

Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

I. Mitteilung

Über die Anwendung der Hydrolyse zur Trennung von Titan, Eisen und Aluminium

Von

Ludwig Moser und Ernst Irányi

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1922)

Die Titan(4)-, Eisen(3)- und Aluminiumsalze sind in ihren wässrigen Lösungen weitgehend hydrolytisch gespalten, und zwar dem Grade nach in der genannten Reihenfolge. Genaue Messungen über die Abstufung der Polarität liegen nicht vor, doch wissen wir, daß die Eisen(3)verbindungen dem Titan(4) näher als dem Aluminium stehen, das eine weit stärkere Base als das dreiwertige Eisen bildet. Wir führten nun vorerst eine Reihe von Versuchen durch, die den Zweck hatten, geeignete Neutralisationsmittel zu finden, um durch stufenweise Verringerung der H-Ionenkonzentration das Prinzip der fraktionierten Hydrolyse anwenden und so zu einer Trennungsmöglichkeit obiger Elemente gelangen zu können, jedoch sei gleich hervorgehoben, daß die ersten Ergebnisse in dieser Hinsicht keine günstigen waren. Die Ursache des Mißerfolges liegt aber, wie wir feststellen konnten, nicht in der Art des Trennungsmittels, sondern in den Eigenschaften der gefällten Stoffe, die hier kurz gekennzeichnet seien.

Wir müssen festhalten, daß die durch Fällung erhaltenen Hydrate oder basischen Salze durchwegs Kolloide sind, was ganz besonders für das Titan zutrifft, demnach die Eigenschaft zur Adsorption anderer anwesender Salze besitzen, was im besonderen Maße für das Vollhydrat $Ti(OH)_4$, aber auch für alle basischen, schwer löslichen Verbindungen gilt. Dieses Adsorptionsvermögen

der hydratischen Verbindungen ist als das eigentliche Hindernis bei allen auf stufenweiser Hydrolyse beruhenden Trennungsversuchen anzusehen.

So werden z. B. reine, nur Titan(4) enthaltende Lösungen bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure (siehe p. . .) durch Ammoniak, Kaliumhydroxyd, Calcium- oder Bariumcarbonat, sowie durch Zinkoxyd vollständig gefällt, während aus nur Aluminium enthaltenden Lösungen unter denselben Bedingungen selbst durch Natriumphosphat in ammoniakalischer Lösung kein Niederschlag entsteht, dagegen vermag das Titanhydrat aus gemeinsamer Lösung bis zu 90% seines Eigengewichtes an Aluminiumhydrat zu adsorbieren. Diese Neigung zur Adsorption erstreckt sich nicht nur auf leicht hydrolysierbare Verbindungen, sondern es werden auch starke Ionen, wie jene des Calciums, Zinks und Mangans usw. zurückgehalten. Versuche ergaben, daß auf 1 Mol Titanhydrat bis zu 1·25 Mol CaO adsorbiert wurden.

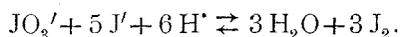
Ein Mittel, diese störende Adsorption der Vollhydrate hintanzuhalten besteht darin, daß man möglichst OH-arme Niederschläge zu erreichen anstrebt, was durch Fällung in der Hitze und wötmöglich aus saurer Lösung geschieht. So erhält man dichtere und besser filtrierbare Formen, die überdies weniger zur Bildung von Hydrosolen neigen. Da es sich aber dabei in der Regel um Stoffe handelt, die in Säuren mit höherer Wasserstoffionenkonzentration löslich sind, so kommen nur relativ schwache (z. B. Ameisen-Essig- Bernsteinsäure usw.) oder leicht zersetzliche (salpetrige Säure, schwefelige Säure) Säuren in Betracht. Übrigens ist es auch möglich, die Titansäure sogar aus mineralsaurer Lösung zu fällen, sie wird dann durch Kochen immer unlöslicher und behält diese Eigenschaft auch beim Erkalten bei; der Vorgang ist irreversibel und führt so zu einer quantitativen Abscheidung.¹ Der Niederschlag ist klein-flockiger als in schwach saurer Lösung, dicht, und es mangelt ihm, seinem geringen Wassergehalt entsprechend, das lästige Adsorptionsvermögen vollkommen. Allerdings genügt zur quantitativen Trennung die einfache Verwendung verdünnter Säure nicht, da die so herstellbaren H-Ionenkonzentrationen nicht genau kontrolliert werden können und unscharfe Trennungen ergeben würden. Die Aufgabe erscheint erst dann gelöst, wenn man ein geeignetes Neutralisationsmittel zur Hand hat, mit Hilfe dessen die geforderte schließliche H-Ionenkonzentration selbsttätig und exakt erreicht werden kann.

Auf Grund von theoretischen Überlegungen und von Versuchen kamen wir zur Überzeugung, daß eine fraktionierte Hydrolyse zur quantitativen Trennung von Titan(4) und Eisen(3) nicht möglich ist, da die Hydrolysbereiche dieser beiden Ionen zu nahe beieinander liegen, wohl aber ist es so möglich, das viel basischere Aluminium vom vierwertigen Titan zu scheiden.

¹ Lévy, C. rend., 105 (1887), 754.

Titan und Aluminium.

Da die Titansäure nur in der Siedehitze hinreichend wasserarm ausfällt, so können nach dem oben Dargelegten nur solche Neutralisationsmittel brauchbar sein, die erst bei dieser Temperatur in Wirksamkeit treten, da wegen der tunlichsten Ausschließung von Vollhydraten bis dahin die Azidität der sauren Lösung möglichst erhalten bleiben soll. Hierzu könnte die schon lange bekannte Reaktion zwischen Kaliumjodat und überschüssigem Jodid in saurer Lösung, die in der Kälte mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit verläuft, herangezogen werden; in der Siedehitze dagegen findet der Umsatz im gewünschten Sinne unter quantitativem Verbräuche der Säure rasch statt und liegt das Gleichgewicht praktisch vollkommen auf der rechten Seite der Gleichung:



Ersetzt man die Jodverbindungen durch die analogen Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen, so erhält man 9 Systeme, die nur bis zu den charakteristischen Gleichgewichten neutralisieren, wobei die unter gleichen Bedingungen entstehenden Endaziditäten eine Trennungsmöglichkeit für das Titan (4) und Aluminium ergeben könnten.

Es war demnach der Verlauf der Neutralisation, der Einfluß der angewendeten Säure und die im Gleichgewichte erreichte Endkonzentration der H-Ionen zu untersuchen.

Angewendet wurden abgemessene Mengen gestellter Säure und die erreichte Azidität wurde durch Titration mit 0·25-norm. Natronlauge bestimmt. Da aber die in Lösung befindlichen freien Halogene den Indikator zerstören und Alkali binden, müssen sie entfernt werden, ohne daß die Azidität der Lösung verändert wird. Hierzu erwies sich Phenol geeignet; als Säure schwächer wie Kohlensäure, gestattet es die Verwendung von Methylorange und bindet die Halogene unter Bildung von Trisubstitutionsprodukten, deren Azidität zufolge ihrer Unlöslichkeit ausscheidet.

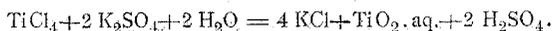
Die Versuche ergaben folgendes:

Angewendet: 25 cm³ HCl (0·446-norm.) Halogensalzgemisch im dreifachen Überschuß, Gesamtvolumen 100 cm³, Kochdauer 40 Minuten, Wasserersatz, Zusatz von 1 g K₂SO₄ (siehe weiter unten).

Die 9 Systeme sondern sich scharf in 3 Gruppen:

a) mit schwacher		b) mit mittlerer		c) mit starker	
Neutralisationswirkung					
HCl-HClO ₃	Endazidität fast unveränd.			HBr-HBrO ₃	Endazidität 0·002-norm.
HCl-HJO ₃	Endazidität 0·10-norm.	HCl-HBrO ₃	Endazidität 0·048-norm.	HJ-HBrO ₃	Endazidität 0·000-norm.
HBr-HClO ₃	Endazidität fast unveränd.	HBr-HJO ₃	Endazidität 0·037-norm.	HJ-HJO ₃	Endazidität 0·000-norm.
HJ-HClO ₃	Endazidität 0·107-norm.				

Demnach scheiden die Systeme *a* und *c* für den gedachten Zweck als unbrauchbar aus, *a* wegen zu geringer Veränderung der Azidität, *c* wegen praktisch vollkommener Neutralisationswirkung, und es kann nur die Mittelgruppe *b* in Betracht kommen.¹ Durch Versuche wurde tatsächlich festgestellt, daß eine quantitative Abscheidung des Titans(4) noch bei einer Azidität von rund 0·05-norm. möglich ist, ohne daß dabei Hydrolyse von gleichzeitig anwesenden Aluminiumsalzen erfolgt. Diese Azidität wird am leichtesten durch das Reaktionssystem Salzsäure-Bromsäure bei Gegenwart von Sulfaten erreicht, weshalb ein Zusatz von Kaliumsulfat erforderlich ist, der überdies auch den Vorteil hat, daß sich in der Lösung intermediär Titanylsulfate bilden, die erst bei Siedehitze vollständig hydrolytisch gespalten werden, wodurch gut filtrierbare Niederschläge erhalten werden und die Adsorption von Aluminium wirksam verhindert wird.



Da das Titanhydrat so in einer Form ausfällt, die jede Adsorption ausschließt, ist dieses Verfahren auch dann zu empfehlen, wenn Titan(4) Verbindungen in Anwesenheit adsorbierbarer Stoffe, wie Erdalkali-Magnesium- oder Zinkionen gefällt wird.

Das System HCl-HBrO₃ hat also den Vorteil, daß die Einstellung der Gleichgewichtszidität der gewünschten Azidität am nächsten kommt, überdies sind die entstehenden Halogene flüchtiger wie Jod und können durch Kochen leicht entfernt werden. Man erspart auch, da die eine der beiden Komponenten Salzsäure ist, einen größeren Zusatz fixen Alkalis.

Durch Versuche wurde der Einfluß der Kochdauer auf die Endazidität untersucht und gefunden, daß bereits nach den ersten 5 Minuten (vom Beginne des Siedens an gerechnet) die gewünschte Endazidität von ungefähr 0·05 norm. erreicht wird, und daß länger dauerndes Kochen (bis zu 40 Minuten) keine nennenswerte Verringerung der H-Ionenkonzentration bewirkt. Auf Grund dieser Erfahrungen wurde nun nächstehende Vorschrift für die Trennung von Titan(4) und Aluminium ausgearbeitet, deren Richtigkeit durch einige Analysenbeispiele erhärtet werden soll.

Man bestimmt zunächst die Summe von TiO₂ und Al₂O₃, wobei zur Erzielung von Gewichtskonstanz mindestens 20 Minuten über dem Gebläse geglüht werden soll. Die gewogenen Oxyde werden durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat oder mit Natriumcarbonat allein aufgeschlossen, die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung unter Vermeidung von zu starker Erwärmung mit Natronlauge unter Verwendung von Methylorange neutralisiert. Nun läßt man mit einer Pipette 20 cm³ Salzsäure (10 cm³ HCl, D = 1·19 und 90 cm³ H₂O) zufließen und wartet, bis in der Kälte Klärung der Flüssigkeit erfolgt ist. Nach Zusatz von 1 g Kaliumsulfat und etwa 1·5 g Kaliumbromat bringt man auf 200 cm³, erhitzt im bedeckten Becherglase zum Sieden und erhält das Gemisch 30 Minuten lang im schwachen Kochen, wobei sich TiO₂·aq. quantitativ ausscheidet. Nach dem Absetzen filtriert man die heiße Lösung und spült das Becherglas, an dessen Wand sich stets ein fest haftender Überzug von Titansäure befindet, mit heißem Wasser aus. Da dieser Beschlag mechanisch nur schwer entfernbar ist, löst man ihn durch Kochen in wenig konzentrierter Salzsäure, fällt durch tropfenweisen Zusatz mit Ammoniak die restliche Titansäure abermals und filtriert durch dasselbe, inzwischen

¹ Es soll erwähnt werden, daß zur Verallgemeinerung des Bildes auch die Variation der Anfangszidität erforderlich wäre. Dann würden die Endaziditäten der Gruppe *a* unter Beibehaltung derselben Kochdauer wieder wenig verschieden von der gewählten Anfangszidität sein und die Einteilung der 3 Systeme prinzipiell dieselbe sein.

mit heißem Wasser aluminiumfrei gewaschene Filter. Der getrocknete Niederschlag wird samt dem Filter stark geglüht und die Titansäure als TiO_2 gewogen.

Anmerkung: Die Lösung soll für 100 cm^3 nicht mehr als $0.05 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ enthalten; ist dies der Fall, so verdünnt man auf ein größeres Volumen und muß die Kochdauer entsprechend verlängert werden (z. B. für 400 cm^3 50 Minuten).

Analysenbeispiele:

Angewendet		Gefunden	Fehler
0.0884 g TiO_2	$0.0713 \text{ g Al}_2\text{O}_3$	0.0885 g TiO_2	$+0.1 \text{ mg TiO}_2$
0.0624	0.0624	0.0624	± 0.0
0.1560	0.0125	0.1557	-0.3
0.0624	0.0624	0.0621	-0.3
0.0125	0.1560	0.0131	$+0.6$
0.0624	0.1560	0.0622	-0.2

Die Kochdauer wechselte zwischen 30 und 50 Minuten, Kaliumbromat wurde in ein- bis fünffachem Überschuß, Kaliumsulfat zumeist 1 g verwendet, doch schadet auch die 10- bis 15fache Menge nicht; man sieht, daß der Einfluß dieser Variablen ohne Bedeutung für das Resultat ist.

Wir behalten uns vor, das Verfahren zur Trennung des Titans vom Chrom und vom Uran auszubauen.