

Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

II. Mitteilung

Die Trennung des Titans vom Eisen und Aluminium mit Sulfosalizylsäure

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)

Titan und Eisen.

Die Trennung dieser beiden Elemente wird fast ausschließlich nach dem Verfahren von Gooch¹ ausgeführt, wobei das Ferrion aus der weinsäureammoniakalischen Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wird. Zur Abscheidung der Titansäure im Filtrate muß die Weinsäure vorher zerstört werden, was durch Kochen der angesäuerten Lösung mit Kaliumpermanganat oder durch Kaliumpersulfat oder schließlich mit Salpetersäure geschehen kann; jedenfalls wird hierdurch das Verfahren umständlich und langwierig. Deshalb versuchten Jamieson und Wrenshall² eine Verbesserung dadurch zu erzielen, daß sie das Titan(4) ohne vorhergehende Entfernung der Weinsäure mittels Natriumphosphat fällten. Nachteilig ist hierbei der Mangel einer sicheren Wägungsform, denn die im Original angegebene Formel eines Titanylphosphates wurde von keiner anderen Seite bestätigt; übrigens ist nach unseren Versuchen die durch Phosphorsäure ausfallende Titanverbindung in der Weinsäure nicht unbeträchtlich löslich, weshalb wir von einer Untersuchung der Zusammensetzung der Verbindung Abstand nahmen. Dagegen läßt sich das Titan aus schwach schwefelsaurer Lösung

¹ Gooch, Bull. Univ. St. Geol. Survey, 27 (1905), 17.

² Jamieson und Wrenshall, J. Industr. Eng. Ch., 6 (1914), 203.

bei Anwesenheit von Weinsäure durch Kupferron nach Thornton jr.¹ in der Kälte bestimmen und schließlich als TiO_2 zur Wägung bringen. Auf diesem Wege ist eine quantitative Trennung dieses Elementes von Eisen und von Aluminium möglich. Es ist nur bedauerlich, daß dieses ausgezeichnete Verfahren wegen des hohen Preises des Fällungsreagens heute sehr kostspielig ist.

Die Anwendung der Weinsäure in der anorganischen Analyse beruht bekanntlich auf ihrer Fähigkeit, mit Schwermetallionen in alkalischer Lösung Komplexverbindungen zu bilden, eine Eigenschaft, die alle löslichen organischen mehrwertigen Oxyverbindungen zeigen; im analytisch verwendbaren Maße dann, wenn mindestens je eine Alkohol- (Phenol-) und eine Carboxylgruppe (Sulfosäuregruppe) vorhanden sind. So liefern Glycerin und Rohrzucker nur einigermaßen beständige Eisen(3)verbindungen, unbeständige Titan(4)- und überhaupt keine Aluminiumkomplexionen; die Reaktionen des Titans in alkalischer Lösung sind verlangsamt, die des Aluminiums werden gar nicht beeinflusst. Dagegen verhalten sich Gärungsmilchsäure, Zitronensäure u. a., wie Weinsäure, ebenso die Salizylsäure, welche letztere, wie sofort gezeigt werden wird, in praktisch analytischer Hinsicht wesentliche Vorteile gegenüber der Weinsäure besitzt; diese sind:

1. Sublimierbarkeit bei Atmosphärendruck schon bei ungefähr 280° , daher durch Eindampfen und schwaches Erhitzen leicht quantitativ entfernbar.

2. Durch einfache Sulfurierung in die wasserlösliche Sulfosalizylsäure $\text{C}_6\text{H}_3\text{.OH(1)COOH(2)SO}_3\text{H(5)}$ überführbar.

3. Es gewähren die drei verschieden stark sauren und daher verschieden reaktionsfähigen Gruppen eine reichere Anwendungsmöglichkeit und man kann durch Zusatz von Salzen entsprechender Säuren, entweder nur die Phenolgruppe, oder die Phenol- und Carboxylgruppe oder schließlich alle drei in Freiheit setzen, wodurch man verschiedene definierte H-Ionenkonzentrationen erhält. Der erste Fall tritt ein, wenn man Alkali- oder Ammoncarbonat zusetzt; da die Kohlensäure stärker als der saure Charakter des Phenols, aber schwächer als die beiden anderen Gruppen ist, so bildet sich die Säure $\text{C}_6\text{H}_3\text{.OH(1)COONH}_4\text{(2)SO}_3\text{NH}_4\text{(5)}$. Ammonoxalat bindet hingegen nur die Sulfosäuregruppe, wobei $\text{C}_6\text{H}_3\text{.OH(1)COOH(2)SO}_3\text{NH}_4\text{(5)}$ entsteht.²

Während Salizylsäure im kalten Wasser schwer löslich ist, demnach beim Ansäuern ihrer leicht löslichen Alkalisalze immer wieder in Form langer Krystallnadeln ausfällt, sind die Sulfosalizylsäure und ihre Alkalisalze im Wasser leicht löslich, was für ihre

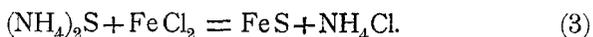
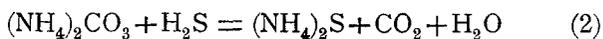
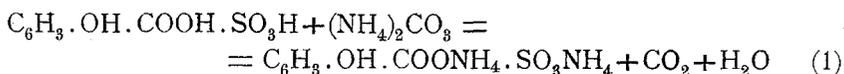
¹ Thornton jr., Zeitschr. f. anorg. Ch., 87 (1914), 375; Belluci und Grassi, C. 1913, II. 716.

² Mendius, Ann., 103, (1855), 39.

analytische Verwertung von Bedeutung ist. Ihre Darstellung ist sehr einfach.¹

50 g reine Salizylsäure werden in einem Becherglase von 300 cm^3 Inhalt mit soviel konzentrierter Schwefelsäure versetzt, daß sich eine breiige Masse bildet. Es wird auf dem Sandbade erhitzt, wobei Sulfurierung der Salizylsäure eintritt; bei geringem Überschuß der Schwefelsäure tritt zuweilen völliges Erstarren der Masse ein. Man erhitzt solange, bis wieder Verflüssigung eingetreten und die Farbe in Dunkelorange bis Violettbraun übergegangen ist. Während des nun folgenden Abkühlens rührt man, um ein Festsintern zu vermeiden, und löst schließlich durch langsamen Zusatz von Wasser. Will man reine Sulfosalizylsäure erhalten, so müßte man nunmehr die überschüssige Schwefelsäure durch Zugabe von Bleicarbonat ausfällen (das Bleisalz der Sulfosalizylsäure ist wasserlöslich und aus der Lösung wird mit Schwefelwasserstoff die Säure in Freiheit gesetzt), was aber für die analytische Verwendung nicht erforderlich ist. Man neutralisiert mit Ammoniak bis zum Farbenumschlag von Violettbraun in Gelbgrün, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure eben an und verdünnt auf 500 cm^3 . Die Gegenwart von Ammonsulfat schadet bei der Verwendung der sulfurierten Salizylsäure in keiner Weise.

Für die quantitative Bestimmung wendet man eine solche Lösung von sulfurierter Salizylsäure an, die ungefähr 3 g davon in 200 cm^3 Wasser enthält. Das Eisen(3) wird dann in der Weise als FeS gefällt, daß man mit Ammoncarbonat oder mit Natriumbicarbonat eben neutralisiert (wobei Salzbildung in der Sulfosäure- und Carboxylgruppe eintritt, während die gleichfalls saure Phenolgruppe erhalten bleibt) und in die Lösung in der Kälte Schwefelwasserstoff einleitet, wobei folgende Vorgänge sich abspielen:



Aus dieser schwach sauren Lösung fällt das Ferrosulfid quantitativ, ohne Titanhydrat zu adsorbieren.

Analysenvorschrift.

Das Oxydgemisch wird mit Kaliumbisulfat oder mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und die Schmelze in verdünnter kalter Schwefelsäure gelöst. Man versetzt mit 50 cm^3 sulfurierter Salizylsäurelösung (3 g in 200 cm^3 H_2O), fügt solange Ammoncarbonat hinzu, bis die undurchsichtig violettschwarze Farbe der Lösung in ein klares Rot umschlägt. Zur folgenden Fällung des Eisens wird in die auf 200 cm^3 verdünnte Lösung in der Kälte eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet

¹ J. Remsen, Ann., 179 (1875) 107.

und das gebildete Schwefeleisen am besten unter Verwendung von etwas Filterbrei filtriert, wobei zu achten ist, daß der Trichter stets gefüllt gehalten wird, damit Oxydation zu Ferrihydroxyd vermieden wird, das sich in der schwefelwasserstoffhaltigen Sulfosalizylsäure lösen und unter Bildung von kolloidalem Ferrosulfid durchs Filter gehen würde. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht mit kaltem Wasser, welches in 200 cm^3 10 cm^3 der Sulfosalizylsäurelösung enthält; es wird unter Verwendung von Ammoncarbonat genau neutralisiert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Ist alles Titan (4) im Filtrate, was man an der Farblosigkeit des durchlaufenden Waschwassers leicht erkennt, so verdrängt man die Waschflüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser (bis schwach saure Ferrichloridlösung keine Violettfärbung mehr gibt) und bestimmt das FeS entweder als Fe_2O_3 oder wägt es nach Moser und Schattner¹ als FeS.

Das Filtrat wird zur Fällung der Titansäure mit Ammoniak übersättigt und zum Sieden erhitzt, bei welcher Temperatur man ungefähr 5 Minuten erhält. Nach dem Absetzen des Niederschlages dekantiert man mehrmals mit heißem ammoniakalischen Wasser, filtriert und bestimmt das TiO_2 durch halbstündiges Glühen über dem Gebläse.

Analysenbeispiele:

Angewendet		Gefunden	
0·0619 g Fe_2O_3	0·0624 g TiO_2	0·0623 g Fe_2O_3	0·0619 g TiO_2
0·0619	0·0624	0·0621	0·0624
0·0124	0·1560	0·0127	0·1553
0·1548	0·0125	0·1544	0·0130

In allen Fällen war das Filtrat vom FeS frei von Eisen und ließ sich das Titan (4) in diesem Filtrate in der angegebenen Weise quantitativ bestimmen.

Titan und Aluminium.

Es wurde oben erwähnt, daß das organische Komplexion des Titans (4) in ammoniakalischer Lösung unter Abscheidung von Titansäure zerfällt, während die viel beständigere Aluminiumverbindung in Lösung bleibt. Die Erscheinung der Adsorption bringt es jedoch mit sich, daß das aus gemeinsamer Lösung gefällte Titanhydrat stets aluminiumhaltig ausfällt.² Es gelingt aber, diesen Fehler durch Ausführung der doppelten Fällung praktisch vollkommen zu vermeiden. Ein Aufschluß ist dabei nicht notwendig, da die gefällte Titansäure in starker Salzsäure (zufolge Hydratisierung) und in Sulfosalizylsäure löslich ist.

Analysenvorschrift.

Man versetzt die schwefel- oder salzsaure Lösung der Salze des Titans (4) und Aluminiums mit 50 cm^3 sulfurierter Salizylsäure (Konzentration siehe oben), macht mit Ammoniak stark alkalisch, erhitzt unter Umrühren zum Sieden und kocht 5 Minuten über kleiner Flamme. Der Niederschlag von Titanhydrat setzt sich rasch ab, die klare Lösung wird heiß filtriert und der Niederschlag zweimal mit heißem, ammoniakalischem Wasser dekantiert. Um ihn zu lösen, fügt man 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure und das gleiche Volumen Sulfosalizylsäurelösung zu und läßt 10 Minuten

¹ Moser und Schattner, Ch. Ztg., 45 (1921), 758.

² Eine größere Anzahl solcher Versuche, die zur besseren Kennzeichnung dieses Fehlers mit wechselnden Mengen von Sulfosalizylsäure durchgeführt wurden, sind in der Dissertation von Irányi enthalten.

auf dem Wasserbade stehen. Hierauf verdünnt man unter Köhlen durch tropfenweisen Zusatz von verdünntem Ammoniak, worauf sich die Bildung des Komplexions durch das Entstehen einer klaren, gelben Lösung anzeigt. Hat man sich so vom völligen Aufschluß des Niederschlages überzeugt, so übersättigt man neuerlich mit Ammoniak, kocht 5 Minuten, filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages, wäscht mit heißem, ammoniakalischem Wasser; das noch feuchte Filter wird samt dem Titanhydrat verascht und das TiO_2 nach halbstündigem Glühen über dem Gebläse zur Wägung gebracht.

Das Aluminium wird entweder bei vorhergegangener Bestimmung der Summe der Oxyde aus der Differenz bestimmt oder direkt derart, daß man die vereinigten Filtrate in einer Porzellanschale eindampft und den Trockenrückstand auf 280° erhitzt, wobei die Sulfosalizylsäure (zerfallen in Salizylsäure und Schwefelsäure) absublimiert. Der Rückstand wird in warmer, konzentrierter Salzsäure aufgenommen und nach erfolgter Lösung eine Tüpfelprobe mit schwach saurer Ferri-chloridlösung auf die Abwesenheit von Salizylsäure gemacht. Im Falle der Abwesenheit von Salizylsäure wird mit Wasser verdünnt und das Aluminium nach einer der bekannten Methoden gefällt.

Titan, Eisen und Aluminium.

Die Kombination der Sulfosalizylsäuremethode zur Trennung des Titans (4) vom Eisen (3) und vom Aluminium bietet nunmehr keine besonderen Schwierigkeiten und dürfte für die Praxis der Mineralanalyse von Bedeutung sein; durch den Entfall von zeitraubenden Zwischenoperationen, wie oftmaliges Eindampfen, Zerstören der Weinsäure usw., kann die Trennung in ungefähr 4 Stunden durchgeführt werden.

Analysenvorschrift.

1. Bestimmung der Summe der Oxyde des Titans (4), Eisens (3) und Aluminiums in der üblichen Weise.

2. Die schwefelsaure Lösung des Aufschlusses der Oxyde wird mit 50 cm^3 sulfurierter Salizylsäure (3 g in 200 cm^3 Wasser) versetzt, mit Ammoncarbonat oder mit Natriumbicarbonat bis zur klaren Rotfärbung neutralisiert und weiter so verfahren, wie oben bei Eisen ausführlich angegeben wurde, das Eisen also durch Schwefelwasserstoff als Ferrosulfid gefällt.

3. Das Filtrat vom Ferrosulfidniederschlag wird mit Ammoniak übersättigt, die Lösung 5 Minuten im schwachen Sieden erhalten, wobei Titanhydrat ausfällt, die vollständig klare Lösung wird heiß filtriert, der Niederschlag mit heißem ammoniakalischem Wasser dekantiert und weiter, wie bei der Trennung Titan-Aluminium angegeben, verfahren. Das Titandioxyd wird nach halbstündigem Glühen vor dem Gebläse zur Wägung gebracht.

4. Das Aluminium wird am einfachsten aus der Differenz bestimmt. Will man es direkt bestimmen, so geht man so vor, wie oben bei der Titan-Aluminiumtrennung ausführliche Angaben gemacht wurden.

Analysenbeispiele.

Angewendet wurden folgende Lösungen: $TiCl_4$, $1\text{ cm}^3 \dots 0.00530\text{ g } TiO_2$; $FeCl_3$, $1\text{ cm}^3 \dots 0.00271\text{ g } Fe_2O_3$; $AlCl_3$, $1\text{ cm}^3 \dots 0.00335\text{ g } Al_2O_3$.

Angewendet		Gefunden		
$0.1054\text{ g } Fe_2O_3$	$0.1060\text{ g } TiO_2$	$0.0662\text{ g } Al_2O_3$	$0.1055\text{ g } Fe_2O_3$	$0.1069\text{ g } TiO_2$
0.0527	0.2120	0.0335	0.0534	0.2120
0.2108	0.0530	0.0335	0.2104	0.0528
0.0527	0.0536	0.1340	0.0532	0.0541
0.1054	0.0265	0.0670	0.1050	0.0269
0.0271	0.1060	0.0670	0.0272	0.1058
0.1054	0.1060	0.0168	0.1057	0.1065

Die Analysenbeispiele zeigen, daß die Trennung Titan-Eisen-Aluminium nach der Sulfosalizylsäuremethode bei in weiten Grenzen wechselndem Molverhältnisse der Bestandteile brauchbare Ergebnisse liefert.

Wir behalten uns die erweiterte Anwendung der Sulfosalizylsäure in der Schwefelammongruppe vor und haben auch die Absicht, das Verhalten der Phosphorsäure zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen.
