

Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure¹.

7. Die Bestimmung des Eisens und dessen Trennung vom Aluminium und Titan.

Von
W. Pilz.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 14. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Es wird die Fällung des Eisens mit Trithiokarbonat untersucht. Dabei werden bei Ferrolösungen bessere Resultate erzielt als bei Ferrilösungen, welche in einer Operation mit Trithiokarbonat reduziert und gefällt werden. Die Bestimmung der isolierten Sulfide erfolgt durch Titration mit Äthylen-diamintetraessigsäure.

Die Eisenfällung läßt sich mit Erfolg zur Trennung Fe-Al und Fe-Ti verwenden. Die Bestimmung des Al und Ti erfolgt im Filtrat der Fe-Abscheidung mit o-Oxychinolin.

Als Vorteil gegenüber bekannten Methoden ist die hohe Genauigkeit und die kurze Zeitdauer zu erwähnen. Arbeitsvorschriften und Beleganalysen werden mitgeteilt.

1. Allgemeines.

Praktische Bedeutung kommt der Eisenfällung hauptsächlich im Hinblick auf die Trennung des Eisens vom Aluminium und Titan zu. Besonders zur Trennung Fe-Ti ist die Abscheidung des Fe als Sulfid die beste und seit langer Zeit gebräuchliche Arbeitsweise.

Als Fällungsmittel verwendet man im allgemeinen Ammoniumsulfid oder H_2S zusammen mit NH_3 . Weinsäure, Citronensäure², Sulfosalicyl-

¹ E. Gagliardi und W. Pilz, Mh. Chem. **83**, 54 (1952). — W. Pilz, ibid. **83**, 471 (1952). — E. Gagliardi und W. Pilz, Z. analyt. Chem. **136**, 103, 344 (1952). — A. Musil und W. Pilz, Z. analyt. Chem., im Druck. — W. Pilz, Mh. Chem. **83**, 1291 (1952).

² N. L. Gahez, Philippine Agriculturist **26**, 844 (1938); durch Chem. Zbl. **1939**, 128.

säure³ und bicarbonathaltige Oxalsäure⁴ hindern die vollständige Abscheidung nicht. Die Sulfidbildung in Tartratlösung wurde auch zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Eisenmengen verwendet⁵.

Aus einer Ferrisalzlösung scheidet sich je nach den gewählten Bedingungen FeS oder Fe₂S₃ ab. Je niedriger der pH-Wert liegt, desto mehr fällt Ferriverbindung⁶ aus. Im Hinblick auf Trennungen, besonders im Falle Fe-Ti, hat sich das Arbeiten mit FeS als besser erwiesen, da Fe₂S₃ eine Mitfällung von Ti begünstigt⁷.

2. Die Fällung des Eisens mit T. T.

Die Fällung ist sowohl aus Ferri- als auch aus Ferrosalzlösungen mit T. T.-Na möglich, wobei sich aber bei der Abscheidung von Fe₂S₃ aus reinen Ferrisalzlösungen Schwierigkeiten ergeben. Ein bei Zimmertemperatur gefälltes Fe₂S₃ neigt zur Peptisation. Es bleibt eine geringe Menge Sulfid in Lösung, die sich dunkelgrün bis schwarz färbt.

Hierbei wurde folgendermaßen vorgegangen: Eine 65,5 mg Fe entsprechende Lösungsmenge wurde mit Wasser auf 100 ml verdünnt, mit NH₃ bis zur Opaleszenz neutralisiert und dann mit 1 bis 2 Tropfen verd. HCl versetzt, daß eine klare Lösung resultierte. Hierzu wurden wechselnde Mengen T. T.-Na gefügt, 5 Min. in der Kälte gerührt und der Niederschlag auf Weißband filtriert. Gewaschen wurde mit 50 ml kaltem Wasser. Das Filtrat war in allen Fällen dunkel gefärbt. Die Eisenbestimmung im Filtrat erfolgte durch Lösen des kolloidalen Sulfids in Salzsäure (Zusatz von 20 ml 1 n HCl) und Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure (siehe unten). Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Fällung von Fe₂S₃ aus reinen Ferrisalzlösungen.

mg Fe gegeben.	ml T. T. Na ⁸	Filtrat (Farbe)	Washwasser (Farbe)	% Fe im Filtrat
65,5	10	hellgrün	farblos	0,52
65,5	20	dunkelgrün	hellgrün	1,07
65,5	30	schwarz	„	1,65
65,5	40	„	„	2,20
65,5	50	„	dunkelgrün	2,95

³ L. Moser und E. Irany, Mh. Chem. **43**, 679 (1922).

⁴ E. H. Swift, R. C. Barton und H. S. Backus, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4161 (1932).

⁵ H. Günsberg, Angew. Chem. **51**, 663 (1938).

⁶ H. N. Stockes, J. Amer. Chem. Soc. **29**, 304 (1907).

⁷ W. F. Hillebrand und E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 60. London, 1929.

⁸ T. T.-Na der KZ = 0,1/65 p. A. Herstellung siehe W. Pilz, Mh. Chem. **93**, 1291 (1952).

Es stellte sich heraus, daß die Menge des in Lösung bleibenden Eisens mit der Menge des verwendeten Fällungsmittels wächst. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei Verwendung von Thioacetamid auf⁹.

Die Fällung wird quantitativ, wenn die Reaktionslösung mindestens 0,75 n an Ammonsalz ist und man vor der Filtration 2 bis 3 Min. kocht. Als Waschwasser verwendet man eine 0,5 n Lösung von NH_4Cl . Das anfallende Fe_2S_3 ist unter diesen Bedingungen feinkörnig und leicht filtrier- und auswaschbar. Auch ein 20facher Überschuß an Fällungsmittel schadet hierbei nicht. Die Vollständigkeit der Ausfällung wird durch eine leichte Gelbfärbung des Filtrats (vom Überschuß an T. T.-Na stammend) kontrolliert.

Bei der Fällung des Eisens aus Ferrosalzlösungen treten keine Schwierigkeiten auf. Es scheidet sich sofort körniges FeS ab, das auf Papier leicht filtrier- und auswaschbar ist. Man neutralisiert die Probe wie oben angegeben und fällt mit einem geringen Überschuß T. T.-Na in der Wärme.

Zur Bestimmung des isolierten Sulfids wird weiter, wie in der Arbeitsvorschrift auf S. 474 angegeben, verfahren.

Besonders im Hinblick auf Trennungen erschien es von Interesse, eine Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} in einem Gang mit der Fällung von FeS zu erreichen; dies um so mehr, als man zumeist Lösungen vorliegen hat, die beide Wertigkeitsstufen des Eisens enthalten.

Es zeigte sich, daß die Salze der T. T. in schwach saurer Lösung auf Fe stark reduzierend wirken. In manchen Fällen tritt hierbei Schwefelabscheidung und schwacher Geruch nach H_2S auf. Der Schwefel wird aber vom anschließend zu fällenden FeS aufgenommen, so daß keinerlei Schwierigkeiten beim Filtrieren und Auswaschen auftreten.

Die Anwesenheit von Filterbrei in der Reaktionslösung hat sich als besonders günstig auf die Filtrationsgeschwindigkeit erwiesen. Es können dann ohne weiteres grobe qualitative Filter verwendet werden.

Es hat sich bei den zur Erprobung der Methode in großer Zahl durchgeführten praktischen Analysen (besonders Gesteinsanalysen) als gut erwiesen, bei der Fe-Fällung immer die Reduktion vorzuschalten, da in den meisten Fällen beide Wertigkeitsstufen des Eisens vorliegen, auch dann, wenn man sie nach dem Verlauf der Analyse nicht erwartet.

Die Anwesenheit von Weinsäure oder Citronensäure übt keinen Einfluß auf die Abscheidung von FeS bzw. Fe_2S_3 mit T. T. aus.

⁹ Nach einer mündlichen Mitteilung von H. Flaschka, Graz.

3. Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Eisens mit T. T. (Für Fe-Mengen von 10 bis 200 mg.)

Die zu analysierende Probelösung wird mit 5 ml zirka 6 n HCl versetzt und auf 100 ml verdünnt. Nach Zusatz von 10 ml Filterbrei und 10 ml T. T.-Na erwärmt man bis zum beginnenden Sieden. Hierbei wird die Lösung farblos und gelegentlich von ausgeschiedenem Schwefel getrübt. Man entfernt vom Brenner, fügt einige Tropfen Methylrot zu und versetzt mit konz. Ammoniak bis zur Gelbfärbung. Meist tritt schon am Neutralpunkt eine schwarze Fällung auf (von dem zur Reduktion nicht verbrauchten Überschuß T. T.-Na). Nach Zusatz von weiteren 5 ml konz. Ammoniak fällt man je nach Fe-Menge mit 10 bis 20 ml T. T.-Na, kocht 1 bis 2 Min. und kann sofort auf ein qualitatives Filter filtrieren. Gewaschen wird mit reinem heißem Wasser.

Zur Bestimmung wird das FeS mit zirka 1 n heißer HCl vom Filter gelöst, die entstandene Lösung unter Zusatz von 2 bis 3 ml konz. HNO₃ einige Min. kräftig gekocht (Siedesteine!), mit heißem Wasser auf ein möglichst großes Volumen (mindestens 400 ml) verdünnt und eine Spatelspitze Indikator (siehe S. 477) zugesetzt. Nun fügt man solange tropfenweise Ammoniak zu, bis die Lösung tief violettrot gefärbt ist.

(Auf weiteren Zusatz von NH₃ fällt Fe(OH)₃ unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung. Sollte man zuviel NH₃ verwendet haben, kann man den Fehler mit einigen Tropfen verd. HCl korrigieren.) Es wird sofort, wie bei *Flaschka*¹⁰ angegeben, mit Äthylendiamintetraessigsäure auf farblos (bei größeren Fe-Konzentrationen auf hellgelb) titriert.

Tabelle 2. Beleganalysen:
Bestimmung von Fe mit T. T.

Fe gegeb. mg	Fe gef. mg	Fehler	
		mg	%
35,5	35,6	+ 0,1	+ 0,25
85,7	85,9	+ 0,2	+ 0,22
110,3	110,5	+ 0,2	+ 0,17
163,5	163,4	- 0,1	- 0,07
198,0	197,6	- 0,4	- 0,23
232,3	232,8	+ 0,5	+ 0,21

Die nach dieser Vorschrift analysierten Proben zeigten gute Resultate. Die Abweichungen betragen höchstens $\pm 0,3\%$ bei Fe-Mengen von 10 bis 200 mg (vgl. Tabelle 2). Zeitbedarf pro Bestimmung: zirka 15 Min.

4. Trennung des Eisens vom Aluminium und Titan mit T. T.

Diese Trennungen sind mit T. T. in kurzer Zeit mit hoher Genauigkeit ausführbar. Al und Ti werden hierbei ähnlich wie bei der Verwendung von Schwefelammon durch Weinsäure in Lösung gehalten. Im Hinblick auf die darauffolgende Abscheidung von Al und Ti, wozu man sich am besten des o-Oxychinolins als Fällungsmittel bedient, ist im vorliegenden

¹⁰ H. Flaschka, Mikrochem. 39, 38 (1952).

Falle die Verwendung des Ammoniumsalzes der Trithiokohlensäure von Vorteil.

¶ In den tartrathaltigen Filtraten der FeS-Fällung wird nämlich das Al bzw. das Ti nach Zusatz einer Pufferlösung direkt mit o-Oxychinolin abgeschieden. Ist das Filtrat aber (vom Überschuß an T. T.-Na) natronalkalisch, unterbleibt die Fällung des Ti ganz, während die des Al unvollständig verläuft¹¹. Eine vorhergehende Neutralisation mit Säuren erscheint ungeeignet, da hierbei in einigen Fällen Überwerte in den Auswaagen der Metalloxinate gefunden wurden, die wahrscheinlich vom mitgefällten Schwefel herrühren.

Liegt im Filtrat aber ein Überschuß an T. T.-NH₄ vor, kann ohne Neutralisation sowohl das Al als auch das Ti nach Zusatz einer Pufferlösung (NH₄Cl + CH₃COONH₄) mit Oxin gefällt werden, wobei vorzügliche Werte resultieren. Auch ein Überschuß von zirka 30 ml T. T.-NH₄ ist bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift ohne Einfluß auf die Bestimmung von Al und Ti mit o-Oxychinolin.

Sind Ti und Al gleichzeitig anwesend, kann man sich ebenfalls mit Vorteil des Oxins bedienen¹¹. In diesem Falle muß aber der Überschuß an T. T.-NH₄ vorher zerstört werden. Dazu säuert man das Filtrat mit verd. Salzsäure an, fügt etwas Filterschleim zu und filtriert nach 3 bis 4 Min. Kochens.

5. Arbeitsvorschrift zur Trennung des Eisens vom Aluminium und Titan.

(Für Metallmengen von 10 bis 200 mg.)

Die zu analysierende Probelösung wird auf 80 bis 100 ml verdünnt und bis zum Auftreten einer Opaleszenz in der Kälte tropfenweise mit verd. Ammoniak versetzt. Mit einigen Tropfen verd. HCl wird eine klare Lösung hergestellt. Nun fügt man 10 ml Weinsäure, 10 ml Filterbrei, 5 ml zirka 6 n HCl und 5 bis 10 ml T. T.-NH₄¹² zu. Man erwärmt bis zum beginnenden Sieden, neutralisiert mit NH₃ und fügt noch 3 bis 5 ml Überschuß zu. Nach Zugabe von 10 bis 20 ml T. T.-NH₄ und 3 bis 5 Min. langem Kochen kann sofort filtriert werden. Ausgewaschen wird mit 150 bis 200 ml heißem Wasser, dem 10 ml Weinsäure und 10 ml konz. Ammoniak je Liter zugesetzt wurden. Die Bestimmung erfolgt wie sub 3 angegeben.

Ist Titan *oder* Aluminium anwesend, wird das Filtrat auf 400 bis 500 ml verdünnt, mit 20 ml Pufferlösung versetzt und mit 5%iger

¹¹ Vgl. R. Berg, Das Oxychinolin „Oxin“, S. 56, 58 und 44. Königsberg, 1935.

¹² T. T.-NH₄ der KZ = 0,1/60 p. A. Herstellung siehe Abschnitt 6, S. 477.

alkohol. Oxinlösung bei 80° *tropfenweise* unter *kräftigem Rühren* gefällt¹³. Bei Anwesenheit von Ti läßt man noch 10 bis 15 Min. auf dem Wasserbad stehen. Es kann sofort auf Glasfiltertiegel G 3 filtriert werden. Gewaschen wird mit wenig heißem Wasser. Die Niederschläge werden bei 110° (Ti) bzw. 130° (Al) getrocknet und ausgewogen.

Sind Aluminium und Titan nebeneinander vorhanden, versetzt man Filtrat samt Waschwasser mit Filterbrei (10 ml) und 10 ml konz. HCl, kocht 5 Min. und filtriert heiß auf ein qualitatives Filter. Gewaschen wird mit 100 ml heißem Wasser, dem 10 ml konz. HCl pro Liter zugefügt wurden. Die Trennung Al-Ti kann dann genau, wie bei *Berg*¹¹ angegeben, ausgeführt werden.

Die nach dieser Vorschrift analysierten Proben zeigten gute Resultate. Die Abweichungen betragen etwa 0,3% bei Metallmengen von 10 bis 200 mg (Tabelle 3). Der Zeitbedarf, abzüglich der Trockenzeit, beträgt 30 bis 35 Min.

Tabelle 3. Beleganalysen: Trennung des Eisens vom Aluminium mit T. T.¹⁴.

Fe gegeb. mg	Fe gef. mg	Differenz		Al gegeb. mg	Al gef. mg	Differenz	
		mg	%			mg	%
49,8	50,0	+ 0,1	+ 0,20	99,8	100,0	+ 0,2	+ 0,20
74,8	74,9	+ 0,1	+ 0,13	25,0	25,0	0,0	0,00
149,6	149,4	— 0,2	— 0,13	124,7	124,5	— 0,2	— 0,16
220,4	220,6	+ 0,2	+ 0,09	50,4	50,3	— 0,1	— 0,20
183,9	183,8	— 0,1	— 0,05	195,7	195,9	+ 0,2	+ 0,10

6. Bereitung der Lösungen.

1. *Ferrisalz*lösung. $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ wurde in Wofatitwasser gelöst. Titerstellung: maßanalytisch mit Äthylendiamintetraessigsäure; gravimetrisch als Fe_2O_3 . 10 ml = 65,5 mg Fe.

2. *Ferrosalz*lösung. $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde in Wofatitwasser gelöst. Titerstellung: wie sub 1. 10 ml = 59,2 mg Fe.

3. *Titan*lösung. Metall. Titan (Merck) wurde in HCl gelöst und mit Wofatitwasser auf bekanntes Volumen gebracht. Titerstellung: gravimetrisch als TiO_2 und Oxinverbindung. 10 ml = 35,0 mg Ti.

4. *Aluminium*lösung. Metall. Aluminium (spektralrein) wurde in HCl gelöst und mit Wofatitwasser auf bekanntes Volumen gebracht. Titerstellung: gravimetrisch als Al_2O_3 und als Oxinverbindung. 10 ml = 50,4 mg Al.

5. *T. T.*-Na. Herstellung vgl. Anm. 8.

¹³ Es muß solange kräftig gerührt werden, bis die überstehende Lösung vollkommen klar und deutlich gelb gefärbt ist, was nach 2 bis 3 Min. der Fall ist. Ansonsten hat man mit Verlusten an Al zu rechnen. Die Temperatur soll hierbei nicht unter 70° sinken!

¹⁴ Die Resultate der Trennungen Fe-Al und Fe-Ti sind gleichwertig, so daß auf die Wiedergabe getrennter Beleganalysen verzichtet werden kann.

6. *T. T.-NH₄*. Am sichersten gelangt man zu einem allen Anforderungen an Reinheit gerecht werdenden Produkt, wenn man NH₃-Gas in Wofatitwasser einleitet (Volumszunahme!), da der käufliche Ammoniak immer etwas Kupfer, mitunter auch etwas Platin enthält. Man stellt am besten 5 l einer solchen reinen Lösung her, die man in gut ausgedämpften Flaschen aufbewahrt. Man reicht mit dieser Menge lange aus.

Zur Darstellung von T. T.-NH₄ verdünnt man den so gewonnenen Ammoniak mit Wofatitwasser, bis eine zirka 0,1 n Lösung entsteht, fügt CS₂ zu und verfährt weiter, wie angegeben. Auch die Prüfung auf Reinheit erfolgt in derselben Weise⁸.

Zu der hier beschriebenen Trennung ist diese extreme Reinheit nicht Bedingung, da beim pH der Eisentitration keine fremden Kationen mitbestimmt werden. Auch ist ein Einfluß auf den Indikator nicht zu befürchten. Bei allen anderen, später zu beschreibenden Operationen ist diese Reinheit jedoch unbedingt erforderlich.

7. *Indikator*. 5-Sulfosalicylsäure (Merck) wird in Pulverform verwendet. Als Ersatz kann mit gleichem Erfolg auch Ammoniumrhodanid verwendet werden. Jedoch ist die Einstellung des zur Titration günstigen pH bei Anwesenheit von Sulfosalicylsäure leichter zu bewerkstelligen.

8. *Weinsäure*. 20%ige Lösung. 200 g Weinsäure werden in 500 bis 600 ml heißem Wofatitwasser gelöst und nach der Filtration (Faltenfilter) auf 1000 ml aufgefüllt.

9. *Pufferlösung*. 25 g Ammoniumchlorid p. A. und 170 g Ammoniumacetat krist. werden in Wofatitwasser zu 1000 ml gelöst.

10. *Filterbrei*. 3 Blatt Filter von Schleicher und Schüll Nr. 589 werden zerkleinert und in einem 1000-ml-*Erlenmeyer*-Kolben mit zirka 200 ml Wofatitwasser 15 bis 20 Min. kräftig geschüttelt. Dann verdünnt man mit weiteren 500 ml Wasser. Vor der Verwendung wird kurz durchgeschüttelt.