

# Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XIX. Mitteilung)

## Neue Methoden zur Trennung des Titans von anderen Elementen

Von

Ludwig Moser, Karl Neumayer und Karl Winter

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1930)

### I. Allgemeines.

Es ist schon lange bekannt, daß das Titan in der Natur durchaus nicht selten ist, denn es beträgt nach einer Aufstellung von F. W. Clarke der Gehalt der festen Erdkruste an Titan 0.37%, und es steht, was die Häufigkeit des Vorkommens der Elemente betrifft, schon an 10. Stelle. Titan kommt in fast allen Silikatgesteinen, besonders in Pegmatiten und in vielen Tonen, mit einem Gehalt von etwa 1%, selten bis zu 5% vor<sup>1</sup>, außerdem kommt fast reines TiO<sub>2</sub> im kristallisierten Zustande in den drei Mineralien Rutil, Brookit und Anatas vor, und wir kennen weiterhin noch eine Anzahl von anderen selbständigen Titanmineralien.

In der Technik wird Titan zur Herstellung von Beizen, von wetterbeständigem Titanweiß, ganz besonders aber zur Erzeugung von Spezialstählen verwendet, deren Duktilität eine große ist, und die besonders eine große Widerstandsfähigkeit gegen Stoß und Schlag besitzen.

Geringe Mengen von Titan werden in der Gesteinsanalyse meist auf kolorimetrischem Wege nach Weller<sup>2</sup> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bestimmt; schon bei einem Gehalt von 0.01% Ti ist die dadurch hervorgerufene Gelbfärbung der Flüssigkeit zufolge Bildung von Pertitansäure deutlich zu erkennen. Die Grenzen des sicheren Nachweises sind jedoch auch hier, wie bei allen kolorimetrischen Methoden, ziemlich enge, und sie bewegen sich nur zwischen 0.020 und 0.0015 g Ti je 100 cm<sup>3</sup>. Dabei ist nach eigenen Erfahrungen die obere Grenze des Nachweises ohnehin schon nicht ganz sicher, da die Änderung der Gelbfärbung bei geringen Konzentrationsänderungen dann schon sehr wenig bemerkbar wird, wodurch sich Fehler bis zu 10% Ti ergeben können.

<sup>1</sup> F. W. Clarke und H. S. Washington, bei R. Berg, Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe, 1929, S. 5. <sup>2</sup> A. Weller, B. B. 15, 1882, S. 2592.

## II. Methodik.

Den weiter unten beschriebenen Verfahren zur Trennung des Titans von den Erdalkalimetallen, dem Beryllium, den Sesquioxyden und Monoxyden, dann von der Kieselsäure und Phosphorsäure liegen drei verschiedene Methoden zugrunde, von denen zwei bereits für die Trennung verschiedener seltener Metalle erfolgreich angewandt wurden; es sind dies die Hydrolyse mit Bromid-(Chlorid)-Bromat und die Überführung des Titans mit Sulfosalizylsäure in einen löslichen Komplex. Dagegen erscheint hier die Fällung des Titans mit Gerbsäure, die bisher aus essigsaurer Lösung vorgenommen wurde, in einer anderen Art, die sich für die Trennung dieses Metalls von anderen, ihm analytisch sehr ähnlichen Metallen, als notwendig erwiesen hat, und auf deren Wesen noch weiter unten zurückgekommen werden wird.

### 1. Die Hydrolyse mit Chlorid-Bromat.

Sie beruht, wie schon mehrmals ausgeführt wurde<sup>3</sup>, auf dem Erreichen eines  $p_H > 7$ , wobei unter Zwischenbildung der dispersen Form von Titanoxydhydrat als Primärform schließlich dichtes  $TiO_2 \cdot aq$  erhalten wird, das im Gegensatz zu dem in alkalischer Lösung entstehenden Vollhydrat praktisch keinerlei Neigung zur Adsorption von Fremdionen zeigt. Auf diesem Wege können getrennt werden: Titan vom Aluminium<sup>4</sup>, Titan vom Uran, ferner, wie in dieser Mitteilung gezeigt werden wird, Titan vom Chrom, von den Erdalkalimetallen, dem Beryllium, vom Zink, Nickel und Kobalt.

### 2. Durch Komplexbildung mit Sulfosalizylsäure.

Über das Wesen dieser Methode wurde bereits in der II. Mitteilung berichtet; damals wurden Aluminium und Eisen (III) vom Titan auf diesem Wege geschieden. In dieser Mitteilung wird gezeigt, daß man so auch Titan vom Chrom, vom Uran und von Zink, Nickel, Kobalt und Mangan trennen kann.

### 3. Mit Gerbsäure und Antipyrin in $n/1$ -schwefelsaurer Lösung.

Die Verwendung der Gerbsäure zur Erzeugung von schwerlöslichen Metallhydroxyd-Adsorptionsverbindungen beruht, wie mehrfach gezeigt wurde, auf der Ausflockung des positiv geladenen Metallhydroxydsols und den negativ geladenen Tanninteilchen, wobei zur rascheren Einstellung des Ad-

<sup>3</sup> L. Moser und J. Irányi, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 662, bzw. Sitz. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 662. <sup>4</sup> L. Moser und J. Irányi, a. a. O.

sorptionsgleichgewichtes höhere Temperatur und Elektrolytzusatz von Vorteil sind. Es ergab sich dabei, daß die Menge der verbrauchten Gerbsäure, je nach der Dispersität des Metallhydroxydes, eine verschiedene war, u. zw. war sie um so größer, je disperser dieses Sol vorlag.

Etwas anders, wie die meisten Schwermetallhydrosole, verhält sich die Wolframsäure. Hier beobachteten wir, daß ihre Fällung in essigsaurer Lösung auf die oben beschriebene Art zumeist unvollständig blieb; noch mehr aber war dies der Fall, als wir zur Fällung aus schwefelsaurer Lösung, die wegen der Trennung des Wolframs von einer Anzahl Metallen sich als notwendig erwiesen hatte, übergingen. Wir erkannten, daß aus einer derartigen Lösung ein Teil der  $WO_3$  als dunkelbraun gefärbte Tanninadsorptionsverbindung ausfiel, dagegen ein Rest derselben immer in Lösung blieb, in der das Wolfram mit den bekannten Reaktionen nicht mehr nachzuweisen war. Offenbar handelte es sich hier um die Bildung einer löslichen komplexen Tannin-Wolframverbindung, aus der wir das Wolfram erst nach Zusatz von Antipyrin, einem Gerbsäure fällenden Stoffe, vollständig herausholen konnten.

Noch auffälliger sind die Verhältnisse in dieser Hinsicht beim Titan. Aus früheren Beobachtungen<sup>5</sup> wissen wir, daß es in essigsaurer Lösung bei Zusatz einer genügenden Menge von Ammonsalz, ähnlich wie eine Anzahl anderer Metalle, durch Gerbsäure quantitativ ausgeflockt werden kann, wodurch man es als schwerlösliche Tannin-Metallhydroxydadsorptionsverbindung z. B. vom Beryllium oder Uran trennen kann. Setzt man dagegen statt Essigsäure eine Mineralsäure zu, so beobachtet man in dem Maße, als die  $[H^+]$  ansteigt, ein Verblässen der ursprünglich roten Färbung der Titan-Gerbsäure-Lösung, die stets vor der Niederschlagsbildung aufscheint, es kommt aber hier keinesfalls zur Abscheidung eines Niederschlages. In einer derartigen Lösung kann man das Titan mit den üblichen Reagentien, die in saurer Lösung anwendbar sind, nicht nachweisen, so z. B. mit Phosphat- oder Arsenation; leider ist die empfindliche Pertitan-säurereaktion wegen der oxydierenden Wirkung von  $H_2O_2$  auf Tannin hier unmöglich. Ein weiterer Unterschied zwischen Wolfram und Titan ist durch die zur Bildung der Verbindung notwendige Menge Tannin bedingt: Während man bei Wolfram das Auslangen mit der ungefähr zehnfachen Menge Gerbsäure findet, bedarf man beim Titan, wie durch planmäßige Versuche festgestellt wurde, viel mehr, u. zw. kommen hier auf 1 Mol  $TiO_2$  6 Mole Gerbsäure, was der etwa 26fachen Gewichtsmenge Gerbsäure, auf 1 Gewichtsteil  $TiO_2$  bezogen, entspricht. Durch Zusatz von Antipyrin fällt

<sup>5</sup> Moser und Singer, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 673.

diese komplexe Titan-Gerbsäureverbindung von orangeroter Farbe (ähnlich wie  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) aus, und schließlich wird auch der nicht gebundene Anteil der vorhandenen Gerbsäure niedergeschlagen.

Es wäre verlockend gewesen, die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Verbindung, in der das Titan in maskierter Bindung wahrscheinlich als Zentralatom mit seiner vollen Nebenvalenzzahl 6 auftritt, zu erforschen, da man aber über die Konstitutionsformel des Tannins so gut wie nichts weiß, so ist ein derartiger Versuch von Haus aus ohne Aussicht auf Erfolg.

Die Eigenschaft des  $\text{Ti(IV)}$ ions, in  $n/2$ -schwefelsaurer Lösung durch Gerbsäure und Antipyrin quantitativ auszufallen, läßt sich vorteilhaft zu seiner Trennung von den Sesquioxiden Eisen, Aluminium, Chrom, von den Monoxyden Mangan, Nickel, Kobalt, Zink und, was besonders wichtig ist, von der Kieselsäure und Phosphorsäure verwenden.

### III. Trennungen.

#### A. Die Trennung des Titans von Eisen, Aluminium und Chrom.

##### a) Durch Hydrolyse des Titans mit Chlorid-Bromat.

Titan wurde bereits früher durch Hydrolyse mit dem Bromid(Chlorid)-Bromatgemisch quantitativ von Eisen(III) und Aluminium getrennt, und es sind dort alle Einzelheiten über das Wesen und die Durchführung dieser Methode beschrieben <sup>6</sup>.

Nunmehr gelang es auch, eine Trennung des Titans vom Chrom auf diesem Wege zu erzielen, wobei das Chrom sowohl als  $\text{Cr(III)}$  wie auch als  $\text{Cr(VI)}$  vorliegen kann.

##### Arbeitsvorschrift:

Man bestimmt zuerst die Summe von  $\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ , wobei zur Erreichung von Gewichtskonstanz mindestens 20 Minuten vor dem Gebläse geglüht werden muß. Die gewogenen Oxyde werden mit der 6fachen Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , allenfalls unter Zusatz von etwas  $\text{KNO}_3$ ,<sup>7</sup> im Platintiegel aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst und mit  $\text{NaOH}$  neutralisiert (Methylorange!). Nun werden unter Umrühren  $20 \text{ cm}^3$   $\text{HCl}$  (1:10) mit der Pipette langsam zugefügt und hierauf die Flüssigkeit kalt so lange stehen gelassen, bis Klärung eingetreten ist. Nach Zusatz von  $1 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $1.5 \text{ g}$   $\text{KBrO}_3$  bringt man auf  $200 \text{ cm}^3$ , erhitzt im bedeckten Becherglas zum Sieden, erhält darin etwa 20 Minuten, wodurch sich dann  $\text{TiO}_2 \cdot a\text{q}$  in dichter Form ausscheidet. Es wird heiß filtriert, mit

<sup>6</sup> Moser und Irányi, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 673. <sup>7</sup> W. Singleton, Chem. Age. 17, 1927, S. 1.

heißem  $H_2O$  gewaschen und das  $TiO_2$  nach dem Glühen vor dem Gebläse gewogen.

Im angesäuerten Filtrat wird das Brom verkocht, Cr(VI) durch Zusatz von Alkohol zu Cr(III) reduziert, die Lösung neutralisiert, dann mit so viel Essigsäure versetzt, daß sie 2% davon enthält und Cr(III) nach Moser und Singer<sup>8</sup> mit 10%iger Gerbsäure gefällt.

Nur wenn die Menge des Chroms wesentlich größer als jene des Titans ist, muß doppelte Fällung angewandt werden<sup>9</sup>.

Angew.: $TiO_2$	0·0752	$Cr_2O_3$	0·0606	Gef.: $TiO_2$	0·0753	$Cr_2O_3$	0·060
	0·0372		0·0606		0·0377		0·060
	0·0186		0·1212		0·0190		0·121
	0·0186		0·2424		0·0188		0·242 <sup>10</sup>

#### b) Mit Sulfosalizylsäure.

Schon in der II. Mitteilung wurde Titan von Eisen und Aluminium auf diese Weise geschieden. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß man so auch Titan vom Chrom trennen könne, gleichgültig, ob es als Cr(III)- oder Cr(VI)ion vorliegt.

#### Arbeitsvorschrift:

Nachdem man die Oxyde  $TiO_2 + Cr_2O_3$  durch  $KHSO_4$  aufgeschlossen hat, wird die Schmelze in kalter verdünnter  $H_2SO_4$  (1:5) aufgenommen, 50  $cm^3$  Sulfosalizylsäurelösung (3 g in 200  $cm^3$   $H_2O$ ) und so viel Ammoniumkarbonat oder Ammoniak zugefügt, bis der Farbenumschlag [bei Cr(III) nach Graugrün, bei Cr(VI) nach Gelbgrün] erfolgt ist. Nach dem Aufkochen der Lösung fällt  $TiO_2$  *aq* aus, dieses wird filtriert und mit heißem  $H_2O$  gewaschen. Sollten im Fällungsgefäß Reste von  $TiO_2$  haften geblieben sein, so werden diese in wenig konzentrierter HCl gelöst, die Lösung mit etwas  $H_2O$  verdünnt und mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird dann auf dasselbe Filter gebracht und  $TiO_2$  nach dem Glühen gewogen. Falls die Titansäure nicht reinweiß wäre, müßte die Bestimmung wiederholt und dann doppelte Fällung durchgeführt werden. Das im Filtrate befindliche Chrom wird aus essigsaurer Lösung mit 10%iger Gerbsäure, ähnlich wie Aluminium, bestimmt, was am besten in einem Bruchteile der Lösung geschieht.

Angew.: $TiO_2$	0·0464	$Cr_2O_3$	0·0606	Gef.: $TiO_2$	0·0465	$Cr_2O_3$	0·060
	0·0186		0·1212		0·0186		0·121
	0·0812		0·0894		0·0811		0·090
	0·0203		0·1788		0·0203		0·178

<sup>8</sup> Moser und Singer, a. a. O. <sup>9</sup> Da Chrom immer in einem Bruchteil des Filtrates bestimmt wurde, so ist die vierte Dezimalstelle schon unsicher und sie wurde daher nicht angegeben. <sup>10</sup> In den Dissertationen von Neumayer und Winter sind wesentlich mehr Analysenbeispiele enthalten. Die hier angeführten Analysenbeispiele sind ganz willkürlich entnommen und nicht etwa besonders ausgewählt worden (M).

In den ersten beiden Fällen lag Cr(III), in den beiden letzten Beispielen Cr(VI) vor. Da die Bestimmung des Chroms immer in einem Bruchteile der Lösung erfolgte, so konnten die Angaben nur auf 3 Dezimalen genau gemacht werden. Man sieht auch hier aus den gut stimmenden Zahlen für  $TiO_2$ , daß dieses frei von Chrom erhalten wurde.

c) Mit Gerbsäure und Antipyrin aus  $n/1$ -schwefelsaurer Lösung.

Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Bestimmung des Titans dann, wenn nicht mehr als 0.1 g  $TiO_2$  vorliegt, und wenn man es nur allein, nicht aber die Begleitelemente Fe(III), Al und Cr bestimmen will; in diesem Falle wendet man lieber die unter a) oder b) genannten Methoden an.

#### Arbeitsvorschrift:

Die höchstens 0.1 g  $TiO_2$  als Sulfat und die Sulfate oder Chloride von Fe(III), Al und Cr(III) enthaltende Lösung wird mit so viel Ammoniak versetzt, daß die Flüssigkeit gerade danach riecht, die entstandene Trübung in 10  $cm^3$  konzentrierter  $H_2SO_4$  gelöst, dann 40  $cm^3$  10%ige Gerbsäurelösung zugesetzt und mit  $H_2O$  auf 400  $cm^3$  gebracht, wodurch eine Azidität von ungefähr  $n/1$  erzielt wird. Nun wird in der Kälte unter Umrühren so lange 20%ige Antipyrinlösung zugesetzt, bis sich ein orangeroter, grobflockiger Niederschlag, der alles Titan enthält, nach dem Aufhören mit dem Rühren abgesetzt hat, und bis nach weiterem Zusatz von etwas Antipyrin sich nur mehr ein weißer, käsig-er Niederschlag bildet. Ist dies der Fall, so wird die Flüssigkeit unter Umrühren zum Sieden gebracht, dann die Flamme entfernt, 40 g  $(NH_4)_2SO_4$  zugefügt und unter Köhlen des Inhaltes mit kaltem Wasser und häufigem Rühren das rasche Absitzen des Niederschlages erzielt. Man filtriert durch ein Papierfilter mit eingesetztem Platinkonus unter schwachem Saugen und wäscht mit einer Flüssigkeit aus, die auf 100  $cm^3$   $H_2O$ , 5 g  $H_2SO_4$  ( $D = 1.84$ ), 10 g  $(NH_4)_2SO_4$  und 1 g Antipyrin enthält. Das Filtrat wird auf Vollständigkeit der Fällung durch tropfenweisen Zusatz von Antipyrinlösung geprüft, wobei etwa noch ausfallendes Titan durch das Entstehen des orangefarbenen Niederschlages erkannt wird, dagegen bedeutet das Entstehen eines weißen Niederschlages nur die Fällung von restlicher Gerbsäure mit Antipyrin. Nun werden Filter und Niederschlag in einer gewogenen Platinschale vorgetrocknet, die Schale mit einer durchlochenden Glimmerplatte im Luftbade vorsichtig höher erhitzt, um das Überschäumen des Schaleninhaltes zu vermeiden und nach Beendigung der Dampfbildung über der freien Flamme eines Teclubrenners so lange auf Rotglut gehalten, bis die Kohle vollkommen verbrannt ist, worauf das  $TiO_2$  gewogen wird. Bei Gegenwart von Alkaliionen, die

vom Niederschlag stark adsorbiert werden, wird der Glührückstand mit salzsäurehaltigem, heißem  $H_2O$  ausgezogen, durch ein kleines Filter filtriert, dieses und der Niederschlag werden in der Schale abermals verascht und geglüht und die Wägung wieder vorgenommen. (Gewichtskonstanz!)

Angew.: $TiO_2$	0·1140	$Fe_2O_3$	0·0352	Gef.: $TiO_2$	0·1138
	0·0570		0·0587		0·0572
	0·0456		0·0880		0·0453
	0·1140	$Al_2O_3$	0·0305		0·1140
	0·0456		0·0610		0·0458
	0·0228		0·0915		0·0226
	0·1140	$Cr_2O_3$	0·0209		0·1140
	0·0114		0·4180		0·0115
	0·0228		0·4180		0·0225

## B. Die Trennung des Titans von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

### a) Durch Hydrolyse mit Chlorid-Bromat.

Auf diesem Wege lassen sich nur Nickel, Kobalt und Zink, nicht aber Mangan vom Titan trennen, da dieses immer zum Teil mit dem Titan ausfällt.

Es wird so vorgegangen, wie bei der Trennung des Titans von den Sesquioxiden auf diesem Wege oben besprochen wurde.

Das im Filtrate befindliche Nickel wird so bestimmt, daß man nach dem Ansäuern der Lösung und Verkochen des Broms mit Ammoniak neutralisiert, schwach mit Essigsäure ansäuert und das Nickel als Nickeldimethylglyoxim bestimmt.

Kobalt wird nach dem Vertreiben des Broms aus der ammoniakalischen Lösung mit  $H_2S$  als  $CoS$  gefällt, dieses in  $HNO_3$  gelöst, die Lösung mit  $H_2SO_4$  abgeraucht und die endgültige Bestimmung durch Elektroanalyse vorgenommen.

Zink wird im Filtrate als  $ZnNH_4PO_4$  gefällt und durch Glühen in  $Zn_3P_2O_7$  übergeführt.

Angew.: $TiO_2$	0·1823	Ni-Dim.	0·1659	Gef.: $TiO_2$	0·1825	Ni-Dim.	0·1665
	0·1823		0·0663		0·1826		0·0666
	0·0455	Co	0·0384		0·0456	Co	0·0384
	0·1823		0·0384		0·1820		0·0387
	0·0812	$Zn_3P_2O_7$	0·1058		0·0814	$Zn_3P_2O_7$	0·1060
	0·0406		0·0529		0·0404		0·0534

### b) Mit Sulfosalizylsäure.

Es wird so vorgegangen, wie bei der oben angeführten Trennung des Titans von den Sesquioxiden ausgeführt wurde.

Die im Filtrate befindlichen Monoxyde werden wie folgt bestimmt:

Mangan wird in ammoniakalischer Lösung mit Bromwasser oxydiert und das durch Glühen daraus erhaltene  $Mn_3O_4$

durch zweimaliges Abrauchen mit 2·5 Gewichtsteilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1 Gewichtsteil  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Tiegelluftbade in  $\text{MnSO}_4$  übergeführt.

Nickel wird in üblicher Weise mit Dimethylglyoxim bestimmt, wobei die Gegenwart von Sulfosalizylsäure nicht schadet.

Kobalt wird wie unter B, a) elektrolytisch abgeschieden.

Zink wird nach Zusatz von Natriumazetat durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und nach dem Glühen und Erkaltenlassen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom als  $\text{ZnS}$  gewonnen.

Angew.: $\text{TiO}_2$ 0·1823	Co 0·0096	Gef.: $\text{TiO}_2$ 0·1819	Co 0·0098
0·0456	0·0387	0·0454	0·0384
0·1823	Ni-Dim. 0·1659	0·1826	Ni-Dim. 0·1662
0·0456	0·6636	0·0455	0·6640

c) Mit Gerbsäure und Antipyrin in  $n/1$ -schwefelsaurer Lösung.

Hier gilt das unter A, c) Gesagte, das gleiche gilt von der Arbeitsvorschrift. Nur beim Mangan setzt man vor der Neutralisation und Fällung der Titan(IV)-Lösung schwefelige Säure zu, da dieses die Neigung besitzt, als  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit dem Titan-komplex auszufallen.

Angew.: $\text{TiO}_2$ 0·1140	Mn 0·0239	Gef.: $\text{TiO}_2$ 0·1143
0·0228	0·1004	0·0228
0·0023	0·1004	0·0023
0·1140	Zn 0·0690	0·1141
0·0456	0·0483	0·0457
0·0023	0·1379	0·0023
0·1140	Ni 0·0117	0·1137
0·0570	0·0464	0·0568
0·0023	0·1160	0·0022
0·1140	Co 0·0192	0·1137
0·0228	0·0960	0·0226
0·0023	0·0960	0·0025

**C. Die Trennung des Titans von den Erdalkalimetallen und vom Magnesium.**

Durch Hydrolyse des Titans mit Chlorid-Bromat.

Hier hat besonders die Trennung des Titans vom Kalzium größere Bedeutung, weil letzteres ein häufiger Begleiter von Titanmineralien und auch als selbständiger Bestandteil derselben auftritt, so im Titanit, Perowskit, Keilhaut usw. Die übliche Scheidung wird meist durch Fällung des  $\text{Ti(IV)}$ ions mit kohlenstoffreiem Ammoniak vorgenommen, jedoch schließt der so entstehende Niederschlag von  $\text{Ti(OH)}_4$  viel Kalzium ein, und es muß daher die Fällung wiederholt werden. Da wir wissen, daß durch das Chlorid-Bromatgemisch

dichtes  $\text{TiO}_2$ .aq erhalten wird, so eignet sich diese Methode weit besser für die Trennung vom Kalzium, und es genügt durchaus einmalige Fällung; nur dann, wenn gleichzeitig viel Alkaliion vorhanden ist, löst man den filtrierten und gewaschenen Niederschlag von  $\text{TiO}_2$ .aq in heißer, verdünnter HCl und führt die Fällung mit Ammoniak durch.

Es kann manchmal vorkommen, daß das hoch geglühte  $\text{TiO}_2$  nicht weiß, sondern braun gefärbt ist und daß das Ergebnis dann zu niedrig ausfällt. Dies rührt daher, daß ein Teil von  $\text{TiO}_2$  unter der Einwirkung des durch Dissoziation von Ammonsalzen entstehenden Stickstoffes in Titanitrid,  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ , übergeht. Diesem Fehler kann man durch Abrauchen des vorgetrockneten (nicht geglühten) Niederschlages mit einigen Tropfen salpetersäurehaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  begegnen.

#### Titan von Kalzium.

##### Arbeitsvorschrift:

Die mit HCl schwach angesäuerte Lösung beider Metalle wird mit 1 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und etwa 2.5 g  $\text{KBrO}_3$  versetzt und mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, wobei auf 100  $\text{cm}^3$  nicht mehr als 0.05 g Ca kommen sollen. Es wird im bedeckten Becherglas zum mäßigen Sieden erhitzt und 30 Minuten unter Ersatz des verdampfenden Wassers darin gehalten. Das  $\text{TiO}_2$ .aq wird heiß filtriert und mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Der geringe, am Becherglas haftende Belag von  $\text{TiO}_2$  wird in einigen Tropfen siedender konzentrierter HCl gelöst, die Lösung verdünnt und der Rest des Titans nach Fällung mit Ammoniak noch durch dasselbe Filter abfiltriert und gewaschen.

Das im Filtrate befindliche Kalzium wird mit Ammoniumoxalat gefällt und nach dem Abrauchen mit 2 Gewichtsteilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1 Gewichtsteil  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als  $\text{CaSO}_4$  gewogen.

#### Titan von Barium.

Bis jetzt wurde diese Trennung nach den Angaben von Hillebrand<sup>11</sup> ausgeführt, wobei das Mineral mit  $\text{H}_2\text{F}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen wurde. Wegen der späteren Fällung des Titans muß jedoch die  $\text{H}_2\text{F}_2$  vollständig entfernt werden, da dieses sonst nicht quantitativ ausfällt<sup>12</sup>. Die zurückbleibenden Sulfate werden mit 5%iger, kalter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen, dann wird zum Kochen erhitzt, vom Rückstand abfiltriert und dieser heiß gewaschen. Der Rückstand wird nun mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen, die Schmelze mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und filtriert, das gebildete  $\text{BaCO}_3$  in heißer, verdünnter HCl gelöst und das Barium mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt.

In etwas anderer Art geht T. M. Chatard<sup>13</sup> vor.

<sup>11</sup> W. F. Hillebrand, Z. anal. Chem. 40, 1901, S. 801. <sup>12</sup> W. Scott, Standard Methods of Chem. Analysis, 1917, New York, S. 893. <sup>13</sup> F. M. Chatard, Bull. U. S. Geol. Survey 78, 1892, S. 87.

Bei der Hydrolyse mit Chlorid-Bromat mußte die Arbeitsweise dahin abgeändert werden, daß der Zusatz von  $K_2SO_4$  unterbleibt. Trotzdem gelingt die quantitative Abscheidung des Titans.

Barium im Filtrate wird durch  $H_2SO_4$  gefällt.

#### Titan von Magnesium.

Es gilt die beim Kalzium angegebene Arbeitsvorschrift.

Die Bestimmung des Magnesiums im Filtrate erfolgt als  $Mg_2P_2O_7$ .

#### Analysenergebnisse:

Angew.:	TiO <sub>2</sub>	0·0812	CaSO <sub>4</sub>	0·4152	Gef.:	TiO <sub>2</sub>	0·0810	CaSO <sub>4</sub>	0·4150
		0·0406		0·8304			0·0408		0·8298
		0·0812	BaSO <sub>4</sub>	0·0992			0·0813	BaSO <sub>4</sub>	0·0990
		0·0406		0·3970			0·0408		0·3988
		0·0406	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0·0487			0·0407	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0·0482
		0·0812		0·1948			0·0815		0·1949

#### D. Die Trennung des Titans vom Beryllium.

- a) Durch Fällung des Titans mit Gerbsäure aus essigsaurer Lösung.

Diese Methode wurde bereits früher<sup>14</sup> beschrieben.

- b) Durch Hydrolyse des Titans mit Chlorid-Bromat.

Es wird so vorgegangen, wie bei der Trennung des Titans von den Sesquioxiden III, A, a) ausgeführt wurde.

Die Bestimmung des Berylliums im Filtrate erfolgt durch doppelte Fällung mit Ammoniak, weil sonst die Ergebnisse zufolge Adsorption von Alkaliion zu hoch ausfallen würden.

Angew.:	TiO <sub>2</sub>	0·0812	BeO	0·0127	Gef.:	TiO <sub>2</sub>	0·0813	BeO	0·0131
		0·0812		0·0506			0·0814		0·0507
		0·0406		0·0506			0·0407		0·0505

#### E. Die Trennung des Titans vom Uran.

- a) Durch Hydrolyse des Titans mit Chlorid-Bromat.

Diese Trennung wurde bereits früher angegeben<sup>15</sup>.

Die Bestimmung des Urans im bromfreien Filtrat erfolgt als  $(NH_4)_2U_2O_7$  mit Ammoniak, wobei durch Glühen  $U_3O_8$  erhalten wird.

<sup>14</sup> Moser und Singer, a. a. O. <sup>15</sup> Moser, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 91, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 91.

## b) Mit Sulfosalizylsäure.

Titan wird so wie bei seiner Trennung vom Chrom nach III, A, b) gefällt.

Das im Filtrate befindliche Uran kann nach Zerstörung der Sulfosalizylsäure (siehe oben) als  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  bestimmt werden, oder man fällt es mit 10%iger Tanninlösung aus neutraler Lösung bei Gegenwart von Ammoniumazetat und wägt nach dem Glühen als  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Angew.: $\text{TiO}_2$	0·0812	$\text{U}_3\text{O}_8$	0·0596	Gef.: $\text{TiO}_2$	0·0810	$\text{U}_3\text{O}_8$	0·059
	0·0203		0·0596		0·0205		0·059
	0·0406		0·2384		0·0405		0·237
	0·0203		0·2384		0·0204		0·238

Das Uran wurde immer in einem Bruchteil der Lösung mit Gerbsäure bestimmt.

c) Mit Gerbsäure aus essigsaurer Lösung<sup>16</sup>.

Da festgestellt wurde, daß die Titantannin-Adsorptionsverbindung auch in konzentrierter Essigsäure praktisch unlöslich ist, so kann die Fällung des Titans ohneweiters bei höherer  $[\text{H}^+]$  vorgenommen werden, und es genügt daher einmalige Fällung, um es vom Uran zu scheiden.

## Arbeitsvorschrift:

Die höchstens ganz schwach saure Lösung beider Metalle wird auf ein Volumen von 300—400  $\text{cm}^3$  gebracht, mit 30—40  $\text{cm}^3$  Eisessig angesäuert, 10 g Ammonazetat und 15—20 g Ammonnitrat zugefügt, zum Sieden erhitzt und mit dem 2—3fachen Überschuß an 10%iger Gerbsäurelösung (auf Ti berechnet) versetzt, wobei die braunrote Titanadsorptionsverbindung ausfällt. Es wird heiß filtriert, heiß gewaschen und  $\text{TiO}_2$  nach dem Glühen vor dem Gebläse gewogen.

Das Filtrat wird unter zweimaligem Zusatz von  $\text{HNO}_3$  bis zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser aufgenommen und das Uran mit Ammoniak gefällt.

Angew.: $\text{TiO}_2$	0·0175	U	0·0929	Gef.: $\text{TiO}_2$	0·0176	U	0·0932
	0·0437		0·0465		0·0440		0·0462
	0·0874		0·0465		0·0876		0·0467

## F. Die Trennung des Titans von der Kieselsäure.

In der XVII. Mitteilung wurde anlässlich der Trennung der Wolframsäure von der Kieselsäure gezeigt, daß hochdisperse Kieselsäure durch Tannin und Antipyrin nicht gefällt wird und man kann daher aus dem Gemisch der Alkalisalze beider Säuren die Wolframsäure durch Tannin abscheiden. Es ist wahrscheinlich, daß dabei die Kieselsäure mit der Gerbsäure eine lösliche

<sup>16</sup> Moser und W. Wagner, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Heteropolysäure oder sonst eine Komplexverbindung bildet, doch ist eine genaue Untersuchung dieser Verbindung wegen der unbekanntenen Konstitution des Tannins einstweilen ohne Aussicht auf Erfolg.

Beim Titan stellten wir ein ähnliches Verhalten fest, wodurch die Bestimmung dieses Metalles bei Gegenwart von Kieselsäure ohne jede Schwierigkeit möglich ist.

Es wird von der Lösung des Ti(IV)ions und von Natriumsilikat ausgegangen, und die Abscheidung des Titans aus  $n/1$ -schwefelsaurer Lösung mit Gerbsäure und Antipyrin nach der unter III, A, c) mitgeteilten Arbeitsvorschrift vorgenommen. Es genügt unter allen Umständen einmalige Fällung.

Die Bestimmung der im Filtrate befindlichen Kieselsäure ist nicht anzuraten, da die Zerstörung des Antipyrins große Schwierigkeiten verursacht und mit den üblichen Oxydationsmitteln nicht gelingt.

Angew.: TiO <sub>2</sub>	0·1140	SiO <sub>2</sub>	0·0025	Gef.: TiO <sub>2</sub>	0·1142
	0·1140		0·0252		0·1140
	0·0456		0·0504		0·0458
	0·0228		0·1262		0·0228
	0·0023		0·1262		0·0024
	0·0023		6·310		0·0021

### G. Die Trennung des Titans von der Phosphorsäure.

Die Trennung des Titans von der Phosphorsäure bereitet deshalb gewisse Schwierigkeiten, weil sich sehr leicht Titanphosphate verschiedener Zusammensetzung mit dem Titan gleichzeitig abscheiden. Daher findet man die Phosphorsäure bereits bei der Abscheidung der Kieselsäure, und nach dem Glühen liegt dann ein emailartiger Rückstand vor, der mit Soda aufgeschlossen werden muß. Wird er in Wasser aufgenommen, so gehen Phosphor- und Kieselsäure größtenteils in Lösung, während sich TiO<sub>2</sub>.aq zufolge hydrolytischer Spaltung von Natriummetatitanat abscheidet. Immerhin bleibt aber etwas Titan in Lösung, das neuerdings gefällt werden muß. Nachteilig dabei ist außerdem, daß die Titansäure immer Phosphation enthält, und es muß daher das Aufschließen, Lösen usw. mehrmals durchgeführt werden, was umständlich und zeitraubend ist.

Die Frage einer einwandfreien Trennung des Titans von der Phosphorsäure erscheint nun dadurch gelöst, daß man das Titan in normal-schwefelsaurer Lösung mit Tannin und Antipyrin niederschlägt, also bei einem  $p_H$  im stark sauren Gebiete, bei dem die Titanphosphate in Lösung bleiben. Die Trennung ist selbst bei großem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt, wie aus den Analysenwerten zu ersehen ist, mit einmaliger Fällung des Titans vollständig und daher rasch auszuführen.

Angew.: TiO <sub>2</sub>	0·0023	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0·1015	Gef.: TiO <sub>2</sub>	0·0022
	0·0228		0·1015		0·0228
	0·0456		0·0423		0·0454
	0·1140		0·0338		0·1143
	0·1140		0·0085		0·1138

Versuche, das Titan mit Hilfe der beschriebenen Reaktion vom Zirkonium, Thorium oder Wolfram zu trennen, gelangen trotz verschiedener Abänderungen der Versuchsbedingungen und Zusatz von Komplexbildnern, wie Weinsäure, Sulfosalizylsäure oder Oxalsäure, nicht, denn jene fielen immer mit dem Titan aus.

#### IV. Abschließende Bemerkungen.

Für die Trennung des Titans von den Sesquioxiden und den Monoxiden durch seine Hydrolyse mit Chlorid-Bromat oder mit Sulfosalizylsäure ist es gleichgültig, ob viel oder wenig Titan vorliegt, und die Bestimmung der im Filtrate befindlichen anderen Metalle macht keine Schwierigkeiten, denn sie ist nach den üblichen Methoden ausführbar; desgleichen ist die Chlorid-Bromat-Methode in einfacher Weise zur Bestimmung des Titans neben den Erdalkalimetallen und dem Beryllium anwendbar.

Dagegen bietet die Fällung des Titans aus *n,l*-schwefelsaurer Lösung mit Gerbsäure und Antipyrin dann besondere Vorteile, wenn man Titan neben den Sesqui- und Monoxiden, neben der Kiesel- und Phosphorsäure, allein bestimmen will, und zwar gelingt dies um so rascher, je weniger Titan vorhanden ist. Dadurch wird jene Lücke im Methodenschatze ausgefüllt, die zwischen der gravimetrischen und kolorimetrischen Titanbestimmung vorhanden ist, indem größere Titanmengen nur durch Gewichtsanalyse, und sehr kleine (0.0015 bis 0.02 *g* Ti je 100 *cm*<sup>3</sup>) nur kolorimetrisch bestimmt werden können. Nach der Gerbsäuremethode aber lassen sich am besten absolute Mengen von Titan-dioxyd zwischen 0.002 bis 0.05 *g*, oder auf Titan berechnet 0.0014 bis 0.03 *g* bestimmen, es hat jedoch keine Schwierigkeit, bis auf 0.08 *g* Ti zu gehen.

---