an, bei denen sich Pertitansäure und Hydroperoxyd völlig gleichartig verhalten.

Nach I wäre die Verbindung ein Peroxyd bzw. eine Peroxysäure, nach II eine Molekülverbindung des Hydroperoxyds, ein Peroxyhydrat.

Wir haben nun versucht, zwischen diesen beiden Formeln auf folgendem Wege zu entscheiden: Da nach I die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{TiO}_2:\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ , nach II  $\text{TiO}_2:\text{O}:2\text{H}_2\text{O}$  ist, läßt die Bestimmung des Verhältnisses  $\text{TiO}_2$  zu aktivem O zu  $\text{H}_2\text{O}$  einen Rückschluß auf die Konstitution zu. Es handelt sich also darum, die Substanz in reinem Zustande zu isolieren und die Menge des gebundenen Wassers zu bestimmen, ohne den recht locker gebundenen aktiven Sauerstoff zu gefährden.

Bei der Darstellung der Verbindung — z. B. nach der Vorschrift von M. Billy — fällt sie in flockiger, stark wasser-durchtränkter Form aus, sie besitzt also neben dem gebundenen Wasser oder Hydroperoxyd noch reichlich Absorptionswasser. Auf Grund der Erfahrungen, die wir bei den Untersuchungen über die Siliciumdioxyd-IIhydrate<sup>8)</sup> bei derselben Fragestellung, Trennung gebundenen und absorbierten Wassers, gemacht hatten, war anzunehmen, daß es auch hier gelingen müsse, mit Alkohol oder nach der Arbeitsweise R. Willstätters<sup>9)</sup> mit Aceton das Absorptionswasser bei tiefer Temperatur auf schonende Weise zu entfernen, ohne die Verbindung selbst zu gefährden.

Die bei 0° hergestellten und bei der gleichen Temperatur mit diesem Trocknungsverfahren entwässerten Präparate wurden in zwei Teilen analysiert, in dem ersten Teil wurde der aktive Sauerstoff durch Auflösen in Schwefelsäure und Titration mit Permanganat, im zweiten  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$  durch Glühverlust, das  $\text{TiO}_2$  als Glührückstand bestimmt. Hierbei ergaben sich folgende Verhältniszahlen:

$\text{TiO}_2$	O	$\text{H}_2\text{O}$
1.00	1.00	1.93
1.00	1.01	2.07
1.00	1.03	1.99

für die Verbindung mithin die Formel  $\text{TiO}_2:\text{O}:2\text{H}_2\text{O}$  und daraus die Konstitutionsformel II. Die Pertitansäure ist ein Metatitansäure-Peroxyhydrat.

Mit dieser Formulierung steht auch die gelbe Farbe der Verbindung im Einklang. Denn nach der Farbtheorie von W. Biltz<sup>10)</sup> kommt eine Farbvertiefung durch Neubeausspruchung benutzter Valenzkräfte zustande, weil hierdurch die Verbindung einen ungesättigten Charakter erhält. Dies trifft auf das vorliegende Doppelmolekül mit seinem koordinativ vierzähligen Oxyd-Sauerstoff zu.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Titansäure-Peroxyhydrats werden 5 g Titansäure-Hydrat (Merck) in 10 ccm konz. Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf das 3-fache Volumen verdünnt und auf —10° abgekühlt. 8.6 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  werden in Wasser gelöst und in 15 ccm 30-proz. Hydroperoxyd gegeben. In diese, auf 0° abgekühlte Lösung wird

<sup>8)</sup> B. 57, 1477 [1924], 58, 73 [1925].

<sup>9)</sup> B. 57, 1082 [1924].

<sup>10)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 127, 169 [1923].

durch einen Tropftrichter unter ständigem Schütteln die kalte Titansulfat-Lösung zugegeben. Man läßt  $\frac{1}{2}$  Stde. in der Kälte stehen und fällt dann mit etwa 1 l eiskalten Alkohols. Der ausfallende gelbrote Niederschlag wird abgenutscht und mit Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat Permanganat nicht mehr entfärbt. Der Niederschlag wird nun auf dem Filter in Eiswasser gelöst und die Lösung in 10 l eiskaltes Wasser eingegossen. Im Laufe der Zeit setzt die allmähliche Ausscheidung des reingelben Niederschlages ein, die nach etwa 24 Std. beendet ist. Eine Analyse dieses Rohproduktes ergab einen Wasser-Gehalt von 81.2 %.

Ähnlich wie die früheren Autoren haben auch wir nun zunächst in diesem Produkt eine Bestimmung des Verhältnisses  $\text{TiO}_2$  zu aktivem O in der Weise vorgenommen, daß wir eine beliebige, nicht gewogene Menge in einem Meßkolben in verd. Schwefelsäure auflösten und in 2 gleichen Teilen einmal auf aktiven Sauerstoff durch Titration mit  $n/10\text{-KMnO}_4$ , das andere Mal durch Erhitzen mit konz. Salzsäure und Fällung mit Ammoniak auf den  $\text{TiO}_2$ -Gehalt untersuchten. Hierbei ergab sich stets das Verhältnis  $\text{TiO}_2\text{:O}$  wie 1:1 (z. B. 1.00:0.996, 0.956, 1.02, 1.00 usw.) an frischen oder älteren, aber kühl gehaltenen Präparaten, niedrigere Werte dagegen an solchen, die tagelang bei Raum-Temperatur aufbewahrt gewesen waren.

Zur Reindarstellung wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Eiswasser, später mit Aceton nachgewaschen und darauf zur restlosen Entfernung des absorbierten Wassers 3-mal mit je 100 ccm Aceton, einmal mit 100 ccm absol. Äther und 3-mal mit Petroläther in einem Schüttelzylinder bei 0° geschüttelt und dekantiert. Durch 1-stdg. Absaugen wird der Rest des Petroläthers entfernt und das Produkt noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. im Vakuum-Exsiccator ohne Trocknungsmittel belassen.

Zur Analyse wird die Substanz in 2 Teile geteilt, Teil A wird in verd. Schwefelsäure gelöst und titrimetrisch analysiert, Teil B wird in einen Platin-Tiegel eingewogen und vorsichtig geglüht.

1. A.: 0.2502 g verbrauchen 19.31 ccm  $n/10\text{-KMnO}_4 = 12.3\%$  O. — B.: 1.1166 g hinterlassen 0.7810 g  $\text{TiO}_2$ ; Glühverlust ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ) 0.3485 g = 38.8 %.

2. A.: 0.1466 g verbrauchen 11.43 ccm  $n/10\text{-KMnO}_4 = 12.5\%$  O. — B.: 0.2393 g hinterlassen 0.1447 g  $\text{TiO}_2$ ; Verlust 0.0946 g = 39.5 % O.

3. A.: 0.1530 g verbrauchen 11.68 ccm  $n/10\text{-KMnO}_4 = 12.2\%$  O. — B.: 0.3910 g hinterlassen 0.2349 g  $\text{TiO}_2$ , Verlust 0.1570 g = 40.2 % O.

Der Wasser-Gehalt ergibt sich durch Subtraktion des aktiven Sauerstoffs vom Gesamt-Glühverlust zu 26.5, 27.0, 28.0 %. Der theoretische Wert für Formel II beträgt 27.2 %  $\text{H}_2\text{O}$  und 12.1 % O.