

Zerewitinoff-Bestimmung (in Pyridin): 0.1805 g Sbst.: 34.0 ccm CH_4 (17°, 756 mm).

Ber. für 2 aktive Wasserstoffe 0.86% H, gef. 0.78% H.

b) Tetrahydroverbindung: 1.15 g (0.5.¹/₁₀₀ Mol) der Pyridin-Keten-Verbindung werden wie oben behandelt. Das erste Mol Wasserstoff (114 ccm) wird in 10 Min. aufgenommen. Die weitere Absorption geht so langsam vor sich, daß erst in 30 Stdn. das zweite Mol verbraucht ist. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Alkohols im Vak. bei 30–40° wird ein brauner, krystalliner Brei erhalten. Das Produkt wird in wenig Essigester gelöst und vorsichtig mit Petroläther versetzt. Es wird so eine Menge von 0.8 g einer in Nadeln krystallisierenden, farblosen Substanz erhalten, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wenig Essigester den konstanten Schmelzpunkt von 190° besitzt.

0.4702 g Sbst.: 1.1535 g CO_2 , 0.2710 g H_2O . — 0.2750 g Sbst.: 14.9 ccm N (23°, 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 66.9, H 6.5, N 6.0. Gef. C 66.9, H 6.5, N 6.2.

c) Perhydroprodukt: Wird das Pyridin-Keten-Kondensationsprodukt noch längere Zeit, als für die Bildung der Tetrahydroverbindung erforderlich ist, mit Wasserstoff geschüttelt, so erhält man nach Abdestillieren im Vak. des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols ein braunes, stark viscoses Öl, das weder krystallisiert, noch durch Destillation, selbst im Hochvakuum, zu reinigen ist. Nach der Wasserstoff-Aufnahme, die nach 80-stdg. Hydrierzeit 3 Mole beträgt, stellt der Stoff ein Hexahydroderivat dar.

334. Lothar Wöhler und K. Flick: Trennung von Metallsulfaten durch auswählende Dissoziation¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 10. September 1934.)

Durch Feststellung der Tensionskurven einer großen Zahl von Metallsulfaten hatte der eine von uns²⁾ die Grundlagen geboten, die auswählende Dissoziation der Sulfate zur Trennung von Gemischen zu nutzen. Auch wurde hier bereits an dem Beispiel der sehr bequemen und genauen quantitativen Trennung von Eisen und Zink diese Anwendung gezeigt. Die Tensionsmessung an den Sulfaten der seltenen Erden³⁾ bot weitere Beispiele, zeigte aber auch zugleich die Grenzen dieser Anwendung.

Mit Hilfe der einfachen Luftpuffer-Methode zur Tensionsmessung mit dem horizontalen Phosphorsäure-Faden als Druck-Indicator⁴⁾, die auch bequem Chlor-Tensionen zu messen und Chloride zu trennen erlaubte, wurde nun auch die noch fehlende Tension von Nickel- und Kobaltsulfat gemessen und die quantitative Trennung selbst dieser beiden Metalle voneinander trotz ihrer großen Ähnlichkeit dadurch bewirkt.

¹⁾ Apparative und versuchliche Einzelheiten s. in der Dissertat. Karl Flick, Darmstadt 1929.

²⁾ L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler, B. **41**, 714 [1908].

³⁾ L. Wöhler u. M. Grünzweig, B. **46**, 1726 [1913].

⁴⁾ L. Wöhler u. M. Grünzweig, B. **46**, 1587 [1913]; L. Wöhler u. Streicher, B. **46**, 1577, 1591 [1913] und viele folgende.

An der Hand der nach Temperaturen graphisch geordneten Metallsulfate für ihre Gesamttension von 1 atm. nach früheren und den folgenden Messungen (Abbild. 1) läßt sich z. B. erkennen, daß Mangan von Zink und ebenso dann von Eisen(III)-sulfat — etwa im Braunstein — sich trennen läßt, nicht aber z. B. Zink von Nickel; wohl aber wieder Chrom(III)-sulfat von Aluminium, und ebenso von Eisen(III)-sulfat. Die quantitativen Trennungen der genannten Metallsulfate ließen sich diesen Erwartungen gemäß versuchlich bestätigen.

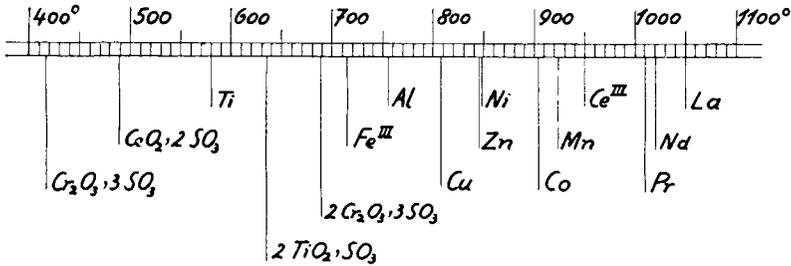


Fig. 1.

Zwecks Anregung, die Methode auch technisch zu verwenden, konnte gezeigt werden, daß man auch Titan von Eisen(III)-sulfat so zu trennen vermag, und selbst Eisen und Aluminium, und es deshalb auch möglich ist, aus dem „Rotschlamm“, dem Abfallprodukt des Bayerischen Verfahrens zur Tonerde-Gewinnung, die Titansäure dadurch quantitativ zu gewinnen, aus dem Bauxit aber das Aluminium als eisenfreies Sulfat, das gesamte Titan als Oxyd, Eisen aber als Ferri-ammonium-sulfat in Lösung zu isolieren.

Wir sind daher überzeugt, daß noch manche anderen Anwendungen dieser Trennungsmethode dem Findigen in Laboratorium und Technik sich bieten werden.

Beschreibung der Versuche.

a) Tensions-Messungen.

Zur völligen Entwässerung der Sulfate und doch, um sie krystallin und pulverförmig zu erhalten, ohne sie zu schmelzen, müssen sie allmählich auf die hohe Temperatur der Zersetzung gebracht werden — zuletzt im vollen Vakuum —. NiSO_4 z. B. wird langsam erst auf 300° erhitzt und im Vakuum der Apparatur dann 30' auf 450° , schließlich mehrfach je wenige Sekunden auf 700° .

Gemäß der Reaktions-Isochore müssen die Wertepaare aus den Logarithmen der Drucke und den reziproken absol. Temperaturen stets eine Gerade bilden, die beste Kontrolle der gefundenen Zahlen.

NiSO_4 .						
t° :	775	818	824	840	842	846
p mm Hg:	156	360	416	594	657	710

Bei 848° erreicht hiernach der Druck 1 atm.

Basische Sulfate existieren nicht, da die Drucke des bis zur Zusammensetzung von 2 NiO, SO₃ und ebenso bis 5 NiO, SO₃ zersetzte Sulfate, ja selbst bis zu 12 NiO, SO₃, identisch sind mit denen des NiSO₄.

CoSO ₄ .						
t°:	754	780	811	831	861	902
p mm Hg:	74	129	204	270	405	721

Bei 904° erreicht der Druck daher 760 mm.

Nach der Näherungs-Gleichung des Nernstschen Wärme-Theorems ergibt der SO₃-Teildruck für 800° als mol. Dissoziationswärme des NiSO₄ 48 Cal, des CoSO₄ als Mittel zwischen 800—900° 50.5 Cal.

b) Trennungen der Sulfate.

Aus Gründen apparativer Einfachheit arbeitet man möglichst bei 1 atm. Druck des Gesamtgases und bleibt etwa in der Mitte zwischen den Zersetzungs-Temperaturen der zwei Stoffe, deren leichtest zersetzlicher hier unlösliches Oxyd oder basisches Sulfat bildet. Je höher die beiden Temperaturen, um so mehr ist Diffusion mit Luft zu fürchten, da Druck-Ausgleich möglich sein muß. Je näher sie einander sind, um so notwendiger wird gute Gleichgewichts-Einstellung in dem möglichst kleinen Gasraum über den Bodenkörpern. Bis zu 700—800° führt man daher einen SO₃-Strom über die Sulfate, und zwar nur langsam zur Gleichgewichts-Einstellung; bei höherer Temperatur wird ein Gemenge von 2 Vol SO₂ + 1 Vol O₂ viel zweckmäßiger, aber auch bei niederen Temperaturen, wenn ein Katalysator dazwischengeschaltet wird. Längere Sinterdauer des zersetzten Stoffes ist für die Filtration desselben nach der nassen Nachbehandlung zweckmäßig, ein Abschrecken nach der Erhitzung zur Vermeidung von Sulfat-Rückbildung notwendig. Für empfindliche Trennungen — wie die von Co und Ni — gibt man abgewogenes Platin-Drahtnetz in das Salzgemisch zur besseren Wärmeleitung und Einstellung des Gleichgewichts.

Alkalien sollten zuvor entfernt werden — ihre Pyrosulfate stören durch Schmelzen oder Bildung von Doppelsalzen —. Amphotere Oxyde hindern zuweilen die Trennung, wie die Thenardsblau-Bildung aus dem Gemisch von CoSO₄ + Al₂O₃. Auch Mischkrystalle können durch Bildung fester Lösungen stören.

Analytische Trennungen wurden im zylindrischen Platin-Tiegelchen mit locker sitzendem Stöpsel ausgeführt, an einer Öse desselben von einem Platindraht im geheizten vertikalen Porzellanrohr gehalten, lichte Weite = 16 mm. Mehrere Asbest-Scheiben im Rohr behindern die Diffusion des Kontakt-Gasgemisches, das von oben nach unten strömt. Das Abschrecken durch Fallenlassen des Tiegelchens in Wasser war so leicht möglich.

Bis zu je 0.3 g ZnSO₄ und Fe₂(SO₄)₃ in wechselndem Verhältnis wurden im SO₃-Strom bei 720° in 30—45', wie schon früher beschrieben, quantitativ getrennt. Noch einfacher gelingt es bei 800° im Gemenge von 2 SO₂ + O₂. Zersetzungs-Bereich > 715 < 846°. Das in Wasser löslich gebliebene ZnSO₄ ließ durch KCNS selbst Eisenspuren nicht mehr erkennen.

1. Kobalt und Nickel: Zersetzungs-Bereich > 848 < 904°; angewandte Temperatur 895°; 1.5 l/Stde. SO₂ + O₂-Gemenge; Zeitdauer: 40 Min.

Angew.: 0.1786 g NiSO₄ mit 40.2 % Ni + 0.2 CoSO₄; Rückst.: 0.0921 NiO = 40.5 % Ni. — Angew.: 0.2638 NiSO₄ + 0.1 CoSO₄; Rückst.: 0.1355 NiO = 40.4 % Ni.

Die Kobaltlösung gab keine Dimethyl-glyoxim-Reaktion auf Nickel. Die Lösung des NiO in konz. HCl ließ durch KCNS und Äther-Amylalkohol Reste von Kobalt nicht erkennen. Natürlich wird man sich analytisch dieser empfindlichen Trennung nicht bedienen, und wir wollen nur daran zeigen, daß man durch präzise Einstellung von Temperatur und Gleichgewicht sich der auswählenden Dissoziation auf Grund selbst wenig differenzierter Sulfat-Tensionen zur Trennung bedienen kann.

2. Eisen und Mangan: Temperatur 735°; Zeit 40'.

Angew.: 0.2096 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mit 32.5 % Fe_2O_3 und 0.2838 MnSO_4 , gemäß 98.22 MnSO_4 .
Rückst.: 0.0679 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 32.4\%$; löslich 0.1347 Mn_3O_4 , gemäß 98.3 % MnSO_4 .

Ebensogut ließ sich ein Gemenge von MnSO_4 und Fe(II)-SO_4 bei 800° unter dem Gasgemisch von $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ in lösliches eisenfreies MnSO_4 und unlösliches Fe_2O_3 trennen.

Analog wurden so Zink- und Mangansulfat bei 860° mit ZnO als unlöslichem Rückstand quantitativ getrennt, und ebenso Chromi- von Aluminiumsulfat bei 700°, auch Chromisulfat von Ferrisulfat schon bei 550° (s. dazu unter 3).

3. Eisen und Titan: Bei 580° zersetzt sich Titansulfat $\text{TiO}_2, \text{SO}_3$ in das basische Salz 2 $\text{TiO}_2, \text{SO}_3$, das noch etwas löslich ist und erst bei 635° mit $p = 760$ mm in TiO_2 übergeht.

Zersetzungs-Bereich $> 635 < 715^\circ$. Das Abschrecken soll der Hydrolyse des Fe(III)-sulfats wegen nicht in Wasser, sondern in kalt gesättigter Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder besser $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ geschehen, die zum Lösen dann auf 50–60° erwärmt und mit NH_3 gefällt wird.

Temperatur 640°, Zeit 30'.

Ti(IV)- mit 45.4 % TiO_2	Fe(III)-Sulfat mit 32.5 % Fe_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3
angew. 0.2804 g	0.1073 g	0.1268 = 45.3 %	0.0329 = 32.7 %
„ 0.2313 g	0.2611 g	0.1068 = 45.3 %	0.0803 = 32.5 %

Die in HCl gelöste Titansäure erwies sich mit KCNS wie mit $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ als eisenfrei.

4. Eisen und Aluminium: Zersetzungs-Bereich $> 715 < 755^\circ$. Die Trennung erfolgte im SO_3 -Strom mit vorgelegtem Fe_2O_3 -Bimsstein-Kontakt.

Temperatur 735°, Zeit 25'.

Fe(III)- mit 32.5 % Fe_2O_3	Al-Sulfat mit 29.5 % Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
angew. 0.1926 g	0.3244 g	gef. 0.0623 = 32.4 %;	0.0957 = 29.5 %
„ 0.3005 g	0.1823 g	„ 0.0975 = 32.4 %;	0.0536 = 29.4 %

Die schön roten Flitter von Fe_2O_3 waren gut filtrierbar, das in kochendem Wasser herauslösbare Aluminiumsulfat ergab keine Eisenreaktion.

5. Aufschluß von Bauxit: Analyse des Bauxits: Glühverlust 18.5; SiO_2 4.3; TiO_2 3.3; Fe_2O_3 19.2; Al_2O_3 54.6 %. 10 g Bauxit wurden mit 60-proz. H_2SO_4 6 Stdn. gekocht, die Lösung verdünnt und filtriert. Je $\frac{1}{5}$ der Lösung (= 2 g Bauxit) wurde eingedampft, auf dem Sandbade abgeraucht, bei 740° im langsamen SO_3 -Strom 1 Stde. (zur Sinterung) nach 4. zersetzt, das Al-Sulfat herausgelöst und gefällt. Der Rückstand von TiO_2 und braun-gelbem, feinem Fe_2O_3 wurde mit HCl und dann mit H_2SO_4 abgeraucht und bei 643° im SO_3 -Strom 30' von neuem dissoziiert, mit $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ schließlich

das Eisensulfat herausgelöst und gefällt. Der Aufschluß des unlöslichen Titanoxyds mit Bisulfat zeigte ebensowenig wie die Lösung des Aluminiumoxyds die Rhodanreaktion auf Eisen.

Gef. Al_2O_3 :	1.1008	=	55.0	statt	54.6%
Fe_2O_3 :	0.3860	=	19.3	„	19.2%
TiO_2 :	0.0631	=	3.2	„	3.3%

6. Aufschluß von „Rotschlamm“: Aus diesem Abfallstoff läßt sich unschwer nach Vorstehendem die Titansäure gewinnen.

Analyse des Rotschlammes, den uns das Verulawerk des Lautawerks-Lausitz freundlichst überließ:

Glühverlust 15.9; TiO_2 6.2; SiO_2 7.5; Fe_2O_3 38.3;

Gesamt- Al_2O_3 10.6 (löslich 1.64%); Na_2O 5.8 (löslich 1.52%);

CaO 14.2; MgO 1.0; SO_3 0.9%.

Das störende Alkali wurde mit dem Calcium durch Eintragen des gepulverten Rotschlammes — 3.5 g — in siedende 8-proz. Essigsäure völlig entfernt. Das Filtrat dagegen war, wie wir erwarteten, frei von Al, Fe und Ti. Der Rückstand — 1.879 g — wurde mit konz. H_2SO_4 abgeraucht, das Sulfat-Gemisch in 4 Portionen je 30' bei 640° im SO_3 -Strom partiell dissoziiert und mit $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ ausgelaugt. Die Lösung ließ auch nach der Verdünnung kein Titan mit H_2O_2 erkennen. Der Rückstand von $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ wurde durch Abrauchen mit $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ von SiO_2 befreit, TiF_4 verflüchtigt sich dabei nicht⁵⁾. Gef.: 0.2068 g = 5.9 statt 6.2% TiO_2 . Die Lösung der Titansäure in Salzsäure war eisenfrei.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Gesamt-Tensionen von Ni- und Co-Sulfat wurden nach der Luftpuffer-Methode mit dem Phosphorsäure-Faden als Druck-Indicator gemessen. Basische Sulfate ließen sich dabei nicht finden.

2. Durch auswählende Dissoziation von Sulfat-Gemischen — bei Temperaturen bis 800° im SO_3 -Strom, bei höheren Temperaturen im SO_2, O_2 -Gemenge — wurden folgende quantitative Trennungen von Metallsulfaten als Beispiele ausgeführt: a) Co und Ni; Fe und Zn; Fe und Ti; Fe und Al; Fe und Mn; Zn und Mn; Cr(III) und Al sowie Cr(III) und Fe(III). b) Es wurde gezeigt, wie man in gleicher Weise aus technischem Bauxit Al und Fe, sowie Ti quantitativ isoliert, und wie man analog aus technischem „Rotschlamm“ das gesamte Ti gewinnt.

⁵⁾ Ruff u. Ipsen, B. **36**, 1777 [1903].