

58. Alex. Classen: Ueber eine neue quantitative Methode zur Trennung des Titans von Eisen.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Als Reagens zur Erkennung des Titans schlug Schön¹⁾ im Jahre 1870 das Wasserstoffsperoxyd vor, welches sowohl die gefällte Titansäure, als auch die Lösungen desselben gelb bis rothgelb färbt. Diese Reaction, welche, wie Schön²⁾ zuerst beobachtete, auch umgekehrt zur Nachweisung von Wasserstoffsperoxyd dienen kann und, wie Richarz³⁾ kürzlich nachgewiesen hat, die empfindlichste Reaction für dasselbe bildet, ist nur anwendbar, wenn in der Lösung keine Metallsalze sind, welche durch Wasserstoffsperoxyd ebenfalls ihre Farbe verändern. In den meisten Fällen beschränkt sich daher die Anwendung des Wasserstoffsperoxyds auf nähere Prüfung einer durch Kochen entstandenen Abscheidung von Titansäure. Ueber die Natur der durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Titansäure entstehenden Verbindung haben Piccini³⁾ und Weller⁴⁾ Versuche angestellt. Ersterer behandelte eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure mit Baryumsperoxyd; die entstandene rothe Lösung wurde vom Baryumsulfat abfiltrirt und mit alkoholischer Kalilauge gefällt. Die Analyse des erhaltenen grüngelben Pulvers führte zu den verschiedensten Formeln: Ti_5O_{11} , Ti_4O_9 , Ti_3O_7 , Ti_2O_5 . Piccini fasste diese Verbindungen als aus einem bis vier Molekülen Titansäure mit einem Molekül TiO_3 bestehend auf. Offenbar hat derselbe nur Gemische von Titansäure mit dem gelben Körper, welchen derselbe als Hypertitansäure bezeichnet, unter Händen gehabt. Versetzt man nämlich eine Titansäurelösung mit Wasserstoffsperoxyd, so entsteht auf Zusatz von Kalilauge ein grüngelb bis intensiv rothgelb gefärbter Niederschlag, je nach der Menge des zugefügten Wasserstoffsperoxyds. Diese Niederschläge enthalten Titansäure und Sauerstoff in den wechselnden Verhältnissen. Verfährt man aber in der Art, dass man eine Titanlösung mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Wasserstoffsperoxydlösung versetzt und unter Umrühren Kalilauge hinzugeibt, so löst sich der entstandene Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auf. Die, je nach der Menge von Titan mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit bleibt oft tagelang

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 41 u. 330.

²⁾ Ann. Phys. u. Chemie, Neue Folge XXXI, 916.

³⁾ Diese Berichte XV, 2221 u. XVI, 1216.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2599.

völlig klar; nach und nach scheidet sich aus derselben ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag aus. Letzterer bildet sich sofort, wenn man die Kalilauge mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure theilweise neutralisirt. Ammoniak und Ammoniumcarbonat verhalten sich ähnlich wie Kalilauge.

Weller liess sowohl auf frisch gefällte Titansäure, als auf eine Lösung derselben Wasserstoffsperoxyd einwirken; die Lösung wurde zur Isolirung des gelben Körpers mit Ammoniak gefällt. Das erhaltene Präparat enthielt auf je ein Molekül Titansäure 0.61, 0.75, 0.81, im Maximum 0.86 Atome Sauerstoff. Da Weller unzureichende Mengen von Wasserstoffsperoxyd bezw. Ammoniak angewendet hat, so enthielten die Niederschläge ebenfalls unzersetzte Titansäure, wenn auch weniger, als die von Piccini erhaltenen Verbindungen. Die gefundenen Sauerstoffmengen weichen von dem Gehalte an Sauerstoff, welche die Verbindung TiO_3 erfordert, noch erheblich ab.

Zur Isolirung der gelben Titanverbindung wurde das oben erwähnte Verhalten der Titanlösungen, bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd sowohl gegen Ammoniak und Ammoniumcarbonat, wie gegen Kalilauge benutzt. Reines Titanchlorid wurde tropfenweise in verdünnten Alkohol unter Umrühren eingetragen und die klare, stark verdünnte Lösung mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Es wurde in der Art verfahren, dass die alkoholische Titanlösung in eine Anzahl grosser Bechergläser vertheilt und die einzelnen Portionen mit etwa dem 50fachen Volumen an Wasserstoffsperoxyd versetzt wurden. Durch Versetzen mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Kalilauge im Ueberschuss entstanden gelb oder stark rothgelb (bei Ammoniak) gefärbte Auflösungen, aus welchem sich nach längerem Stehen lebhaft gelb gefärbte Niederschläge ausschieden. In mehreren Fällen wurde der Niederschlag auch durch Abstumpfen des Alkalis mit verdünnter Schwefelsäure hervorgerufen. Nach beendeter Fällung wurde die klare Lösung abgehebert und die Niederschläge durch Decantation ausgewaschen. Der gelbe Körper zeigt die Eigenthümlichkeit, Wasser und Salze in grosser Menge zurückzuhalten. So enthält der vollständig ausgewaschene Niederschlag noch erhebliche Antheile von Chloriden und Sulfaten und der scheinbar trockene Niederschlag grosse Mengen von Wasser mechanisch beigemischt¹⁾. Versucht man beispielsweise den anscheinend trockenen Niederschlag im Mörser oder auf einer Thonplatte zu verreiben, so erhält man eine völlig flüssige gelbe Masse. Auf der Thonplatte erstarrt dieselbe sehr bald,

¹⁾ Fällt man die mit Wasserstoffsperoxyd versetzte Titanchloridlösung mit Baryt- oder Kalkwasser, so entstehen stark voluminöse, gelbe Niederschläge, welche beim Auswaschen mit Wasser fortwährend Baryum und Calcium abgeben, sodass eine reine Verbindung nicht erhalten werden kann.

giebt indess nur einen geringen Theil des Wassers ab, so dass man die Substanz wiederholt mit dem Pistill verarbeiten muss.

Hr. Dr. Messinger hat das Verhältniss von Titansäure und Sauerstoff in einer grossen Anzahl lufttrockener Niederschläge untersucht und beispielsweise folgende Zahlen erhalten:

TiO ₂	O	pCt.	Atome O auf 1 Mol. TiO ₂
0.2669	0.0483	= 15.2	= 0.913
0.265	0.0489	= 15.57	= 0.935
0.1304	0.0258	= 16.5	= 0.991
0.1534	0.0383	= 16.49	= 0.990

Der theoretische Sauerstoffgehalt der Verbindung TiO₃ beträgt 16.64 pCt.¹⁾.

Behandelt man den durch Ammoniak gefällten Körper wiederholt mit Wasserstoffsuperoxyd und trocknet denselben nach dem Absaugen tagelang über Phosphorsäureanhydrid, so erhält man ein gelbes, staubtrockenes Pulver, welches indess stets erhebliche Mengen Wasser enthält. Hr. Dr. Bongartz, welcher Präparate verschiedener Darstellungen untersuchte, fand u. A.:

TiO ₂	O	pCt. O	Atome O
0.254	0.0465	= 15.47	0.917
0.4872	0.0887	= 14.4	0.913

Der Procentgehalt an Sauerstoff und Titansäure, auf eingewogene Substanz berechnet, betrug bei verschiedenartig dargestellten Präparaten:

	O	TiO ₂
I.	11.0 pCt.	60.1 pCt.
II.	10.2 »	56.0 »
III.	10.57 »	65.7 »
IV.	11.87 »	72.6 »

Bei dem Präparat No. II kommt der Gehalt an Sauerstoff und Titan dem Gehalte einer Verbindung TiO₃ + 3H₂O oder Ti(OH)₆ am nächsten. Die Formel verlangt 10.5 pCt. Sauerstoff und 54.02 pCt. TiO₂. Die Analysen I, III und IV beweisen, dass bei fortgesetztem Trocknen mit dem Hydratwasser auch Sauerstoff verloren geht.

Die Unbeständigkeit der Verbindung selbst, wie die ihrer Salze, sind Ursache, dass die wirkliche Natur derselben nicht mit voller Gewissheit zu ergründen ist.

Das Verhalten der Verbindung gegen Alkalihydroxyde lässt sich sowohl zur qualitativen Erkennung neben Eisen (und allen anderen, durch Alkalihydroxyden fällbaren Metallen), als auch zur quantitativen Bestimmung des Titans verwerthen. Ein directer Nachweis von Titan

¹⁾ Titan = 48.

beispielsweise neben Eisen, dem steten Begleiter des Titans, war bislang nicht möglich, da die Farbe der Eisenoxydsalze die Erkennung des Titans verhindert. Um die Methode zu prüfen, wurden 5 g reines Eisen (durch Elektrolyse erhalten) in Königswasser gelöst und der Lösung 0.003 g TiO_2 , als TiO_3 in salzsaurer Auflösung, hinzugefügt. Nach Versetzen mit 100 ccm Wasserstoffsperoxyd und einem Ueberschuss von Kalilauge wurde mit Wasser zu 1 L verdünnt und nach halbstündigem Stehen ca. 500 ccm der abgeheberten Flüssigkeit durch ein Faltenfilter gegossen. Die klare, mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen und etwa die Hälfte der Flüssigkeit im Reagircylinder mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Es trat sofort die charakteristische gelbe Färbung auf. Der Gehalt an Titansäure betrug in der zur Nachweisung angewendeten Lösung annähernd 0.02 pCt. In gleicher Weise wurden 5 g Eisen und 0.0007 g TiO_2 behandelt und ein aliquoter Theil der Lösung, in welchem annähernd 0.0004 g Titansäure enthalten waren, zur Nachweisung angewendet. Da die Deutlichkeit der Reaction nichts zu wünschen übrig liess, so lässt sich annehmen, dass mit Hilfe dieser Methode noch geringere Mengen von Titan neben grossen Mengen von Eisen nachweisbar sind.

Die quantitative Bestimmung von Titan neben Eisen ist nach den bisherigen Methoden ebenso umständlich wie mangelhaft. Es gelingt bekanntlich, und wie noch bezügliche Versuche bestätigt haben, in keinem Falle, die ganze Menge von Titansäure zu erhalten, so dass kleinere Mengen, wie solche im Roheisen vorhanden sind, sich der Bestimmung entziehen. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisen neben Titan, der gewöhnlich vorkommende Fall, gelingt es andererseits nicht, eisenfreie Titansäure zu erhalten, in folgedessen man genöthigt ist, den Niederschlag mit Kaliumhydrosulfat zu schmelzen und die Lösung der Schmelze stundenlang zu kochen, eine Operation, welche wiederum einen Verlust an Titansäure nach sich zieht¹⁾. Zur quantitativen Trennung ist das Verhalten des Titantrioxyds gegen Kalilauge am geeignetsten. Bei Anwendung von Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien erhält man nur einen Theil des Titans, wahrscheinlich in Folge rascherer Abscheidung von Titantrioxyd. Man verfährt ähnlich wie zur qualitativen Nachweisung, und versetzt, bei Anwendung normaler Substanzmengen, die salzsaure Auflösung mit ca. 50 ccm Wasserstoffsperoxyd und ca. 25 ccm Kalilauge vom spec. Gewicht 1.3²⁾, verdünnt, je nach der Menge des entstandenen Niederschlages, zu 500 bis 1000 ccm und lässt das Eisenhydroxyd absitzen.

¹⁾ Siehe auch S. Levy, Compt. rend. 105, 754.

²⁾ Enthält die ursprüngliche Lösung viel freie Säure, so ist dieselbe vorher durch Eindampfen zu entfernen.

Da letzteres die Poren des Filters verstopft und die Filtration sehr unangenehm verzögert, so empfiehlt sich Verdünnung zu einem bestimmten Volumen, Ueberführung der Flüssigkeit in ein Becherglas und Filtration eines aliquoten Theils der abgeklärten und abgeheberten Lösung. Bei geringen, leicht filtrirbaren Eisenmengen benutzt man als Waschflüssigkeit eine Mischung von Wasserstoffsperoxyd mit Kalilauge, von welcher man etwa 50 ccm zu $\frac{1}{2}$ L Wasser hinzufügt und setzt das Auswaschen des Niederschlages so lange fort, bis einige ccm des Filtrats nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, nicht mehr gelblich gefärbt erscheinen. Zur Bestimmung des Eisens in dem Niederschlage ist es am zweckmässigsten, denselben in der geringsten Menge verdünnter Schwefelsäure zu lösen und das Eisen in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz überzuführen. Durch Elektrolyse desselben erhält man reines, metallisches Eisen und, falls das Eisenhydroxyd nicht völlig frei von Titan war oder Thonerde enthielt, letztere in Form von Titansäure bezw. Aluminiumhydroxyd in der Flüssigkeit suspendirt.

Die alkalische, Titantrioxyd und Wasserstoffsperoxyd enthaltende Lösung erhitzt man, zur Zersetzung des letzteren, im bedeckten Glase im Wasserbade, wobei ein Theil des Trioxyds, mit Titansäure gemengt, als gelblicher Niederschlag ausgeschieden wird. Ist die Gasentwicklung vorüber, so säuert man mit Salzsäure oder Salpetersäure an, erhitzt, bis die gelbroth gefärbte Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, und versetzt mit Ammoniak in höchst geringem Ueberschuss. Der Titansäureniederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Enthält die Eisenlösung oder auch das Wasserstoffsperoxyd ¹⁾ Kieselsäure, so geht mehr oder weniger in den Titan-niederschlag über. Zur Entfernung derselben befeuchtet man den geglühten Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und setzt den Tiegelinhalt in einem Bleitopf der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure aus. Der Rückstand wird wiederholt geglüht und gewogen.

Nach diesem Verfahren wurden Gemenge von Eisen und Titan in verschiedenen Gewichtsverhältnissen untersucht und folgende Resultate erhalten:

Angewendet		Gefunden
Fe ₂ O ₃	+ TiO ₂	TiO ₂
0.3057 g	0.0729 g	0.0727 g
80.74 pCt.	19.26 pCt.	19.20 pCt.
0.1121 g	0.2186 g	0.2184 g
34.09 pCt.	65.91 pCt.	66.04 pCt.
0.2073 g	0.0729 g	0.0746 g
73.98 pCt.	26.02 pCt.	26.62 pCt.

¹⁾ Ein gutes Präparat liefert Dr. W. Halberstadt, Weissensee b. Berlin.

Angewendet		Gefunden
Fe ₂ O ₃	+ TiO ₂	TiO ₂
0.2114 g	0.1902 g	0.1900 g
52.61 pCt.	47.39 pCt.	47.30 pCt.
0.2787 g	0.1268 g	0.1285 g
68.73 pCt.	31.27 pCt.	31.68 pCt.
0.4206 g	0.1268 g	0.1270 g
71.65 pCt.	28.35 pCt.	28.37 pCt.

Um die Anwendbarkeit der Methode zur Scheidung geringer Mengen von Titan neben grossen Mengen von Eisen zu versuchen, wurden 4.0124 g reines Eisen (durch Elektrolyse erhalten) gelöst und 0.0688 g TiO₂, entsprechend 0.0413 g Titan, hinzugefügt. Die mit 150 ccm Wasserstoffsperoxyd und circa 15 g Kaliumhydroxyd (als Lösung vom spec. Gewicht 1.3 angewendet) versetzte Flüssigkeit wurde zu 1 Liter mit Wasser verdünnt und alsdann in ein grosses Becherglas abgegossen. Nach einstündigem Stehen wurde ein Theil der Flüssigkeit durch ein Faltenfilter gegossen und 500 ccm zur Bestimmung des Titans verwendet. Gefunden wurden 0.0350 g TiO₂ (= 0.042 g Titan in der eingewogenen Menge), entsprechend 1.03 pCt. Titan, gegenüber 1.01 pCt. Titan, welche in dem Gemenge mit Eisen vorhanden war.

Ist neben Eisen Aluminium vorhanden, so geht ein Theil des letzteren in das alkalische Filtrat über. Es lag nahe, zur Scheidung des Aluminiums von Titan das Verhalten des letzteren gegen Ammoniak und besonders gegen Ammoniumcarbonat, bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd zu verwerthen. Bezügliche Versuche zeigten, dass bei Anwendung von Ammoniak die Werthe für Aluminium stets zu niedrig ausfielen und dass kohlen-saures Ammonium unter den gedachten Umständen überhaupt keine Thonerde ausfällt! Eine, Titansäure, Thonerde (als Alaun), Wasserstoffsperoxyd und Ammoniumcarbonat enthaltende Lösung ist selbst nach monatelangem Stehen völlig klar geblieben. Die Trennung des Aluminiums von Titan bietet indess nach den bisherigen Methoden keine Schwierigkeiten; das neuere, von F. A. Gooch ¹⁾ angegebene Verfahren ist ohne Weiteres hierzu anwendbar.

Bei Ausführung der vorstehenden Versuche habe ich mich der eifrigen Unterstützung seitens des Hrn. Rob. Nörrenberg zu erfreuen gehabt, wofür ich demselben besten Dank abstatte.

Aachen, im Januar 1888.

¹⁾ Proceedings R. S. 12, 435. Fres. Zeit. 26, 242.